



MSc

2.^o
CICLO

FCUP
2019



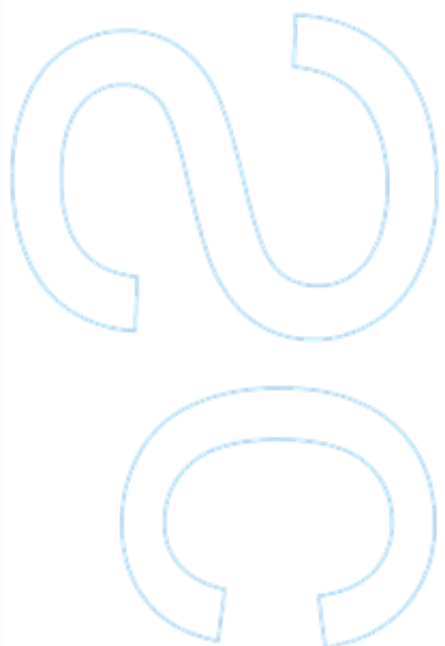
Contribuição para o Estudo Químico-Físico
de Líquidos Iónicos

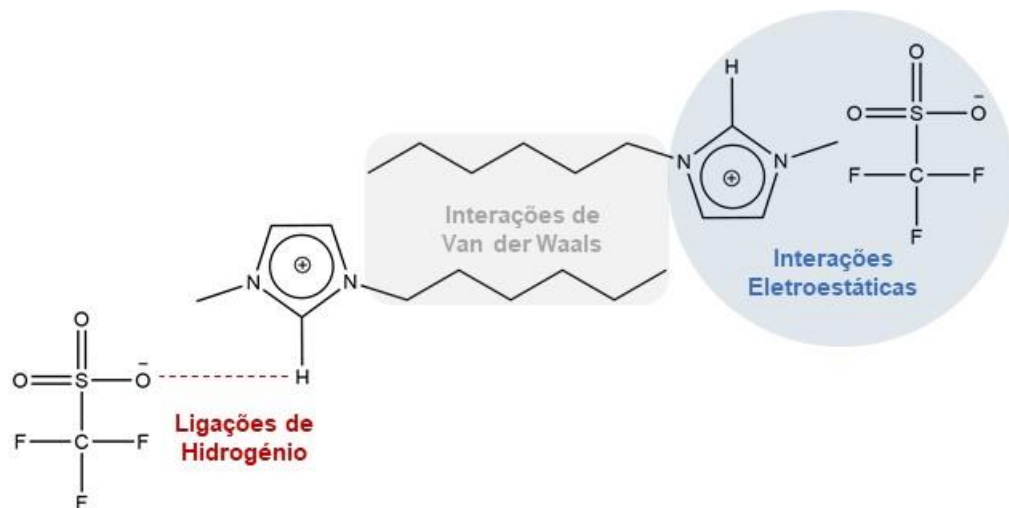
Carlos Filipe Pesqueira Miranda



Contribuição para o Estudo Químico- Físico de Líquidos Iónicos

Carlos Filipe Pesqueira Miranda
Dissertação de Mestrado apresentada à
Faculdade de Ciências da Universidade do Porto em
Química
2019





Contribuição para o Estudo Químico-Físico de Líquidos Iônicos

Carlos Filipe Pesqueira Miranda

Mestrado em Química

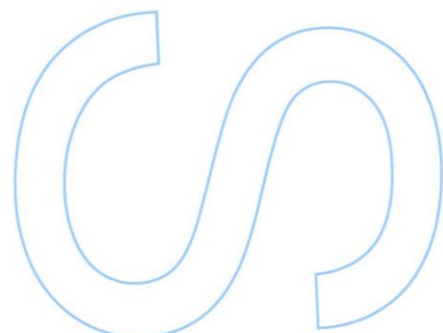
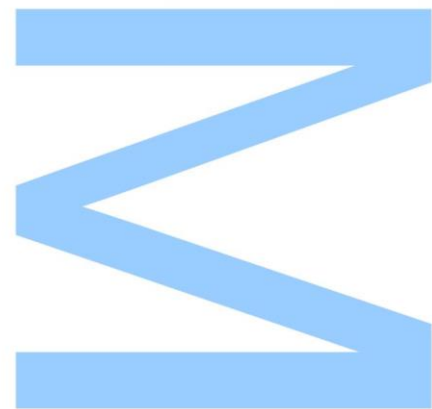
Departamento de Química e Bioquímica

2019

Orientador

Luís Manuel das Neves Belchior Faia dos Santos

Professor Associado

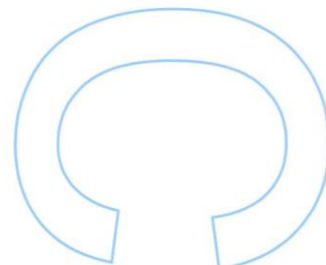
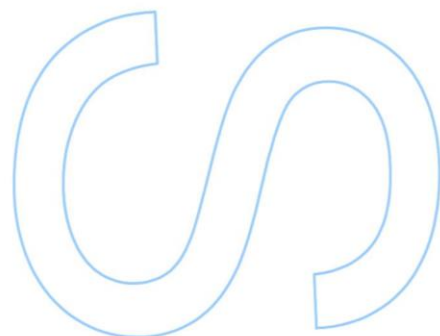
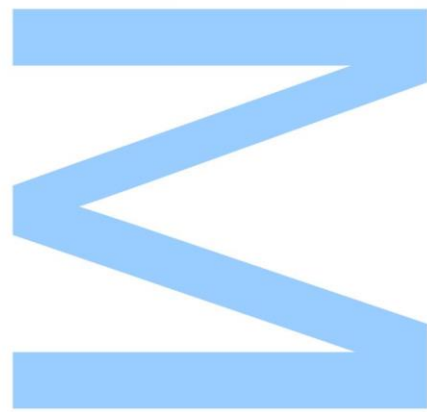




Todas as correções determinadas pelo júri, e só essas, foram efetuadas.

O Presidente do Júri,

Porto, ____/____/____



Agradecimentos

Gostaria de agradecer às pessoas que me apoiaram no meu percurso académico durante estes últimos anos e que possibilitaram a elaboração desta dissertação.

Ao meu orientador, Professor Luís Belchior Santos, agradeço pelo apoio e orientação dados ao longo deste último ano. Agradeço ainda pelas discussões científicas que proporcionou e que muito contribuíram para o meu desenvolvimento pessoal e profissional durante esta etapa.

Aos meus colegas de grupo, Ana Lobo Ferreira, Carlos Lima, José Costa e Inês Vaz, agradeço pela amizade, ajuda, disponibilidade e boa disposição. Agradeço também pelos conhecimentos que me transmitiram durante este último ano.

Aos meus amigos da Faculdade de Ciências da Universidade do Porto gostaria de agradecer pelo apoio e companheirismo ao longo deste percurso.

Aos meus restantes amigos agradeço pelo apoio e pelos momentos de descontração que me proporcionaram.

Por fim agradeço à minha família, nomeadamente à minha mãe Aurora, pelo amor, apoio incondicional, confiança, compreensão e paciência.

Resumo

Com o objetivo de melhorar os recursos experimentais disponíveis, foi feito um estudo de otimização da metodologia de funcionamento de um novo sistema de efusão de Knudsen combinado com uma microbalança de quartzo (KEQCM III). Fez-se a avaliação da precisão e exatidão para a medição de pressões de vapor de compostos orgânicos pouco voláteis. Adicionalmente, foi avaliada a sua aplicabilidade para o estudo de volatilidade de líquidos iónicos (LIs). Neste trabalho estudou-se o efeito da metilação na posição C2 do anel de imidazólio nas propriedades químico-físicas de líquidos iónicos baseados no anião trifluorometanosulfonato. O equilíbrio sólido líquido (SLE) e a estabilidade térmica dos líquidos iónicos (trifluorometanosulfonato de 1-etil-2,3-dimetilimidazólio, [$^1\text{C}_2^2\text{C}_1^3\text{C}_1\text{im}$][OTf] e trifluorometanosulfonato de 1-butil-2,3-dimetilimidazólio, [$^1\text{C}_1^2\text{C}_1^3\text{C}_1\text{im}$][OTf]) foram respetivamente estudados por calorimetria diferencial de varrimento, DSC, e análise por termogravimetria, TGA. As capacidades caloríficas isobáricas a 298,15 K destes dois líquidos iónicos, foram medidas utilizando um calorímetro de *drop* de alta precisão. As pressões de vapor em função da temperatura foram medidas pela metodologia de efusão de Knudsen combinada com uma microbalança de cristal de quartzo e as propriedades termodinâmicas de vaporização foram determinadas a partir do ajuste dos resultados experimentais à equação de Clausius-Clapeyron. O efeito da metilação em C2 foi avaliado e analisado com base na comparação das propriedades químico-físicas dos LIs estudados com os seus análogos não metilados. Os resultados experimentais evidenciam o impacto da interação entre o anião [OTf]⁻ e o hidrogénio acídico da posição 2 do anel catiónico nas propriedades químico-físicas. De forma a contribuir para compreensão das misturas binárias compostas por LIs, neste trabalho foi estudado o efeito da alteração do anião e comprimento da cadeia alquílica do catião nas propriedades térmicas e comportamento fásico de quatro sistemas binários de líquidos iónicos. O estudo de SLE foi efetuado pela análise de DSC de amostras com diferentes composições de mistura binária. Adicionalmente, as capacidades caloríficas e capacidade calorífica de excesso foram determinadas para as misturas com composição de 1:1. Os resultados experimentais indicam que a diferenciação do tamanho da cadeia alquílica apresenta um impacto mais significativo no efeito da mistura do que a alteração do anião. Contudo é observado que diferenças de forma e dimensão dos aniões podem também conduzir a desvios ao comportamento ideal de mistura.

Abstract

In order to improve the available experimental resources, an optimization study of the operation methodology of a new Knudsen effusion apparatus combined with a quartz crystal microbalance “KEQCM III” was conducted. The evaluation of the system’s precision and accuracy for vapor pressure measurements of low-volatility organic compounds was done. Additionally, its applicability to volatility studies of ionic liquids was evaluated. This work presents the study of the methylation effect at the C2 position of the imidazolium ring on the physicochemical properties of trifluoromethanesulfonate ionic liquids. The solid-liquid equilibrium (SLE) and thermal stability of the ionic liquids 1-ethyl-2,3-dimethylimidazolium trifluoromethanesulfonate, $[^1\text{C}_2^2\text{C}_1^3\text{C}_1\text{im}][\text{OTf}]$ and 1-butyl-2,3-dimethylimidazolium trifluoromethanesulfonate, $[^1\text{C}_4^2\text{C}_1^3\text{C}_1\text{im}][\text{OTf}]$ was evaluated by differential scanning calorimetry “DSC” and thermogravimetric analysis “TGA” respectively. High precision, isobaric heat capacities at 298,15 K, of these two ionic liquids were measured using a *drop* calorimeter. The temperature dependence of the vapor pressure was measured by a Knudsen effusion method combined with a quartz crystal microbalance. The enthalpies and entropies of vaporization were derived from fitting of the experimental vapor pressure data to the integrated form of the Clausius-Clapeyron equation. The effect of C2 methylation was evaluated and analyzed by comparison with the physicochemical properties of the non-methylated analogues. The experimental results indicate the impact of the interaction between the $[\text{OTf}]^-$ anion and the acidic hydrogen at C2 position of the cationic ring on the physicochemical properties. In order to contribute to the understanding of binary ionic liquids mixtures, in this work it was studied the effect of anion alteration and the length of the cation’s alkyl chain on the thermal properties and phase behavior of four binary ionic liquid systems. The SLE study was done based on the “DSC” analysis of samples with different compositions of binary mixture. Additionally, the heat capacities and excess heat capacities were measured for the equimolar mixtures. The experimental results suggest that the differentiation of the alkyl chain size has a greater impact on the mixture properties than the nature of the anion. However, it was observed that differences concerning the shape and size of the anions can lead to small deviations to the ideal mixing behavior.

Palavras-chave: líquidos iônicos, sistemas binários, metilação, imidazólio, equilíbrio sólido-líquido, pressão de vapor, capacidade calorífica, diagramas de fase, calorimetria, Knudsen, $[\text{OTf}]^-$, trifluorometanosulfonato, TGA, SLE, DSC, DropCp.

Índice

Agradecimentos	IV
Resumo	VI
Abstract	VIII
Índice	XII
Índice de Tabelas	XVI
Índice de Figuras	XX
Lista de Abreviaturas e Símbolos	XXVIII
Capítulo 1 - Introdução	1
1.1. Objetivo e Motivação do Trabalho	3
1.2. Líquidos Iônicos, uma Visão Geral	4
1.2.1. Evolução dos Líquidos Iônicos	4
1.2.2. Composição de líquidos iônicos.....	6
1.2.3. Estruturação e Organização de Líquidos Iônicos.....	8
1.2.4. Características e Aplicações de Líquidos Iônicos	12
1.3. Determinação de Propriedades Químico-Físicas de Líquidos Iônicos.....	14
1.3.1. Pressões de Vapor	15
1.3.2. Capacidades Caloríficas de Líquidos Iônicos.....	19
1.3.3. Estabilidade Térmica	22
1.3.4. Comportamento Térmico	23
1.4. Metilação na Posição C2 do Anel de Imidazólio	26
1.4.1. Estrutura Eletrônica do Anel de Imidazólio	27
1.4.2. Efeito da Metilação na Posição C2 do Anel de Imidazólio nas Propriedades Químico-Físicas de LIs	28
1.5. Misturas Binárias de Líquidos Iônicos.....	31
1.5.1. Nomenclatura e Classificação de Misturas Binárias de Líquidos Iônicos.....	32
1.5.2. Propriedades de Excesso	33
1.5.3. Estruturação de Misturas de Líquidos Iônicos.....	34
1.5.4. Comportamento Térmico de Misturas de Líquidos Iônicos.....	38
Referências Bibliográficas	40
Capítulo 2 – Estratégia e Metodologias	53
2.1. Medição de Pressões de Vapor	55
2.1.1 Equação de Clausius-Clapeyron.....	55

2.1.2.	Propriedades Termodinâmicas de Vaporização e Sublimação	58
2.1.3.	Metodologia de um Sistema de Efusão de Knudsen Acoplado a uma Microbalança de Cristal de Quartzo	61
2.1.4.	Sistemas de KEQCM.....	66
2.2.	Determinação de Capacidades Caloríficas	66
2.2.1.	Calorimetria de <i>Drop</i> de Alta Precisão	67
2.3.	Estudo do Comportamento Térmico	76
2.3.1.	Equilíbrio Sólido-Líquido (Transições de Fase).....	76
2.3.2.	Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC).....	79
2.3.2.1.	“DSC” de Fluxo de Calor	79
2.3.3.	Procedimento Experimental para Análise de Comportamento Térmico de Líquidos Iónicos.....	80
2.2.1.	Análise e Quantificação de Resultados.....	82
2.3.	Estabilidade Térmica	85
2.3.1.	Análise Termogravimétrica “TGA”	85
2.3.2.	Experiência de TGA – Condições Experimentais.....	86
2.4.	Materiais Utilizados – Descrição, Preparação e Tratamento.....	87
2.4.1.	Descrição dos Líquidos Iónicos Estudados.....	87
2.4.2.	Preparação de Misturas.....	90
2.4.3.	Secagem de Líquidos Iónicos	90
2.4.4.	Outros Materiais	91
	Referências Bibliográficas	92

Capítulo 3 - Otimização e Avaliação do Funcionamento de um Novo Sistema de Efusão de Knudsen Combinado com uma Microbalança de Cristal de Quartzo (KEQCM III).....	97	
3.1.	Contextualização	99
3.2.	Sistema KEQCM III.....	100
3.2.1.	Linha de Vácuo e Sistema de Bombeamento	101
3.2.2.	Câmara de Vácuo e Forno.....	101
3.2.3.	Célula de Efusão de Knudsen	102
3.2.4.	Microbalança de Cristal de Quartzo.....	104
3.2.5.	Medição e Controlo de Temperatura	105
3.2.6.	Aquisição de dados	106
3.2.7.	Procedimento Experimental.....	107
3.2.8.	Metodologias Experimentais	108
3.3.	Purificação de 1,3,5-trifenilbenzeno	109
3.4.	Medição de Pressão de Vapor de 1,3,5-trifenilbenzeno	110

3.4.1.	Metodologia de Efusão Isotérmica.....	110
3.4.2.	Metodologia de Passos de Temperaturas.....	113
3.5.	Propriedades Termodinâmicas de Sublimação de 1,3,5-trifenilbenzeno....	117
3.6.	Comparação com Resultados da Literatura.....	119
3.7.	Aplicabilidade do Sistema KEQCM III para a Medição de Pressões de Vapor de Líquidos Iônicos	122
	Referências Bibliográficas.....	125

Capítulo 4 - Estudo do Efeito da Metilação na Posição C2 do Anel de Imidazólio em Líquidos Iônicos Baseados no Anião Trifluorometanosulfonato..... 127

4.1.	Contextualização	129
4.2.	Estudo do Equilíbrio Sólido-Líquido (SLE).....	130
4.2.1.	Termogramas	130
4.1.1.	Propriedades Termodinâmicas de Equilíbrio Sólido-Líquido.....	133
4.3.	Estudo da Estabilidade Térmica	140
4.4.	Medição de Capacidades Caloríficas Isobáricas.....	142
4.4.1.	Resultados Experimentais	142
4.5.	Pressões de Vapor	148
4.5.1.	Resultados Experimentais – Tratamento e análise	148
4.5.2.	Propriedades Termodinâmicas de Vaporização.....	154
4.6.	Racionalização da Natureza do Efeito da Metilação na Posição C2 do Anel de Imidazólio.....	163
	Referências Bibliográficas	166

Capítulo 5 - Estudo de Misturas Binárias de Líquidos Iônicos..... 171

5.1.	Contextualização	173
5.2.	Estudo do Comportamento Térmico dos Líquidos Iônicos Puros.....	176
5.3.	Mistura Binária A: $[C_2C_1im][NTf_2] + [C_2C_1im][OTf]$	182
5.3.1.	Estudo do Comportamento Térmico das Misturas do Sistema Binário $[C_2C_1im][NTf_2] + [C_2C_1im][OTf]$	183
5.3.2.	Determinação de Capacidade Calorífica e Capacidade Calorífica de Excesso de $[C_2C_1im][NTf_2]:[C_2C_1im][OTf]$ com a Composição (1:1)	187
5.4.	Mistura Binária B: $[C_2C_1im][OTf] + [C_2C_1im][FAP]$	190
5.4.1.	Estudo de Comportamento Térmico das Misturas do Sistema Binário $[C_2C_1im][OTf]:[C_2C_1im][FAP]$	191
5.4.2.	Determinação de Capacidade Calorífica e Capacidade Calorífica de Excesso de $[C_2C_1im][OTf]:[C_2C_1im][FAP]$ com a composição (1:1)	197
5.5.	Mistura Binária C: $[C_2C_1im][PF_6] + [C_2C_1im][FAP]$	200

5.5.1. Estudo de Comportamento Térmico das Misturas do Sistema Binário [C ₂ C ₁ im][PF ₆]:[C ₂ C ₁ im][FAP]	201
5.5.2. Determinação de Capacidade Calorífica e Capacidade Calorífica de Excesso de [C ₂ C ₁ im][PF ₆]:[C ₂ C ₁ im][FAP] com a Composição (1:1).....	210
5.6. Estudo de Sistema D: [C ₁₂ C ₁ im][PF ₆] + [C ₂ C ₁ im][FAP].....	210
5.6.1. Estudo de Comportamento Térmico das Misturas do Sistema Binário [C ₂ C ₁ im][PF ₆] + [C ₂ C ₁ im][FAP]	212
5.6.2. Determinação de Capacidade Calorífica e Capacidade Calorífica de Excesso de [C ₁₂ C ₁ im][PF ₆]:[C ₂ C ₁ im][FAP] com a Composição (1:1)	216
Referências Bibliográficas	217

Capítulo 6 - Conclusões e Perspetivas Futuras 221

6.1. Otimização e Avaliação do Funcionamento de um Novo Sistema de Efusão de Knudsen Combinado com uma Microbalança de Cristal de Quartzo (KEQCM III).....	223
6.2. Estudo do Efeito da Metilação na Posição C2 do Anel de Imidazólio em Líquidos Iônicos Baseados no Anião Trifluorometanosulfonato.....	223
6.3. Estudo de Misturas Binárias de Líquidos Iônicos.....	224

Índice de Tabelas

Tabela 2.1	Informações relativas às experiências de calorimetria de “Drop-Cp” com ampola vazia.	73
Tabela 2.2	Informações relativas às experiências de calibração de calorimetria de “Drop-Cp” com safira ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$).	73
Tabela 2.3	Informações experimentais relativo às experiências de calorimetria de “Drop-Cp” com $[\text{C}_6\text{C}_{1\text{im}}][[\text{NTf}_2]$.	75
Tabela 2.4	Lista de líquidos iônicos estudados neste trabalho.	88
Tabela 2.5	Estruturas moleculares dos líquidos iônicos estudados.	89
Tabela 2.6	Identificação dos sistemas binários de líquidos iônicos preparados.	90
Tabela 2.7	Lista de compostos utilizados para calibração e teste dos instrumentos usados.	91
Tabela 3.1	Resultados experimentais de pressões de vapor para o composto 1,3,5-trifenilbenzeno obtidos através de experiências isotérmicas.	111
Tabela 3.2	Parâmetros de linearização obtidos com base na aplicação da equação de Clausius-Clapeyron aos valores experimentais de pressões de vapor de 1,3,5-trifenilbenzeno medidos utilizando a metodologia de experiência de efusão isotérmica.	112
Tabela 3.3	Resultados experimentais de pressões de vapor para 1,3,5-trifenilbenzeno utilizando a metodologia de passos de temperaturas.	114
Tabela 3.4	Parâmetros de linearização obtidos com base na aplicação da equação de Clausius-Clapeyron aos valores experimentais de pressões de vapor de 1,3,5-trifenilbenzeno medido utilizando a metodologia de passos de temperatura.	116
Tabela 3.5	Propriedades termodinâmicas de sublimação de 1,3,5-trifenilbenzeno derivadas do ajuste dos valores experimentais de pressão de vapor à equação de Clausius- Clapeyron.	118

Tabela 3.6	Valores de entalpia, entropia e energia de Gibbs molares padrão de sublimação de 1,3,5-trifenilbenzeno a 298,15 K.	119
Tabela 3.7	Entalpia, entropia e energia de Gibbs molar padrão a 298,15 K de 1,3,5-trifenilbenzeno derivados a partir deste trabalho e encontrados na literatura.	121
Tabela 4.1	Valores experimentais para as temperaturas referentes às transições fásicas observadas para os líquidos iónicos $[{}^1\text{C}_2{}^2\text{C}_1{}^3\text{C}_1\text{im}][\text{OTf}]$, $[{}^1\text{C}_4{}^2\text{C}_1{}^3\text{C}_1\text{im}][\text{OTf}]$ e $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{OTf}]$.	134
Tabela 4.2	Valores experimentais de variação de capacidade calorífica associados aos processos de transição vítrea, $\Delta_s^l C_{p,m}^o$, entalpia, $\Delta_s^l H_m^o$, e entropia, $\Delta_s^l S_m^o$ de fusão molar padrão à temperatura de fusão.	135
Tabela 4.3	Entalpias e entropias de fusão molares padrão a 298,15 K para os líquidos iónicos estudados.	137
Tabela 4.4	Resultados de análise termogravimétrica (temperatura de decomposição, T_d , e percentagem de massa perdida).	141
Tabela 4.5	Informações relativas às experiências de calorimetria de drop efetuadas para a determinação de capacidades caloríficas dos líquidos iónicos $[{}^1\text{C}_2{}^2\text{C}_1{}^3\text{C}_1\text{im}][\text{OTf}]$ e $[{}^1\text{C}_4{}^2\text{C}_1{}^3\text{C}_1\text{im}][\text{OTf}]$.	143
Tabela 4.6	Valores experimentais de capacidades caloríficas isobáricas para os líquidos iónicos $[{}^1\text{C}_2{}^2\text{C}_1{}^3\text{C}_1\text{im}][\text{OTf}]$ e $[{}^1\text{C}_2{}^4\text{C}_1{}^3\text{C}_1\text{im}][\text{OTf}]$.	143
Tabela 4.7	Valores de capacidade calorífica para LIs metilados e protonados baseados em $[\text{OTf}]^-$.	145
Tabela 4.8	Incrementos de capacidade calorífica por grupo metileno “-CH ₂ -“ para as séries de LIs baseados no anião $[\text{OTf}]^-$ metilados e não-metilados.	147
Tabela 4.9	Valores experimentais de pressão de vapor obtidos para o líquido iónico $[{}^1\text{C}_2{}^2\text{C}_1{}^3\text{C}_1\text{im}][\text{OTf}]$ utilizando a metodologia de efusão de Knudsen acoplada a uma microbalança de cristal de quartzo.	149
Tabela 4.10	Parâmetros de linearização relativos ao ajuste dos valores experimentais de pressão de vapor para o líquido iónico $[{}^1\text{C}_2{}^2\text{C}_1{}^3\text{C}_1\text{im}][\text{OTf}]$ à equação de Clausius–Clapeyron.	150

Tabela 4.11	Valores experimentais de pressão de vapor obtidos para o líquido iónico $[{}^1\text{C}_4{}^2\text{C}_1{}^3\text{C}_1\text{im}][\text{OTf}]$ utilizando a metodologia de efusão de Knudsen acoplada com uma microbalança de cristal de quartzo.	152
Tabela 4.12	Parâmetros de linearização relativos ao ajuste dos valores experimentais de pressão de vapor para o líquido iónico $[{}^1\text{C}_4{}^2\text{C}_1{}^3\text{C}_1\text{im}][\text{OTf}]$ à equação de Clausius–Clapeyron.	153
Tabela 4.13	Entalpias, entropias e energias de Gibbs de vaporização molares padrão ($p^0 = 10^5$ Pa) para a temperatura experimental e as temperaturas de referências de 298,15 e 460 K para os líquidos iónicos $[{}^1\text{C}_2{}^2\text{C}_1{}^3\text{C}_1\text{im}][\text{OTf}]$ e $[{}^1\text{C}_4{}^2\text{C}_1{}^3\text{C}_1\text{im}][\text{OTf}]$	155
Tabela 5.1	Lista de misturas de líquidos iónicos preparadas e informações acerca de composição dos sistemas e propriedades estudadas.	175
Tabela 5.2	Temperaturas de transição vítrea, T_g , cristalização a frio, T_{cc} , transição sólido-sólido, T_{ss} e fusão, T_m , para os líquidos iónicos puros.	181
Tabela 5.3	Variação de capacidade calorífica associada à transição vítrea, entalpias e entropias de fusão para os líquidos iónicos puros.	182
Tabela 5.4	Informações relativas à preparação das misturas do sistema binário $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2] + [\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{OTf}]$.	183
Tabela 5.5	Temperaturas de transição vítrea, T_g , e variação da capacidade calorífica à temperatura de transição vítrea, $\Delta_{gl}^l C_{p,m}^o$, para as misturas do sistema binário $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2] + [\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{OTf}]$.	187
Tabela 5.6	Informações experimentais relativas à determinação de capacidade calorífica a 298,15 K da mistura $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2]:[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{OTf}]$ na proporção de (1:1).	188
Tabela 5.7	Valores experimentais de capacidade calorífica molar, específica 298,15 K para a mistura $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2]:[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{OTf}]$ na proporção de (1:1).	188
Tabela 5.8	Valores experimentais de capacidade calorífica e capacidade calorífica de excesso a 298,15 K para a mistura $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2]:[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{OTf}]$ na proporção de (1:1).	189
Tabela 5.9	Informações relativas à preparação das misturas do sistema binário $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{OTf}] + [\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{FAP}]$.	190

Tabela 5.10	Temperaturas de transição vítrea, T_g , e variação da capacidade calorífica à temperatura de transição vítrea, $\Delta_{gl}^l C_{p,m}^o$, para as misturas do sistema binário $[C_2C_{1im}][OTf] + [C_2C_{1im}][FAP]$.	193
Tabela 5.11	Temperatura de fusão, T_m , e temperatura eutética, T_{eut} , para as misturas do sistema binário $[C_2C_{1im}][OTf] + [C_2C_{1im}][FAP]$.	196
Tabela 5.12	Informações experimentais relativas à determinação de capacidade calorífica a 298,15 K da mistura $[C_2C_{1im}][OTf]:[C_2C_{1im}][FAP]$ com a composição de (1:1).	198
Tabela 5.13	Valores experimentais de capacidade calorífica molar, específica a 298,15 K para a mistura $[C_2C_{1im}][OTf]:[C_2C_{1im}][FAP]$ com a composição de (1:1).	198
Tabela 5.14	Valores experimentais de capacidade calorífica e capacidade calorífica de excesso a 298,15 K para a mistura $[C_2C_{1im}][OTf]:[C_2C_{1im}][FAP]$ com a composição de (1:1).	199
Tabela 5.15	Informações relativas à preparação das misturas do sistema binário $[C_2C_{1im}][PF_6] + [C_2C_{1im}][FAP]$.	200
Tabela 5.16	Tipo de sólido formado aquando um arrefecimento a $30\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ para cada uma das composições estudadas.	201
Tabela 5.17	Temperaturas de transição vítrea, T_g , e variação da capacidade calorífica à temperatura de transição vítrea, $\Delta_{gl}^l C_{p,m}^o$, para as misturas do sistema binário $[C_2C_{1im}][PF_6]:[C_2C_{1im}][FAP]$.	203
Tabela 5.18	Temperaturas e entalpias associadas às transições observadas para as diferentes composições do sistema binário $[C_2C_{1im}][PF_6] + [C_2C_{1im}][FAP]$.	207
Tabela 5.19	Informações relativas à composição das misturas do sistema $[C_{12}C_{1im}][PF_6] + [C_2C_{1im}][FAP]$.	211
Tabela 5.20	Temperaturas de transição fásica para as diferentes composições do sistema binário $[C_{12}C_{1im}][PF_6] + [C_2C_{1im}][FAP]$.	213

Índice de Figuras

Figura 1.1	Ilustração representativa da evolução de líquidos iônicos desde sais fundidos a líquidos iônicos estáveis em água.	6
Figura 1.2	Ilustração comparativa da organização estrutural da fase cristalina de sais simples (A) e líquidos iônicos (B).	7
Figura 1.3	Estruturas moleculares de alguns catiões e aniões de LIs comuns.	8
Figura 1.4	Imagens de caixas de simulação para alguns LIs da série hexafluorofosfato de 1-alkuil-3-metilimidazólio $[C_nC_1im][PF_6]$.	10
Figura 1.5	Diagrama esquemático da variação do potencial de interação, U_{pot} , com o aumento da cadeia alquílica do catião.	11
Figura 1.6	Esquema resumo sumarizando a relação entre as características e aplicações de líquidos iônicos.	14
Figura 1.7	Esquemática dos incrementos por grupo metileno “-CH ₂ -“ nas propriedades termodinâmicas de vaporização para a série homóloga bis(trifluorometilsulfonil)imida e comparação com os incrementos característicos de famílias de derivados de alcanos.	17
Figure 1.8	Representação esquemática do processo de vaporização de líquidos iônicos, com base no mecanismo de vaporização sob a forma de pares iônicos.	18
Figura 1.9	Representação esquemáticas das energias relativas de três estados de líquidos iônicos: fase condensada, fase gasosa (pares iônicos), fase gasosa (iões isolados).	19
Figura 1.10	Capacidades caloríficas volúmicas em função do número de carbonos de cadeia alquílica do catião para a série bis(trifluorometilsulfonil)imida de 1-alkuil-3-metilimidazólio, $[C_nC_1im][NTf_2]$.	22
Figura 1.11	Estrutura molecular e eletrônica do catião baseado em 1-alkuil-3-metilimidazólio, $[C_nC_1im]^+$.	27
Figura 1.12	Ilustração esquemática da barreira de energia potencial de transição entre diferentes estados conformacionais para o par	30

iónico lodeto e o catião metilado na posição C2 do anel de imidazólio.

Figura 1.13	Ilustração esquemática da orientação preferencial dos iões em misturas binárias de líquidos iónicos, resultante da formação de ligações de hidrogénio mais favoráveis, atendendo à natureza dos iões presentes no sistema.	35
Figura 1.14	Modelo esquemático da nanoestruturação de sistemas binários de LIs.	37
Figura 2.1	Ciclo termoquímico hipotético para o cálculo da entalpia molar padrão de sublimação à temperatura T_1 .	58
Figura 2.2	Representação esquemática do processo de efusão num sistema de efusão de Knudsen acoplado com uma microbalança de cristal de quartzo “KEQCM”.	62
Figura 2.3	Calorímetro “Drop-Cp”. Vista de frente (a); vista de topo (b).	68
Figura 2.4	Representação esquemática do calorímetro “Drop-Cp”.	68
Figura 2.5	Ampola de sólidos utilizada no calorímetro “Drop-Cp”.	69
Figura 2.6	Diagrama esquemático das ampolas utilizadas no calorímetro de “Drop-Cp”.	69
Figura 2.7	Imagem da interface do “software” de integração de picos onde é apresentada uma experiência típica de calorimetria de “Drop-Cp”.	70
Figura 2.8	Esquematização do procedimento para a determinação de $C_{p,m}^0$ de um determinado composto em estudo, utilizando o calorímetro “Drop-Cp” apresentado.	72
Figura 2.9	Diagrama esquemático dos perfis energia de Gibbs, $\Delta_s^l G$, entropia, $\Delta_s^l S$ e entalpia, $\Delta_s^l H$, em função da temperatura, para um equilíbrio sólido-líquido, a pressão constante.	77
Figura 2.10	Representação esquemática de um calorímetro de “DSC” de fluxo de calor.	80

Figura 2.11	Representação esquemática do procedimento utilizado para a o estudo do comportamento térmico dos líquidos iónicos e misturas de líquidos iónicos.	82
Figura 2.12	Termograma de “DSC” tipicamente obtidos para líquidos iónicos.	83
Figura 2.13	Demonstração da determinação da variação do fluxo de calor associado à transição vítrea.	85
Figura 2.14	Diagrama esquemático da termobalança utilizada para o estudo da estabilidade térmica de líquidos iónicos.	87
Figura 2.15	Diagrama esquemático do sistema de vácuo utilizado para a secagem de líquidos iónicos.	91
Figura 3.1	Diagrama esquemático de “KEQCM III”.	100
Figura 3.2	Ilustração esquemática da câmara de vácuo de “KEQCM III” e identificação das conexões com outros componentes do sistema.	102
Figura 3.3	Célula de efusão de Knudsen e seus componentes.	103
Figura 3.4	Peça de afunilamento de fluxo mássico	103
Figura 3.5	Microbalança de cristal de quartzo “QCM” antes e depois da experiência de efusão.	104
Figura 3.6	Representação esquemática do forno do sistema “KEQCM III”.	105
Figura 3.7	Imagens das interfaces do “software” utilizado no sistema “KEQCM III”.	106
Figura 3.8	Experiência de “KEQCM” típica utilizando a metodologia de passos de temperatura.	109
Figura 3.9	Estrutura molecular de 1,3,5-trifenilbenzeno.	110
Figura 3.10	Representação gráfica de $\ln(p/\text{Pa}) = f[1000 (K/T)]$ para o composto 1,3,5-trifenilbenzeno, derivada das experiências utilizando metodologia de efusão isotérmica.	111

Figura 3.11	Representação gráfica dos desvios dos valores experimentais de pressão de vapor em função da temperatura em relação ao ajuste da equação de Clausius-Clapeyron.	112
Figura 3.12	Representação gráfica de $\ln(p/\text{Pa}) = f[1000 (K/T)]$ para o composto 1,3,5-trifenilbenzeno derivada das experiências utilizado a metodologia de passos de temperatura.	113
Figura 3.13	Representação gráfica dos desvios dos valores experimentais de pressão de vapor obtidos pela metodologia de passos de temperatura em relação aos resultados obtidos com base nas experiências isotérmicas de efusão	115
Figura 3.14	Comparação gráfica entre os resultados experimentais de $p(T)$ para 1,3,5-trifenilbenzeno obtidos utilizando o sistema “KEQCM III” e os dados encontrados na literatura.	120
Figura 3.15	Imagens da célula de Knudsen após um experiência de efusão de um líquido iónico.	123
Figura 3.16	Representação esquemática da distribuição de temperatura no forno do sistema “KEQCM III”.	124
Figura 4.1	Estrutura molecular de trifluorometanosulfonato de 1-alkil-2,3-dimetilimidazólio, $[^1\text{C}_n^2\text{C}_1^3\text{C}_1\text{im}][\text{OTf}]$.	129
Figura 4.2	Termograma de “DSC” de $[^1\text{C}_2^2\text{C}_1^3\text{C}_1\text{im}][\text{OTf}]$.	130
Figura 4.3	Termograma de “DSC” de $[^1\text{C}_4^2\text{C}_1^3\text{C}_1\text{im}][\text{OTf}]$.	131
Figura 4.4	Termograma de “DSC” $[^1\text{C}_4^2\text{C}_1^3\text{C}_1\text{im}][\text{OTf}]$ representado sobre a forma de fluxo de calor em função da temperatura.	132
Figura 4.5	Termograma de “DSC” de $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{OTf}]$.	133
Figura 4.6	Comparação entre temperaturas de fusão dos compostos baseados em $[\text{OTf}]^-$ estudados e dos seus análogos baseados em $[\text{NTf}_2]^-$.	134
Figura 4.7	Comparação gráfica de entalpia de fusão molar padrão à temperatura de fusão, $\Delta_s^l H_m^0(T_m)$, entre os líquidos iónicos metilados estudados e seus análogos protonados.	136

Figura 4.8	Comparação gráfica de entropia de fusão molar padrão à temperatura de fusão, $\Delta_s^1 S_m^0(T_m)$, entre os líquidos iónicos metilados estudados e seus análogos protonados.	136
Figura 4.9	Comparação gráfica de entalpia de fusão molar padrão a 298,15 K, $\Delta_s^1 H_m^0(298,15 K)$, entre os líquidos iónicos metilados estudados e seus análogos protonados	138
Figura 4.10	Comparação gráfica de entropia de fusão molar padrão a 298,15 K, $\Delta_s^1 S_m^0(298,15 K)$, entre os líquidos iónicos metilados estudados e seus análogos protonados.	138
Figura 4.11	Curvas de perda de massa e derivada em função da temperatura para $[^1C_2^2C_1^3C_1im][OTf]$.	140
Figura 4.12	Curvas de perda de massa e derivada em função da temperatura para $[^1C_4^2C_1^3C_1im][OTf]$.	141
Figura 4.13	Curva de perda de massa em função da temperatura para $[^1C_2^2C_1^3C_1im][OTf]$, $[^1C_4^2C_1^3C_1im][OTf]$, $[C_2C_1im][OTf]$ e $[C_4C_1im][OTf]$.	142
Figura 4.14	Esquemática da previsão dos valores de capacidade calorífica para a fase líquida de $[^1C_2^2C_1^3C_1im][OTf]$ e $[^1C_4^2C_1^3C_1im][OTf]$	146
Figura 4.15	Representação gráfica das capacidades caloríficas molares padrão, $C_{p,m}^0$, à temperatura de 298,15 K para LIs metilatos e protonados baseados no anião $[OTf]^-$ em função do número de carbonos da cadeia alquílica.	146
Figura 4.16	Representação gráfica das capacidades caloríficas específica, c_p^0 , padrão à temperatura de 298,15 K para LIs metilatos e protonados baseados no anião $[OTf]^-$ em função do número de carbonos da cadeia alquílica.	147
Figura 4.17	Representação gráfica de $\ln(p/Pa) = f[1000(K/T)]$ para $[^1C_2^2C_1^3C_1im][OTf]$.	150
Figura 4.18	Representação gráfica da análise de resíduos dos valores experimentais de pressão de vapor em função da temperatura, obtidos pelo sistema de KEQCM para $[^1C_2^2C_1^3C_1im][OTf]$.	151
Figura 4.19	Representação gráfica de $\ln(p/Pa) = f[1000(K/T)]$ para $[^1C_4^2C_1^3C_1im][OTf]$.	153

Figura 4.20.	Representação gráfica da análise de resíduos dos valores experimentais de pressão de vapor em função da temperatura, obtidos pelo sistema de KEQCM para $[{}^1\text{C}_4{}^2\text{C}_1{}^3\text{C}_{1\text{im}}][\text{OTf}]$.	154
Figura 4.21	Representação gráfica de $\ln(p/\text{Pa}) = f(K/T)$ para $[{}^1\text{C}_2{}^2\text{C}_1{}^3\text{C}_{1\text{im}}][\text{OTf}]$, $[{}^1\text{C}_2{}^2\text{C}_1{}^3\text{C}_{1\text{im}}][\text{OTf}]$, $[\text{C}_2\text{C}_{1\text{im}}][\text{OTf}]$ e $[\text{C}_4\text{C}_{1\text{im}}][\text{OTf}]$.	156
Figura 4.22	Energia de Gibbs de vaporização molar padrão a 460 K, $\Delta_l^g G_m^o$ em função de C_n para $[{}^1\text{C}_n{}^2\text{C}_1{}^3\text{C}_{1\text{im}}][\text{OTf}]$, $[\text{C}_n\text{C}_{1\text{im}}][\text{OTf}]$, $[{}^1\text{C}_n{}^2\text{C}_1{}^3\text{C}_{1\text{im}}][\text{NTf}_2]$, $[\text{C}_n\text{C}_{1\text{im}}][\text{NTf}_2]$.	156
Figura 4.23	Entalpia de vaporização molar padrão a 460 K, $\Delta_l^g H_m^o$ em função de C_n para $[{}^1\text{C}_n{}^2\text{C}_1{}^3\text{C}_{1\text{im}}][\text{OTf}]$, $[\text{C}_n\text{C}_{1\text{im}}][\text{OTf}]$, $[{}^1\text{C}_n{}^2\text{C}_1{}^3\text{C}_{1\text{im}}][\text{NTf}_2]$, $[\text{C}_n\text{C}_{1\text{im}}][\text{NTf}_2]$.	158
Figura 4.24	Entropia de vaporização molar padrão a 460 K, $\Delta_l^g S_m^o$ em função de C_n para $[{}^1\text{C}_n{}^2\text{C}_1{}^3\text{C}_{1\text{im}}][\text{OTf}]$, $[\text{C}_n\text{C}_{1\text{im}}][\text{OTf}]$, $[{}^1\text{C}_n{}^2\text{C}_1{}^3\text{C}_{1\text{im}}][\text{NTf}_2]$, $[\text{C}_n\text{C}_{1\text{im}}][\text{NTf}_2]$.	158
Figura 4.25	Representação esquemática da ligação de hidrogénio entre os catiões e aniões de líquidos iónicos baseados no anião $[\text{OTf}]^-$.	160
Figura 4.26	Diagrama esquemático de comparação dos incrementos das entalpias e entropias de vaporização, $\Delta\Delta H$ ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) e $\Delta\Delta S$ ($\text{J}\cdot\text{K}\cdot\text{mol}^{-1}$) entre líquidos iónicos metilados e protonados.	161
Figura 4.27	Esquema de previsão da contribuição de ligações de hidrogénio entre o anião e catião do líquido iónico para a entalpia de vaporização.	162
Figura 4.28	Comparação esquemática dos valores de entalpias (I) e entropias (II) absolutas para os líquidos iónicos baseados no anião $[\text{OTf}]^-$, tomando como valor referencial as entropias absolutas do gás.	164
Figura 5.1	Estruturas moleculares dos iões constituintes de cada uma das misturas binárias estudadas.	174
Figura 5.2	Termograma de “DSC” obtido para o líquido iónico $[\text{C}_2\text{C}_{1\text{im}}][\text{NTf}_2]$.	177

Figura 5.3	Termograma de “DSC” obtido para o líquido iónico [C ₂ C ₁ im][FAP].	178
Figura 5.4	Termograma de “DSC” obtido para o líquido iónico [C ₂ C ₁ im][PF ₆].	179
Figura 5.5	Termograma de “DSC” obtido para o líquido iónico [C ₁₂ C ₁ im][PF ₆].	180
Figura 5.6	Frascos de amostras utilizados para o armazenamento das misturas do sistema binário [C ₂ C ₁ im][NTf ₂] + [C ₂ C ₁ im][OTf].	182
Figura 5.7	Representação dos termogramas obtidos na região de ocorrência de transição vítrea para as misturas do sistema [C ₂ C ₁ im][NTf ₂]:[C ₂ C ₁ im][OTf] com diferentes composições.	184
Figura 5.8	Temperatura de transição vítrea em função da fração molar de [C ₂ C ₁ im][OTf] para as misturas de [C ₂ C ₁ im][NTf ₂]:[C ₂ C ₁ im][OTf].	185
Figura 5.9	Variação de capacidade calorífica à temperatura de transição vítrea, $\Delta_{gl}^l C_{p,m}^o$, em função da fração molar de [C ₂ C ₁ im][OTf] para as misturas de [C ₂ C ₁ im][NTf ₂]:[C ₂ C ₁ im][OTf].	186
Figura 5.10	Frascos de amostras utilizados para o armazenamento das misturas do sistema binário [C ₂ C ₁ im][OTf]:[C ₂ C ₁ im][FAP].	190
Figura 5.11	Representação dos termogramas obtidos na região de ocorrência de transição vítrea para as misturas do sistema [C ₂ C ₁ im][OTf]:[C ₂ C ₁ im][FAP] com diferentes composições.	191
Figura 5.12	Temperatura de transição vítrea em função da fração molar de [C ₂ C ₁ im][FAP] para as misturas de [C ₂ C ₁ im][OTf]:[C ₂ C ₁ im][FAP].	192
Figura 5.13	Variação de capacidade calorífica à temperatura de transição vítrea, $\Delta_{gl}^l C_{p,m}^o$, em função da fração molar de [C ₂ C ₁ im][OTf] para as misturas de [C ₂ C ₁ im][OTf]:[C ₂ C ₁ im][FAP].	192
Figura 5.14	Representação dos termogramas obtidos para as misturas do sistema entre 173 a 247 K [C ₂ C ₁ im][OTf]:[C ₂ C ₁ im][FAP].	194
Figura 5.15	Termograma de DSC obtido para a mistura [C ₂ C ₁ im][OTf]:[C ₂ C ₁ im][FAP] com a composição de (1:5).	195
Figura 5.16	Diagrama de fases para o sistema binário [C ₂ C ₁ im][OTf] + [C ₂ C ₁ im][FAP].	196

Figura 5.17	Frascos de amostras utilizados para o armazenamento das misturas do sistema binário $[C_2C_{1im}][PF_6] + [C_2C_{1im}][FAP]$.	200
Figura 5.18	Representação dos termogramas para misturas do sistema binário $[C_2C_{1im}][PF_6] + [C_2C_{1im}][FAP]$ a região de transição vítrea e cristalização a frio.	202
Figura 5.19	Temperatura de transição vítrea em função da fração molar de $[C_2C_{1im}][FAP]$ para as misturas de $[C_2C_{1im}][PF_6]:[C_2C_{1im}][FAP]$.	203
Figura 5.20	Variação de capacidade calorífica à temperatura de transição vítrea, $\Delta_{gl}^1 C_{p,m}^0$, em função da fração molar de $[C_2C_{1im}][FAP]$ para as misturas de $[C_2C_{1im}][PF_6]:[C_2C_{1im}][FAP]$.	203
Figura 5.21	Representação dos termogramas obtidos para as misturas do sistema $[C_2C_{1im}][PF_6]:[C_2C_{1im}][FAP]$ aquando o aquecimento das amostra solidificadas.	206
Figura 5.22	Diagrama de fases construído para o sistema binário $[C_2C_{1im}][PF_6] + [C_2C_{1im}][FAP]$.	207
Figura 5.23	Entalpias de fusão das misturas de $[C_2C_{1im}][PF_6]:[C_2C_{1im}][FAP]$ em função da fração molar de $[C_2C_{1im}][FAP]$.	209
Figura 5.24	Entalpia de transição sólido-sólido para as misturas de $[C_2C_{1im}][PF_6]:[C_2C_{1im}][FAP]$ em função da fração molar de $[C_2C_{1im}][FAP]$.	210
Figura 5.25	Frascos de amostras utilizados para o armazenamento das misturas do sistema binário $[C_{12}C_{1im}][PF_6] + [C_2C_{1im}][FAP]$.	211
Figura 5.26	Representação dos termogramas obtidos para as misturas de $[C_{12}C_{1im}][PF_6]:[C_2C_{1im}][FAP]$ com diferentes composições aquando o aquecimento das amostra solidificadas.	212
Figura 5.27	Diagrama de fases construído para o sistema binário $[C_{12}C_{1im}][PF_6] + [C_2C_{1im}][FAP]$.	214
Figura 5.28	Diagrama esquemático dos sistemas binários possíveis envolvendo os catiões ($[C_{12}C_{1im}]^+$ e $[C_2C_{1im}]^+$) e envolvendo os aniões ($[PF_6]^-$ e $[FAP]^-$).	216

Lista de Abreviaturas e Símbolos

LIs	Líquidos iônicos
N1	Átomo de azoto na posição 1 do anel de imidazólio
C2	Átomo de carbono posição 2 do anel de imidazólio
N3	Átomo de azoto na posição 3 do anel de imidazólio
C4	Átomo de carbono posição 4 do anel de imidazólio
C5	Átomo de carbono posição 5 do anel de imidazólio
N_A	Constante de Avogadro
R	Constante de Gases Ideais
μ	Incerteza
m	Massa
n	Número de carbonos da cadeia alquílica do catião
Ω	Número de microestados configuracionais
T	Temperatura
t	Tempo

Metodologias

TGA	Análise termogravimétrica
A_0	Área de orifício da célula de Knudsen
Drop-Cp	Calorimetria de drop para a medição de capacidade calorífica
DSC	Calorimetria diferencial de varrimento
TM-DSC	Calorimetria diferencial de varrimento com modulação de temperatura
Q	Coefficiente de sensibilidade "QCM"
k	Constante de calibração "DSC"
ε	Constante de calibração "Drop-Cp"
XRD	Difração de raios-X
KE	Efusão de Knudsen
KEQCM	Efusão de Knudsen combinada com uma microbalança de cristal de quartzo
FTIR	Espetroscopia de infravermelho por transformada de Fourier

NMR	Espetroscopia de ressonância magnética nuclear
PALS	Espetroscopia de vida média de aniquilação de positrões
w_0	Fator de probabilidade de transmissão
TM	Método de transpiração
QCM	Microbalança de cristal de quartzo
MS-CG	<i>“Multiscale coarse-graining”</i>
MD	Simulações de dinâmica molecular
NECKA	Sistema de efusão Knudsen com nove células de efusão
PES	Superfície de energia potencial
DFT	Teoria de funcional de densidade
$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)$	Varição da frequência de ressonância da QCM com o tempo

Propriedades Termodinâmicas

c_p^o	Capacidade calorífica específica isobárica
c_p^E	Capacidade calorífica específica isobárica de excesso
$C_{p,m}^o$	Capacidade calorífica molar isobárica
$C_{p,m}^E$	Capacidade calorífica molar isobárica de excesso
$C_{p,m}^{Id}$	Capacidade calorífica molar isobárica ideal
C_p^o/V	Capacidade calorífica volúmica isobárica
$\Delta_1^g C_{p,m}^o$	Diferença de capacidade calorífica molar entre os estados gasoso e líquido
$\Delta_s^g C_{p,m}^o$	Diferença de capacidade calorífica molar entre os estados gasoso e sólido
$\Delta_s^g G_m^o$	Energia de Gibbs de sublimação molar padrão
$\Delta_1^g G_m^o$	Energia de Gibbs de vaporização molar padrão
$\Delta_s^l H_m^o$	Entalpia de fusão molar padrão
ΔH_{mis}	Entalpia de mistura
$\Delta_s^g H_m^o$	Entalpia de sublimação molar padrão
$\Delta_{sl}^{sl} H_m^o$	Entalpia de transição sólido-sólido
$\Delta_1^g H_m^o$	Entalpia de vaporização molar padrão
$\Delta_s^l S_m^o$	Entropia de fusão molar padrão
$\Delta_1^g S_m^o$	Entropia de vaporização molar padrão
$\Delta_s^g S_m^o$	Entropia de sublimação molar padrão
$p(T)$	Pressão de vapor em função da temperatura

T_{cc}	Temperatura de cristalização a frio
T_d	Temperatura de decomposição
T_m	Temperatura de fusão
T_{ss}	Temperatura de transição sólido-sólido
T_g	Temperatura de transição vítrea
T_{eut}	Temperatura eutética
$\Delta_{gl}^l C_{p,m}^o$	Varição de capacidade calorífica à temperatura de transição vítrea
V^E	Volume de excesso

Séries Homólogas de Líquidos Iónicos

$[C_n C_n im][NTf_2]$	Bis(trifluorometilsulfonil)imida de 1,3-dialquilimidazólio
$[^1C_n ^4C_n Py][NTf_2]$	Bis(trifluorometilsulfonil)imida de 1,4-dialquilpiridínio
$[^1C_n ^2C_2 Py][NTf_2]$	Bis(trifluorometilsulfonil)imida de 1-alkuil-2-etilpiridínio
$[C_n C_1 im][NTf_2]$	Bis(trifluorometilsulfonil)imida de 1-alkuil-3-metilimidazólio
$[^1C_2 ^4C_n Py][NTf_2]$	Bis(trifluorometilsulfonil)imida de 1-etil-4-alkuilpiridínio
$[C_n Py][NTf_2]$	Bis(trifluorometilsulfonil)imida de 1-alkuilpiridínio
$[C_n C_n im]Br$	Brometo de 1,3-dialquilimidazólio
$[C_n C_1 im]Br$	Brometo de 1-alkuil-3-metilimidazólio
$[C_n C_1 im][PF_6]$	Hexafluorofosfato de 1-alkuil-3-metilimidazólio
$[C_n C_1 im][CH_3SO_3]$	Metanosulfonato de 1-alkuil-3-metilimidazólio
$[C_n C_1 im][B(CN)_4]$	Tetracianoborato de 1-alkuil-3-metilimidazólio
$[C_n C_1 im][CF_3CO_2]$	Trifluoroacetato de 1-alkuil-3-metilimidazólio

Líquidos Iónicos

$[C_2 C_1 im][OAc]$	Acetato de 1-etil-3-metilimidazólio
$[C_2 C_2 C_2 N][OAc]$	Acetato de trietilamónio
$[C_2 C_1 im][NTf_2]$	Bis(trifluorometilsulfonil)imida de 1-etil-3-metilimidazólio
$[C_4 C_1 pyr][NTf_2]$	Bis(trifluorometilsulfonil)imida de 1-butil-1-metilpirrolidínio
$[C_4 C_1 im][NTf_2]$	Bis(trifluorometilsulfonil)imida de 1-butil-3-metilimidazólio
$[C_5 C_1 im][NTf_2]$	Bis(trifluorometilsulfonil)imida de 1-pentil-3-metilimidazólio
$[C_3 C_1 pyr][NTf_2]$	Bis(trifluorometilsulfonil)imida de 1-propil-1-metilpirrolidínio
$[C_6 C_1 im][NTf_2]$	Bis(trifluorometilsulfonil)imida de 1-hexil-3-metilimidazólio

[P _{6,6,6,14}][NTf ₂]	Bis(trifluorometilsulfonil)imida de trihexil(tetradecil)fosfónio
[C ₂ C ₁ im][NTf ₂]	Bis(trifluorometilsulfonil)imida de 1-etil-3-metilimidazólio
[C ₂ py]Br	Brometo de 1-etilpiridínio
[C ₅ C ₁ im]Br	Brometo de 1-pentil-3-metilimidazólio
[C ₂ C ₁ im]Cl	Cloreto de 1-etil-3-metilimidazólio
[C ₃ C ₁ pyrr][dca]	Dicianamida de 1-propil-1-metilpirrolidínio
[C ₄ C ₁ pyrr][Me ₂ PO ₄]	Dimetilfosfato de 1-butil-1-metilpirrolidínio
[C ₄ C ₁ im][Me ₂ PO ₄]	Dimetilfosfato de 1-butil-3-metilimidazólio
[C ₂ C ₁ im][PF ₆]	Hexafluorofosfato de 1-etil-3-metilimidazólio
[C ₄ C ₁ im][PF ₆]	Hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazólio
[C ₁₂ C ₁ im][PF ₆]	Hexafluorofosfato de 1-dodecil-3-metilimidazólio
[EtNH ₃][NO ₃]	Nitrato de etilamónio
[C ₂ C ₁ im][BF ₄]	Tetrafluoroborato de 1-etil-3-metilimidazólio
[¹ C ₂ ² C ₁ ³ C ₁ im][OTf]	Trifluorometanosulfonato de 1-etil-2,3-dimetilimidazólio
[C ₂ C ₁ im][OTf]	Trifluorometanosulfonato de 1-etil-3-metilimidazólio
[¹ C ₄ ² C ₁ ³ C ₁ im][OTf]	Trifluorometanosulfonato de 1-butil-2,3-dimetilimidazólio
[C ₂ C ₁ im][FAP]	Tris(perfluoroalquil)trifluorofosfato de 1-etil-3-metilimidazólio
[C ₂ C ₂ C ₂ N][OTf]	Trifluorometanosulfonato de trietilamónio

Capítulo 1 - Introdução

1.1. Objetivo e Motivação

1.2. Líquidos Iônicos, uma Visão Geral

1.3. Propriedades Químico-Físicas de Líquidos Iônicos

1.4. Efeito da Metilação na Posição C2 do Anel de Imidazólio

1.5. Misturas Binárias de Líquidos Iônicos

1.1. Objetivo e Motivação do Trabalho

Este trabalho está centrado no estudo de propriedades de químico-físicas de líquidos iônicos (LIs), tendo como objetivo a compreensão e a racionalização do impacto de efeitos estruturais. Adicionalmente, esta perspetiva é estendida a sistemas binários de líquidos iônicos, de modo a contribuir para a compreensão de misturas binárias envolvendo LIs. O trabalho apresentado está dividido em três partes:

- otimização e avaliação do funcionamento de um novo sistema de efusão de Knudsen combinado com uma microbalança de cristal de quartzo (KEQCM);
- estudo do efeito da metilação na posição C2 do anel de imidazólio nas propriedades de químico-físicas de líquidos iônicos;
- estudo do efeito da natureza do anião e do tamanho da cadeia alquílica do catião no comportamento fásico de algumas misturas binárias de líquidos iônicos.

Esta dissertação está organizada da seguinte forma:

- No **capítulo 1** é apresentada uma breve introdução sobre líquidos iônicos, abordando as suas características, propriedades e aplicações. Adicionalmente, é apresentado o estado da arte relativo a algumas temáticas abordadas neste trabalho;
- No **capítulo 2** são apresentadas as metodologias e estratégias experimentais utilizadas neste trabalho;
- O **capítulo 3** é dedicado à descrição e teste do funcionamento de um novo sistema de efusão de Knudsen, KEQCM III;
- No **capítulo 4** é apresentado o estudo de comportamento térmico, capacidades caloríficas, pressões de vapor e estabilidade térmica de trifluorometanosulfonato de 1-álquil-2,3-dimetimidazólio, $[C_nC_1C_1im][OTf]$ ($n = 2,4$);
- O **capítulo 5** descreve o estudo de algumas misturas binárias de líquidos iônicos. Neste capítulo é estudado o comportamento fásico e são determinadas as capacidades caloríficas e capacidades caloríficas de excesso de 4 sistemas binários de líquidos iônicos;
- Por fim, no **capítulo 6** são apresentadas as conclusões gerais do trabalho e são indicadas algumas perspetivas relativas a trabalho futuro.

1.2. Líquidos Iónicos, uma Visão Geral

Líquidos iónicos são compostos constituídos por iões, que apresentam baixos pontos de fusão ¹⁻². Frequentemente é referido que um líquido iónico apresenta um ponto de fusão inferior à temperatura de ebulição normal da água (100 °C) ²⁻³. No entanto, esta temperatura é apenas utilizada como um ponto de referência, não apresentando qualquer significado físico ²⁻⁴.

O interesse pelo estudo de líquidos iónicos tem aumentado recentemente devido a apresentarem propriedades desejáveis a diversas aplicações, tais como, elevada estabilidade térmica e eletroquímica, capacidade de dissolver espécies polares e apolares, intervalo de fase líquida abrangente e baixa volatilidade ⁵⁻⁷. Esta última propriedade é particularmente importante pois faz com que os solventes desta classe sejam potenciais substitutos de solventes orgânicos tradicionais devido a serem potencialmente mais sustentáveis e verdes ^{2, 4, 8}. Para além disso, as propriedades químico-físicas dos LIs podem ser alteradas e ajustadas, com base na alteração da sua estrutura molecular, como por exemplo, comprimento da cadeia alquílica do catião ou a natureza do anião e catião. O elevado número de combinações possíveis de par anião e catião, atribui uma grande versatilidade a esta nova classe de compostos ². Devido a estas características, os líquidos iónicos são também frequentemente referidos como solventes “*design*” ^{2-3, 8}.

1.2.1. Evolução dos Líquidos Iónicos

A base para o desenvolvimento do campo dos líquidos iónicos está enraizada na temática dos tradicionais sais inorgânicos fundidos. Apesar destes sais apresentarem algumas características semelhantes aos LIs, os seus elevados pontos de fusão são uma séria desvantagem, devido a serem incompatíveis com a maioria das aplicações e processos industriais ⁹.

O início da história dos líquidos iónicos é geralmente atribuído à síntese do nitrato de etilamónio, [EtNH₃][NO₃], um composto iónico com ponto de fusão de 285 K (12 °C), descoberto por Paul Walden em 1914 ¹⁰. Apesar do potencial desta descoberta, o início do estudo dos líquidos iónicos foi demorado, sendo que o aumento do interesse por estes compostos surgiu (40 anos depois) com o trabalho de

Hurley and Wier (1951) ¹¹ que apresentaram um estudo relacionado com a eletrodeposição de alumínio, descobriram que a mistura binária de brometo de 1-etilpiridínio com cloreto de alumínio ($[C_2py]Br:AlCl_3$) na proporção molar de (2:1) é líquida à temperatura ambiente, apresentando um ponto de fusão de 233 K (-40 °C). Os compostos cloroaluminatos despertaram o interesse de outros grupos de investigação, sendo que a procura por potenciais substitutos de sistemas de sais fundidos como eletrólitos em determinadas aplicações eletroquímicas, levou ao estudo e desenvolvimento dos sistemas de cloroaluminatos. Na verdade, alguns autores consideram que os cloroaluminatos marcaram a transição entre os sais fundidos e os líquidos iónicos atuais ⁹. Sistemas binários constituídos por cloroaluminatos e outros sais inorgânicos, como, cloreto de sódio – cloreto de alumínio ($NaCl:AlCl_3$) também foram estudados ⁹. No entanto, mais tarde, foi concluído que os sistemas com compostos orgânicos são preferíveis para o abaixamento do ponto de fusão, devido às grandes dimensões e forma assimétrica dos seus catiões ¹². Deste modo, os cloroaluminatos orgânicos são por vezes considerados a primeira geração de líquidos iónicos ³. Em 1982, Wikes *et al.* ¹³ introduziram pela primeira vez os catiões 1-alkil-3-metilimidazólio $[C_nC_1im]^+$ na área de líquidos iónicos, através do estudo do sistema binário de cloreto de 1-etil-3-metilimidazólio com cloreto de alumínio ($[C_2C_1im]Cl:AlCl_3$), sendo estes catiões atualmente considerados os mais estudados nesta área de investigação ¹⁴. Este sistema era vantajoso em relação a ($[C_2py]Br:AlCl_3$) devido à sua superior estabilidade eletroquímica ⁹. No entanto, ambos os sistemas apresentavam a desvantagem de serem reativos com água, sendo o ácido clorídrico um dos produtos desta reação, o que não é desejável para certas aplicações devido ao seu carácter ácido e corrosivo. Daqui, surgiu o interesse pelo estudo e procura de líquidos iónicos estáveis em contacto com o ar e água. Isto foi conseguido, pela síntese de sais compostos por catiões de 1-alkil-3-metilimidazólio com aniões mais estáveis em contacto com a água ⁹. Em 1992, Wikes e Zaworokto ¹⁵ reportaram a síntese de tetrafluoroborato de 1-etil-3-metilimidazólio, $[C_2C_1im][BF_4]$ e acetato de 1-etil-3-metilimidazólio $[C_2C_1im][OAc]$. Isto marcou o início de uma nova geração de LIs e potenciou a investigação e o desenvolvimento de trabalhos relacionados com esta classe de compostos. Na figura 1.1 é apresentada uma ilustração que representa a evolução dos LIs desde sais fundidos até aos líquidos iónicos atuais.

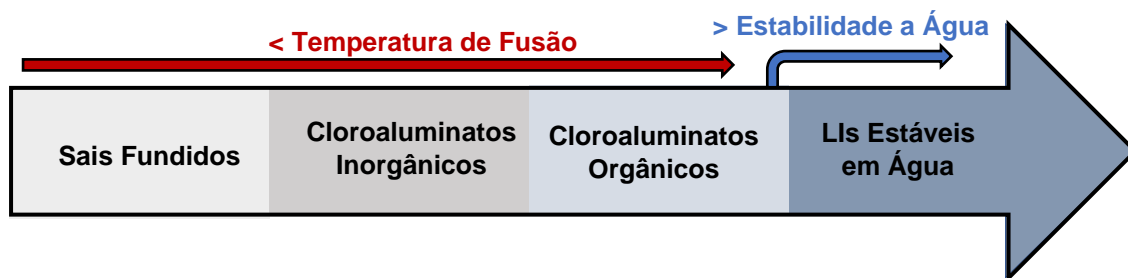


Figura 1.1. Ilustração representativa da evolução de líquidos iónicos desde sais fundidos a líquidos iónicos estáveis em água.

1.2.2. Composição de líquidos iónicos

Os LIs são formados por um catião orgânico, constituído por um grupo carregado e uma cadeia alquílica, e um anião que poderá ser de natureza orgânica ou inorgânica⁹. Devido a serem compostos por iões, os LIs exibem uma organização de curto alcance, garantindo assim o estabelecimento das condições de eletroneutralidade e maximizando as interações eletrostáticas entre os iões de carga oposta¹⁶. Certas características dos iões que constituem os LIs, tais como, grande dimensões, deslocalização de carga, elevada flexibilidade e forma assimétrica, diminuem a intensidade das interações eletrostáticas anião-catião e dificultam o empacotamento na forma cristalina e a formação de estruturas com um elevado grau de organização (figura 1.2)^{1, 3, 16-17}. Isto explica porque é que em alguns líquidos iónicos, a organização de curto-alcance não se traduz na formação de estruturas de longo alcance (cristais) à temperatura ambiente, ao contrário do que acontece nos sais simples¹⁶. Como consequência, os líquidos iónicos apresentam um ponto de fusão inferior aos sais convencionais. Esta característica em conjunto com a baixa volatilidade e elevada estabilidade térmica dos líquidos iónicos faz com que os compostos desta classe apresentem um largo intervalo de estabilidade da fase líquida^{1, 16-18}. Com base nisto, a preparação de LIs passa pela combinação de aniões e catiões que resulte na destabilização da fase sólida. A escolha dos iões reflete o balanço entre a sua simetria e as interações iónicas estabelecidas⁴.

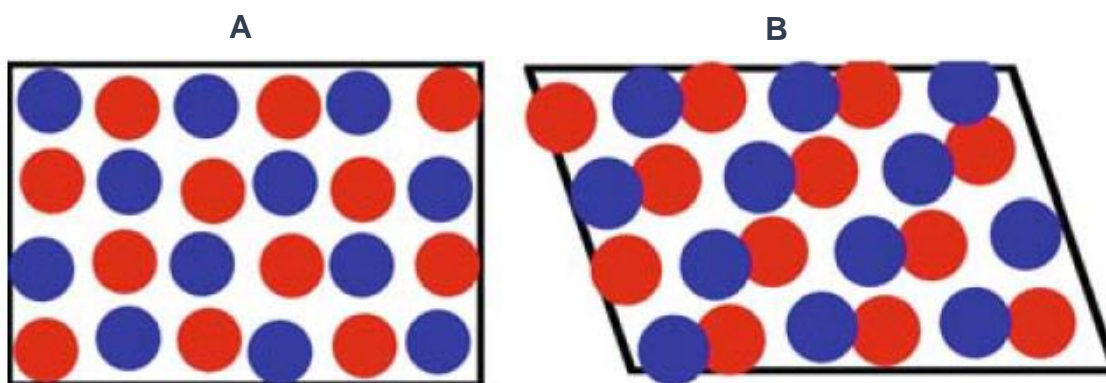


Figura 1.2. Ilustração comparativa da organização estrutural da fase cristalina de sais simples (A) e líquidos iónicos (B). Aniões representados a vermelho e cationes representados a azul. Imagem adaptada de Gomes *et al.*, 2009¹⁶.

Os cationes de líquidos iónicos mais populares imidazólio (im), piridínio (py) são baseados em anéis aromáticos com um elevado grau de deslocalização de carga, o que contribui para diminuição da intensidade das interações catião-anião. Atualmente, os aniões mais comuns são geralmente volumosos, o que faz com que estes íons sejam bons deslocalizadores de carga e apresentem uma baixa capacidade de coordenação¹⁹. Apesar da utilização dos aniões hexafluorofosfato, $[PF_6]^-$ e tetrafluoroborato, $[BF_4]^-$ ter permitido a preparação de LIs mais estáveis em água do que os líquidos iónicos compostos por halogenetos, estes LIs são também sujeitos à ocorrência de hidrólise quando na presença de humidade, resultando na formação de ácido fluorídrico³. Atualmente, aniões perfluorados como bis(trifluorometanosulfonil)amida $[NTf_2]^-$ e trifluorometanosulfonato $[OTf]^-$ são preferíveis^{3, 20}. A presença de flúor num líquido iónico é desejável, porque contribui para a deslocalização de carga devido ao seu carácter eletrofílico. Para além disso, LIs fluorados normalmente apresentam uma menor viscosidade e maior estabilidade eletroquímica, o que é favorável para certas aplicações³. Na figura 1.3, encontram-se apresentadas as estruturas moleculares para alguns cationes e aniões de líquidos iónicos vulgarmente utilizados.

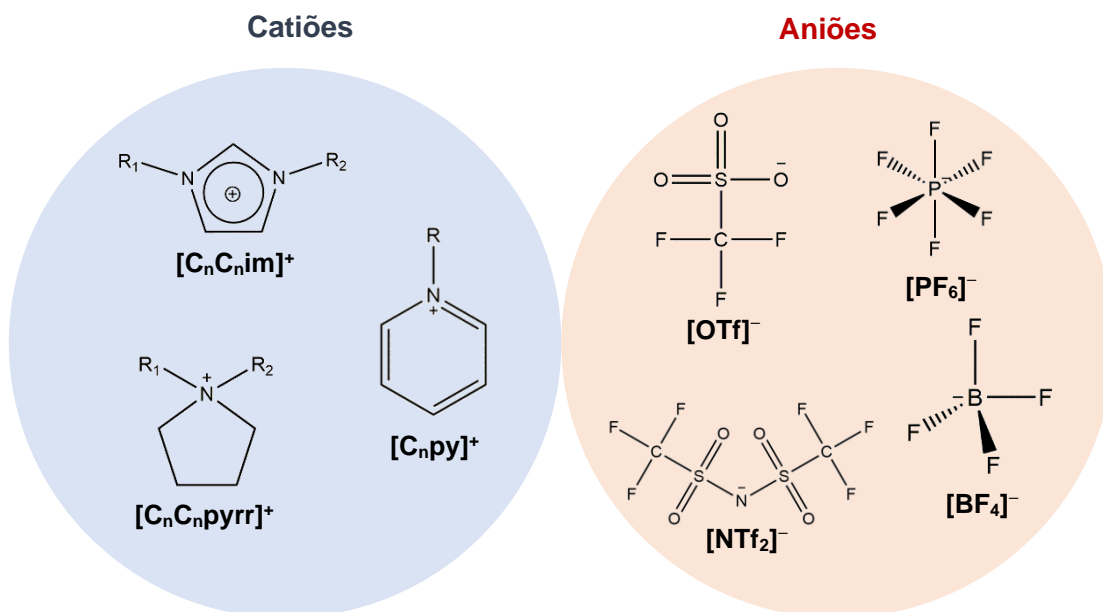


Figura 1.3. Estruturas moleculares de alguns catiões e aniões de LIs comuns. Catiões: [C_nC_nim]⁺, 1,3-dialquilimidazólio; [C_npy]⁺, 1-alkilpiridínio, [C_nC_npyrr]⁺, 1,1-dialquilpirrolidínio. Aniões: [OTf]⁻, trifluorometanosulfonato; [NTf₂]⁻, bis(trifluorometano)sulfonilimida; [PF₆]⁻, hexafluorofosfato; [BF₄]⁻, tetrafluoroborato.

1.2.3. Estruturação e Organização de Líquidos Iónicos

As propriedades dos LIs são o resultado da estruturação da sua fase líquida a nível molecular ¹. Devido à sua natureza, a estruturação dos líquidos iónicos é governada por interações intermoleculares de diferentes tipos, sendo que entre as zonas carregadas (anião e grupo carregado do catião) as interações eletrostáticas e ligações de hidrogénio são predominantes, enquanto que nas zonas não carregadas (cadeias hidrocarbonadas dos catiões) as forças intermoleculares que prevalecem são as interações de *van der Waals* ¹⁶. O equilíbrio entre interações moleculares de natureza diferente e a complexidade dos iões normalmente presentes nestes compostos, levam a um comportamento a nível molecular peculiar, caracterizado pela organização da fase líquida em dois domínios distintos, um polar e outro apolar e à formação de estruturas de médio alcance, o que faz com que os LIs sejam caracterizados como fluídos com um elevado grau de estruturação ^{1, 17, 21}.

Atualmente, é já estabelecido que os líquidos iónicos são compostos nanoestruturados e comportamento da fase líquida é já bem conhecido. Isto é o resultado do desenvolvimento de diversos estudos, nomeadamente de trabalhos de origem computacional. Urahata e Ribeiro ²², através de simulações de dinâmica molecular efetuadas com base em modelos atômicos para líquidos iónicos contendo catiões da série 1-alquil-3-metilimidazólio, $[C_nC_1im]^+$, investigaram o efeito da alteração do tamanho do anião e do comprimento cadeia alquílica do catião, na dinâmica entre anião e catião. Neste trabalho, concluiu-se que o aumento da cadeia alquílica provoca um deslocamento da zona onde é esperado encontrar aniões, afastando-a da localização das cadeias hidrocarbonadas, o que resulta numa distribuição heterogénea dos aniões ao longo do sistema.

Mais tarde, Wang e Voth ²³, com base num método de *multiscale coarse-graining* (MS-CG) exploraram novamente, o efeito do tamanho da cadeia alquílica do catião. Neste estudo, verificou-se que para líquidos iónicos com cadeias hidrocarbonadas de maiores dimensões, estas tendem a agregar-se através de interações de curto alcance formando um domínio heterogéneo. Enquanto, os aniões e grupos carregados dos catiões distribuem-se o mais homoganeamente possível de modo a garantir a cumprimento da condição de eletroneutralidade e a maximizar as interações eletrostáticas.

Posteriormente, Lopes e Pádua ¹, utilizando um método de simulação atomística estudaram a estrutura à nanoescala de LIs da série hexafluorofostato de 1-alquil-3-metilimidazólio, $[C_nC_1im][PF_6]$. Este estudo apresentou um contributo importante para a compreensão o efeito do tamanho cadeia alquílica do catião na organização e estruturação da fase líquida de LIs. Tendo sido demonstrado que a acomodação das cadeias mais volumosas acontece sem comprometer a continuidade da rede polar. Na figura 1.4, encontram-se representadas imagens das simulações efetuadas por Lopes e Pádua, onde é esquematizada a presença dos dois domínios e demonstrado o efeito do aumento da cadeia alquílica na estruturação do sistema.

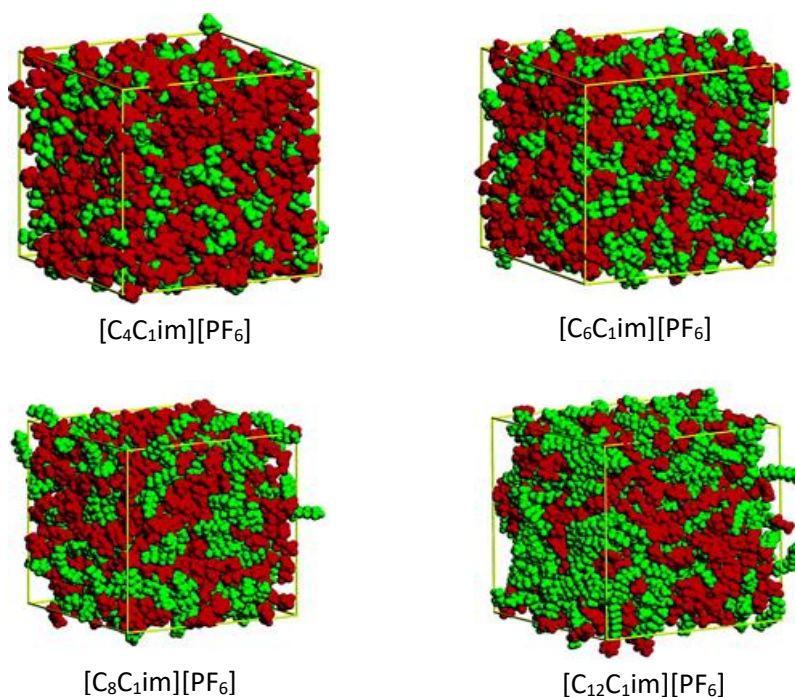


Figura 1.4. Imagens de caixas de simulação para alguns LIs da série hexafluorofosfato de 1-alkil-3-metilimidazólio $[C_nC_1im][PF_6]$. As regiões polares encontram-se representadas a vermelho enquanto as zonas apolares estão identificadas pela cor verde. Imagem adaptada de Canongia e Pádua, 2006 ¹.

Neste trabalho, para além de ter sido verificada a previsão da ocorrência de dois domínios distintos, foi também observado que a região polar apresenta uma estrutura semelhante a uma rede tridimensional de canais iónicos, enquanto a região apolar é apresentada como uma microfase dispersa ou como um domínio contínuo, dependendo do tamanho da cadeia alquílica do catião. Sendo que para as cadeias mais curtas, os domínios apolares são descritos como “pequenas ilhas “ isoladas no interior de uma rede polar contínua. Enquanto que para líquidos iónicos com cadeias mais longas, $n \geq 4$, estas “ilhas” começam a estabelecer conexões entre si, resultando na formação de um segundo domínio contínuo. Um trabalho seguinte ¹⁷, baseando-se no estudo da série, bis(trifluorometilsulfonil)amida de 1-alkil-3-metilimidazólio $[C_nC_1im][NTf_2]$, chegou-se à conclusão que o limite mínimo para a agregação das “ilhas” é dependente do tamanho dos aniões, tendo sido observado que para esta série este fenómeno é observado para $n \geq 6$.

A introdução de cadeias hidrocarbonadas mais longas induz a alteração das interações presentes no sistema iónico. Na figura 1.5 é apresentado um diagrama esquemático da variação das intensidades das interações presentes num líquido iónico aquando o aumento da cadeia alquílica.

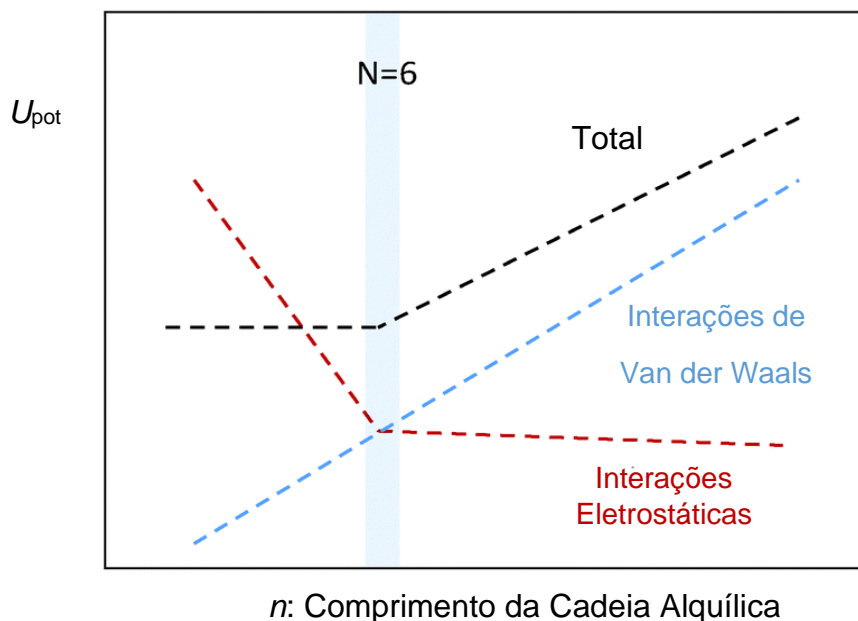


Figura 1.5. Diagrama esquemático da variação do potencial de interação U_{pot} , com o aumento da cadeia alquílica do catião do líquido iônico. Imagem adaptada de Santos *et al.*, 2015²⁵.

A penetração da cadeia hidrocarbonada na rede polar, faz com que esta se expande, levando à diminuição da intensidade das interações eletrostáticas devido ao aumento da distância entre os iões²⁴⁻²⁵. Esta tendência é prolongada até se atingir um patamar em “ n ” = 6, o que corresponde ao limite de percolação e à expansão máxima da rede polar, sem que a sua continuidade seja comprometida. Esta variação do potencial das interações anião–catião é acompanhada por um aumento linear das interações de Van der Waals, devido à introdução de grupos metileno “–CH₂–” na cadeia hidrocarbonada²⁵. Considerando a totalidade das interações, o balanço entre estes dois tipos de interação leva à formação de um patamar de potencial para “ n ” < 6, seguido por um aumento linear para “ n ” > 6. Esta alteração do potencial de interações tem um forte impacto nas propriedades químico-físicas dos líquidos iônicos²⁶.

Em suma, o conjunto destes estudos permitiu a definição destes compostos como sendo, redes de elevada densidade de carga permeadas por regiões de baixa densidade de carga¹⁷. Para além disso, estes estudos contribuíram para a caracterização da estruturação e organização da fase líquida dos líquidos iônicos. Tendo sido concluído que a complexidade destes sistemas conduz à segregação da fase líquida em dois domínios distintos, um polar e outro apolar e à formação de estruturas de médio alcance, o que faz com que os LIs sejam caracterizados como fluídos com um elevado grau de estruturação^{1, 17, 21}. Mais tarde, estas previsões acerca

da estruturação da fase líquida dos LIs foram verificadas experimentalmente por estudos de difração¹⁸ e dispersão de raios-X²⁷.

1.2.4. Características e Aplicações de Líquidos Iónicos

Tal como já foi referido na secção 1.1, os líquidos iónicos apresentam um conjunto único de propriedades, que fazem com estes compostos sejam potenciais candidatos a serem utilizados em diversas áreas. Adicionalmente, a possibilidade de ajustar as suas propriedades, torna possível aprimorar o desempenho dos LIs para uma determinada aplicação. O conjunto destes motivos justifica o aumento pelo interesse da utilização destes compostos na indústria e em aplicações práticas, nomeadamente nas áreas de eletroquímica, materiais, catálise, extração^{2, 28-29}. Nesta secção, serão abordadas três possíveis áreas de aplicação de líquidos iónicos.

LIs como Fluidos Térmicos

Os líquidos iónicos apresentam uma combinação de propriedades térmicas, nomeadamente, a sua elevada estabilidade térmica e um intervalo de fase líquida abrangente, que os tornam excelentes opções em aplicações no ramo dos fluidos de transporte de calor^{7, 30}. Para além disso, os LIs apresentam capacidades caloríficas volúmicas comparáveis ou superiores às de fluidos térmicos comerciais, baseados em hidrocarbonetos, poliaromáticos e siloxanos^{7, 30-32}. A baixa volatilidade destes compostos é também vantajosa para esta aplicação devido a reduzir o risco de combustão ou explosão, pelo que a utilização de LIs como fluidos térmicos é mais segura do que a utilização de certos óleos térmicos convencionais³²⁻³³. Tratando-se de uma aplicação relacionada com o transporte de fluidos, é fundamental que os líquidos iónicos utilizados não sejam muito viscosos. Isto pode ser solucionado pelo aumento da temperatura operacional o que é compatível com a estabilidade térmica e baixa volatilidade características destes compostos³².

Aplicações em Eletroquímica

A elevada estabilidade eletroquímica dos líquidos iónicos, potencia a sua utilização em aplicações relacionadas com a eletroquímica. A estabilidade eletroquímica de um composto é geralmente caracterizada pela sua janela eletroquímica. Este

parâmetro é definido como sendo o intervalo de potencial em que o composto não sofre redução ou oxidação. A maioria dos LIs apresenta uma janela eletroquímica mais abrangente do que as encontradas para eletrólitos aquosos³⁴. Adicionalmente, os LIs pode ser utilizados como eletrólitos na ausência de solventes orgânicos. Deste modo, os líquidos iónicos são uma alternativa mais segura aos solventes orgânicos usualmente utilizados nesta área, como por exemplo, carbonato de etileno e carbonatos de dialquil, devido a serem pouco voláteis e não inflamáveis. Por estes motivos, a aplicação de LIs em diferentes áreas da eletroquímica é uma opção promissora, pelo que o seu uso não será apenas limitado, à utilização como meio reacional em reações eletroquímicas, processos de eletrocatalise e eletrodeposição, mas também em aplicações no âmbito da produção e armazenamento de energia, como, supercondensadores, baterias e células solares^{2, 34-36}.

Aplicações em Catálise

A utilização de LIs como meio reacional em reações de catálise e em processos de separação é também uma área de interesse e uma possível aplicação para esta classe de compostos. Um dos focos principais de interesse nesta área está relacionada com reações bifásicas. Neste tipo de catálise, o catalisador é mantido numa fase enquanto o produto é isolado na outra, o que permite a reutilização do catalisador³⁷. De forma semelhante, a utilização de LIs como meio reacional pode também ser uma solução para um problema característico da catálise homogénea, a separação entre o produto e o catalisador, dado que o coeficiente de partição da maioria de catalisadores utilizado em catálise homogénea favorece a fase de líquido iónico em relação ao produto orgânico⁷. A possibilidade de ajustar a composição do LI é desejável de modo a otimizar a seletividade da reação em relação ao produto. Isto pode ser conseguido, por exemplo, pela manipulação da solubilidade preferencial de um dos reagentes²⁹. A capacidade de dissolver tanto substâncias polares como apolares, é também desejável em certas reações, podendo ser utilizado para conduzir reações que usualmente ocorrem em meios multifásicos apenas numa só fase^{7, 37-38}. No entanto, os líquidos iónicos são imiscíveis com certos solventes orgânicos o que também tem interesse prático em determinadas aplicações pois permite a utilização destes compostos como meio polar não aquoso em sistemas bifásicos³⁷⁻³⁸. Para além disso devido à sua baixa volatilidade os líquidos iónicos são solventes mais sustentáveis e “verdes” do que os solventes orgânicos tradicionais^{2, 29}.

Na figura 1.6. é apresentado um esquema resumo que relaciona algumas características dos líquidos iónicos com as aplicações abordadas nesta secção.

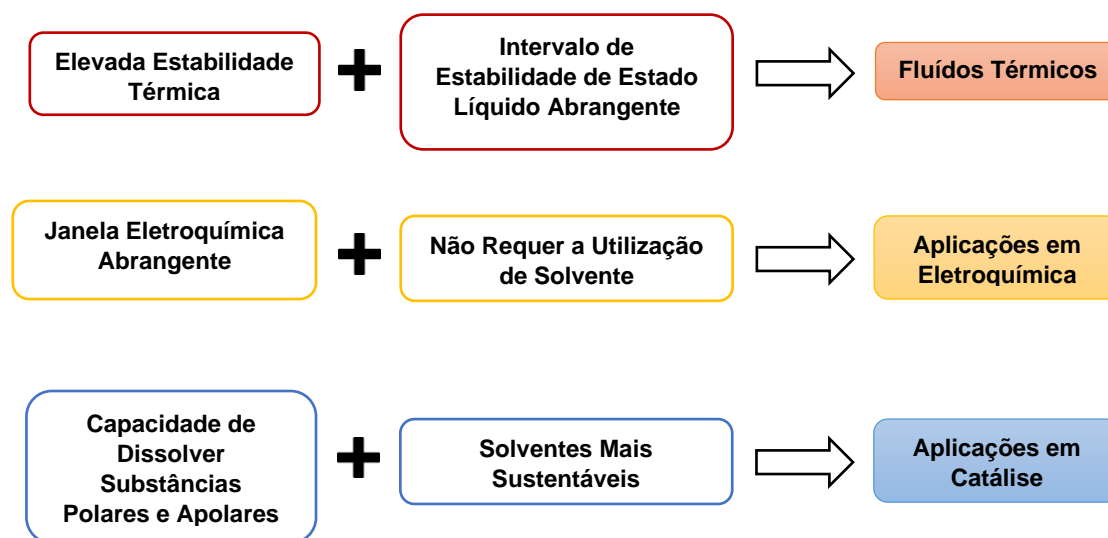


Figura 1.6. Esquema resumo sumarizando a relação entre as características e aplicações de líquidos iónicos.

1.3. Determinação de Propriedades Químico-Físicas de Líquidos Iónicos

As propriedades químico-físicas dos líquidos iónicos são de grande importância tanto num ponto de vista fundamental, associado à compreensão da natureza e comportamento destes compostos a nível molecular, como num ponto de vista mais aplicado e prático, onde é necessário um conhecimento rigoroso e informação de elevada precisão acerca destas propriedades de forma a maximizar o desempenho e otimizar aplicação de líquidos iónicos num determinada processo. Nesta secção, será apresentado um estado da arte relativo à determinação de propriedades químico-físicas de líquidos iónicos, nomeadamente, às estudadas neste trabalho de dissertação:

- Pressões de vapor;
- Capacidades caloríficas;
- Estabilidade térmica;
- Comportamento térmico.

Ao longo desta secção, será discutido o efeito da estrutura molecular, interações moleculares e estruturação da fase líquida nas propriedades termofísicas apresentadas.

1.3.1. Pressões de Vapor

O conhecimento acerca das pressões de vapor e de propriedades termodinâmicas de vaporização de líquidos iônicos é fundamental para a compreensão da organização da fase líquida destes compostos e para a avaliação das suas energia coesivas, assim como para a caracterização da natureza da correspondente fase gasosa ^{26, 39}. Para além disso, informação de elevada precisão relativa a estas propriedades termodinâmicas é necessária para a validação de modelos de campo de forças, utilizados, em diversas técnicas de simulação, como, dinâmica molecular e Monte Carlo, usadas para descrever o comportamento de LIs ^{16, 39}. As propriedades termodinâmicas de vaporização são ainda importantes para o desenvolvimento de métodos semi-empíricos para a previsão de propriedades de líquidos iônicos ^{1, 26, 40}.

Durante muito tempo, os líquidos iônicos eram considerados compostos não voláteis, com pressões de vapor não mensuráveis. Em 2005, Earle *et al.* ⁴¹ demonstrou que certos LIs podem ser destilados a baixas pressões sem que ocorra a sua decomposição térmica ⁴¹.

A competição entre os mecanismos de vaporização e decomposição térmica em combinação com a baixa volatilidade dos líquidos iônicos, dificulta a medição das pressões de vapor destes compostos, sendo que para determinadas famílias de LIs, o processo de degradação é iniciado a temperaturas demasiado baixas, para que a vaporização ocorra apreciavelmente ⁴⁰. Isto foi verificado, em estudos anteriores ⁴², onde foi reportado que a medição de pressões de vapor de $[C_4C_{1im}][PF_6]$ utilizando a técnica de efusão de Knudsen, não foi possível devido à degradação do líquido iónico em vácuo para temperaturas na zona dos 470 K. No entanto, em estudos posteriores foi avaliada a estabilidade térmica $[C_4C_{1im}][NTf_2]$ e a possibilidade de estudar a volatilidade deste líquido iónico. Este estudo foi seguido pela publicação dos primeiros resultados experimentais de pressões de vapor para a série $[C_nC_{1im}][NTf_2]$ ($n = 2, 4, 6, 8$) ⁴³. Neste trabalho, as pressões de vapor foram determinadas pelo método integrado de efusão de Knudsen e a avaliação do grau de degradação das amostras foi efetuada com recurso à espectroscopia de infravermelho. Deste modo, os autores deste trabalho demonstraram que é possível efetuar um estudo adequado da volatilidade desta família de LIs, o que levou ao desenvolvimento e publicação de outros estudos relativos à volatilidade desta série homóloga, recorrendo a diversas metodologias: termogravimetria ⁴⁴, microcalorimetria Calvet de *drop* ⁴⁵, método da transpiração ⁴⁶ e espetrometria de massa ⁴⁷⁻⁴⁸.

No entanto, os resultados obtidos por estes estudos apresentavam grandes discrepâncias entre si, o que estaria relacionado com a presença de impurezas ou a degradação parcial das amostras. Em 2011, foi publicado o primeiro estudo de medições de pressões de vapor com elevada precisão para a série $[C_nC_{1im}][NTf_2]$ ($n = 2 - 8, 10, 12$), por um método de efusão de Knudsen acoplado a uma microbalança de quartzo²⁶. Este trabalho foi seguido por um estudo relativo ao efeito da simetria do catião, onde foi estudada a volatilidade da série bis(trifluorometilsufonil)imida de 1,3-dialquilimidazólio $[C_nC_{nim}][NTf_2]$ ($N = 2, 3, 4, 5, 6$)⁴⁹ e $[C_nC_{nim}][NTf_2]$ ($N = 7, 8, 9, 10$)²⁴. Com base nestes estudos, concluiu-se que a série simétrica, $[C_nC_{nim}][NTf_2]$, é mais volátil do que a correspondente série assimétrica, $[C_nC_{1im}][NTf_2]$, sendo que foi verificado que esta diferenciação é governada pelo termo entálpico. Verevkin *et al.* chegaram à mesma conclusão com base no estudo da família de LIs, $[C_nC_{1im}][Br]$ e da correspondente série simétrica $[C_nC_{nim}][Br]$ ⁵⁰. Os menores valores de entalpia de vaporização apresentados pelos LIs, estão relacionados com uma diminuição na intensidade das interações eletrostáticas^{24, 49-50}. Através dos resultados apresentados por Santos *et al.*^{24, 49} verificou-se ainda a presença de um efeito par-ímpar, onde valores mais altos de entalpia e entropia são observados para LIs com um número ímpar de carbonos na cadeia alquílica.

Um dos aspetos mais interessantes no estudo das propriedades de vaporização de líquidos iônicos é a variação das propriedades termodinâmicas de vaporização com o aumento da cadeia hidrocarbonada. Santos *et al.*²⁶ observou uma variação no declive das representações gráficas de entalpia e entropia de vaporização em função da cadeia alquílica de $[C_nC_{1im}][NTf_2]$ quando " n " = 6. Esta observação apresenta suporte experimental para a estruturação da fase líquida de LIs em dois domínios distintos (polar e apolar)^{1, 16-17, 22-23} tal como já foi descrito a secção 1.3. Deste modo, a variação dos perfis de entalpia e entropia em função do número de carbonos na cadeia alquílica do catião, refletem uma alteração na estruturação da fase líquida a partir de $[C_6C_{1im}][NTf_2]$, sendo que " n " = 6 identifica-se com o limite de percolação (" n " mínimo para a formação de um domínio apolar contínuo) e é denominado como comprimento crítico da cadeia alquílica (CAS)²⁵. Para além disso, a variação do declive, que reflete a alteração do valor de incremento por grupo " $-CH_2-$ " (figura 1.7) é consequência do equilíbrio entre as interações eletrostáticas e as interações de van der Waals²⁴⁻²⁶. Posteriormente este comportamento foi também observado para outras famílias de LIs $[^1C_n^2C_2Py][NTf_2]$ ²⁵, $[C_nC_{nim}][NTf_2]$ ²⁴.

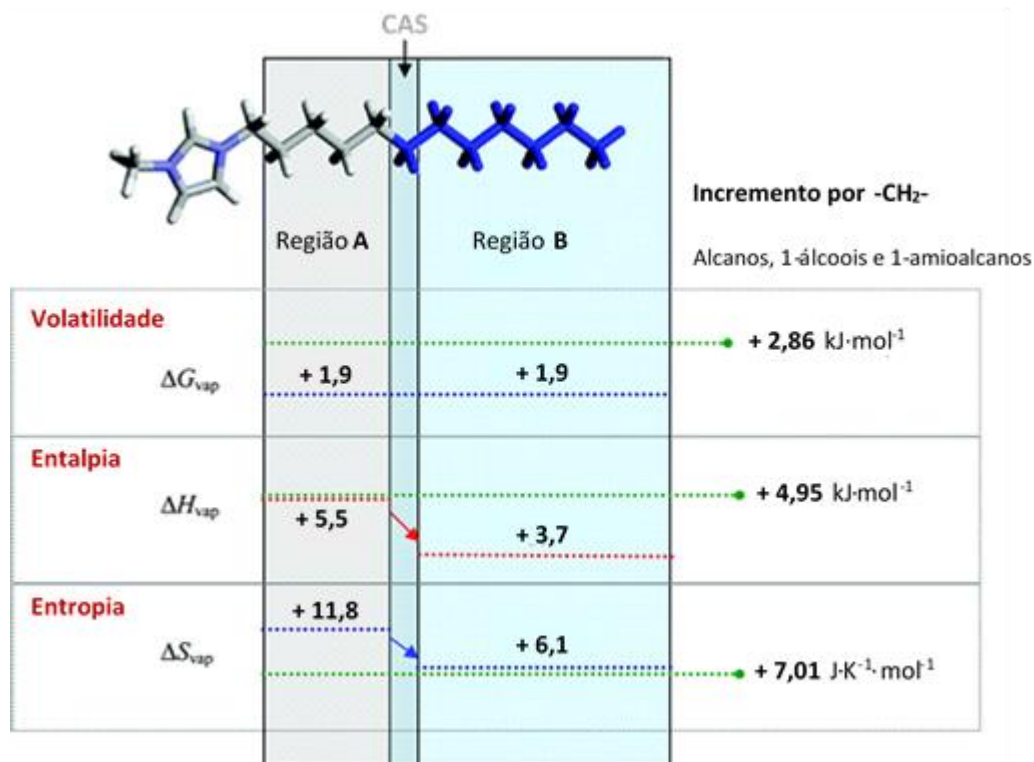


Figura 1.7. Esquemática dos incrementos por grupo metileno, “-CH₂-” das propriedades termodinâmicas de vaporização para a série homóloga [C_nC₁im][NTf₂] e comparação com os incrementos característicos por famílias de derivados de alcanos. Imagem adaptada de Santos *et al.*, 2011²⁶.

Nos últimos anos, foram publicados diversos estudos de volatilidade para outras famílias de líquidos iónicos. Verevkin *et al.* publicaram um conjunto de trabalhos relativos à determinação de pressões de vapor de líquidos iónicos baseados no catião de imidazólio e com diversos aniões, [BF₄]⁻⁵¹, [PF₆]⁻⁵², [B(CN)₄]⁻⁵³, [CF₃CO₂]⁻⁵⁴, [CH₃SO₃]⁻⁵⁵, [FAP]⁻⁵⁶, [OTf]⁻⁵⁷, por um método de QCM com vaporização de Langmuir e por termogravimetria “TGA”. Tendo-se verificado que LIs compostos por aniões simétricos e de menores dimensões como [BF₄]⁻ e [PF₆]⁻ tendem a ser menos voláteis devido a exibirem em empacotamento da fase condensada mais coeso e organizado⁵².

Estudos com outros catiões também foram realizados, nomeadamente catiões baseados no anel piridínio^{25, 47-48, 58-60}, anel pirrolidínio⁶¹ e em tetraalquilfosfónio⁶². Santos *et al.* estudaram as séries bis(trifluorometilsulfonil)amida de 1-álquiltridínio [C_nPy][NTf₂] (n = 2, 3, 4)⁵⁸ e bis(trifluorometilsulfonil)amida de 2-álquil-1-etilpiridínio [C_n¹C₂Py][NTf₂] (n = 2 – 10)²⁵. Nestes trabalhos, foi apresentada uma comparação dos resultados obtidos para estas famílias de LIs, com os valores obtidos anteriormente para a série [C_nC₁im][NTf₂]²⁶, de onde se observou que as séries com anel piridínio são menos voláteis do que as séries constituídas por catiões de imidazólio. Esta observação está relacionada com o facto de haver um maior grau de localização de carga no catião

piridínio, o que leva a um aumento da intensidade das interações eletrostáticas, o que é associado com um aumento da entalpia de vaporização ^{25, 58}.

Para além de ter conduzido a diversos estudos acerca da volatilidade de líquidos iónicos, a demonstração da possibilidade de vaporizar LIs sem que ocorra a sua decomposição, levou também a um crescimento na quantidade de estudos relativos à caracterização natureza da fase gasosa de líquidos iónicos e ao conhecimento do mecanismo de vaporização destes compostos ⁴⁰. Enquanto que o mecanismo apresentado inicialmente por Earle *et al.* ⁴¹ em 2006, descrevia que a fase gasosa era constituída por espécies iónicas separadas, estudos posteriores baseados em diferentes técnicas (microcalorimetria Calvet de drop ⁴⁵, espectrometria de massa ^{47, 63}, fotoionização ⁶⁴) apresentaram uma hipótese contrária à anteriormente referida, onde a fase gasosa de um líquido iónico é descrita como sendo constituída por pares iónicos. Uma das evidências está relacionada com a variação de energia coesiva associada à vaporização de um LI. Os valores de $\Delta_1^g H_m^o$ obtidos por Santos *et al.* ⁴⁵ para a família $[C_n C_{1im}][NTf_2]$ eram compreendidos entre o intervalo 130 a 180 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, valores estes muito inferiores aos previstos assumindo o mecanismo de vaporização via separação de espécies iónicas ($300 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) ^{41, 65-66}. Atualmente, já é bem estabelecido que a vaporização de um líquido iónico aprótico é descrita pela transição de uma fase condensada para uma fase gasosa constituída por pares iónicos (figura 1.8)

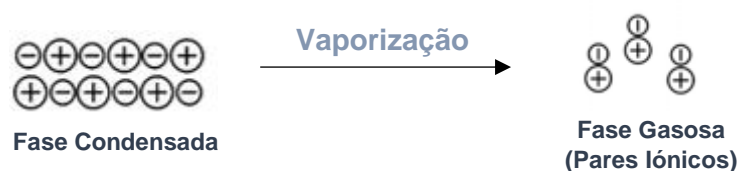


Figura 1.8. Representação esquemática do processo vaporização de líquidos iónicos, com base no mecanismo de vaporização sob a forma de pares iónicos. Imagem adaptada de Esperança *et al.*, 2010 ⁴⁰.

Na figura 1.9, é apresentado um diagrama esquemático das energias relativas de um líquido iónico nos estados, líquido, gasoso com contacto entre iões, gasoso com espécies iónicas isoladas, determinadas através de cálculos de modelação molecular ⁶⁷⁻⁶⁸. O mecanismo de vaporização com formação de pares iónicos em fase gasosa para o caso de líquidos iónico apróticos é favorecido quando a vaporização ocorre a temperaturas moderadas (inferiores a 600 K), sendo de prever que vaporização a temperatura elevadas favoreçam a formação de iões isolados por razões entrópicas e pelo facto de se observar uma diminuição da força electroestática.

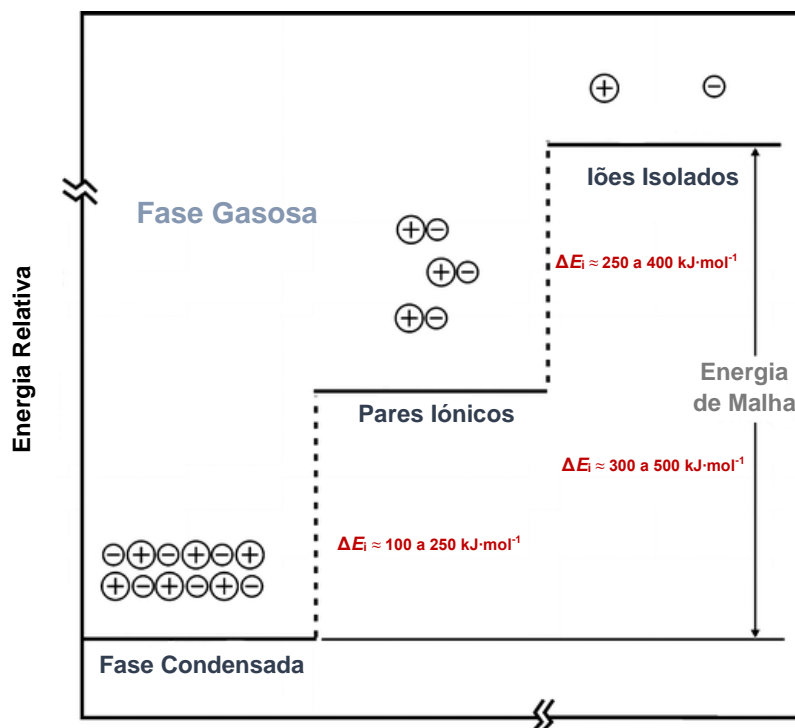


Figura 1.9. Representação esquemática das energias relativas de três estados de líquidos iônicos: fase condensada, fase gasosa (pares iônicos), fase gasosa (íons isolados). Imagem adaptada de Esperança *et al.*, 2010⁴⁰.

1.3.2. Capacidades Caloríficas de Líquidos Iônicos

Em semelhança ao que foi referido acerca das pressões de vapor, o conhecimento relativo às capacidades caloríficas de líquidos iônicos é fundamental para a determinação dos valores das propriedades termodinâmicas, como, entalpias e entropias. Para além disso devido ao interesse da utilização como fluídos de transferência de calor referido na secção 1.3., informação precisa sobre as capacidades caloríficas de LIs é necessária para que a aplicabilidade destes compostos nesta área seja adequadamente avaliada e otimizada.

A maioria das medições de capacidades caloríficas de líquidos iônicos, são efetuadas por calorimetria diferencial de varrimento (DSC) ou calorimetria diferencial de varrimento com modulação de temperatura (TM-DSC). No entanto estas técnicas têm uma incerteza de pelo menos 5%⁶⁹. Metodologias mais precisas como calorimetria adiabática⁶⁹⁻⁷² e calorimetria de drop são também utilizadas⁷³⁻⁷⁴.

Paulechka *et al.*^{70, 72, 75-76} e Shimizu *et al.*^{71, 77-78} estudaram a capacidade calorífica da série $[\text{C}_n\text{C}_{1m}][\text{NTf}_2]$ e avaliaram a dependência desta propriedade

termodinâmica com o tamanho da cadeia hidrocarbonada do catião ⁷⁰⁻⁷². Neste trabalhos, foi observada uma correlação linear entre os valores de capacidade calorífica molar, $C_{p,m}^o$, e o número de carbonos da cadeia alquílica do catião. Sendo que a adição de cada grupo de metileno “-CH₂-“ corresponde a um incremento do valor de $C_{p,m}^o$ de 31,2 J·K⁻¹·mol⁻¹ a uma temperatura de 298,15 K. Este valor é semelhante ao encontrado para famílias de líquidos moleculares como n-alcenos, 1-alcenos e 1-cloroalcenos. Isto sugere que apesar dos líquidos iônicos apresentarem um conjunto de interações mais complexas devido ao balanço entre interações eletrostáticas e não eletrostáticas, as regiões apolares destes compostos apresentam uma estrutura e um grau de agitação térmica semelhante aos líquidos moleculares ⁷⁰⁻⁷¹. Paulechka observou ainda que a contribuição por cada grupo de metileno para o valor de $C_{p,m}^o$ aumenta com a temperatura. Tais observações relativamente à variação de $C_{p,m}^o$ com o número de carbonos na cadeia alquílica do catião foram também verificadas em estudos posteriores ⁷⁹⁻⁸⁰. Em 2010 Paulechka publicou uma compilação com valores de capacidades caloríficas de líquidos iônicos ⁶⁹. Nesta publicação o autor refere que os incrementos por grupo de metileno são semelhantes para diversas séries de LIs, apresentando um o valor médio de 32,1 J·K⁻¹·mol⁻¹ para $T = 298,15$ K. Isto valida a aplicabilidade de procedimentos aditivos para a previsão de valores de C_p para diferentes famílias de líquidos iônicos ⁶⁹.

Em 2012, Rocha *et al.* ⁷⁴ mediram as capacidades caloríficas da série [C_nC_{1im}][NTf₂] (n = 2 - 8, 10, 12) utilizando um calorímetro de *drop* de alta precisão. Neste trabalho, contrariamente ao que foi observado nos estudo referidos até agora, observou-se um desvio na linearidade entre a capacidade calorífica molar e o número de carbonos na cadeia alquílica “n” para “n” = 6. À semelhança do que foi visto para as pressões de vapor, esta variação de declive indica um aumento da contribuição por grupo metileno para o valor de capacidade calorífica do LI a partir de “n” = 6 e reflete a alteração na estruturação da fase líquida dos líquidos iônicos já descrita anteriormente. Os autores atribuíram a deteção desta variação ao número de LIs estudados (os trabalhos anteriores focaram-se maioritariamente no estudo de membros da série [C_nC_{1im}][NTf₂] com um número par de carbonos na cadeia hidrocarbonada o que dificulta a deteção da alteração do declive ao longo do perfil de capacidade calorífica em função do comprimento da cadeia alquílica) e à elevada precisão do calorímetro utilizado ⁷⁴. Mais recentemente, Santos *et al.* publicaram um estudo de capacidades caloríficas para a família [C_nC_{1im}][PF₆] ⁷³, onde foi observável o efeito par-ímpar na

dependência das capacidades caloríficas com o número de carbonos, que estará relacionado com um efeito de preferência orientacional do terminal “-CH₃”.

Coutinho *et al.* publicaram valores de capacidades caloríficas para oito líquidos iônicos com o mesmo catião, [C₂C₁im]⁺ e com diferentes aniões. Verificou-se que os valores de $C_{p,m}^0$ aumentam com o tamanho do anião (aumento do número de átomos). Outros trabalhos demonstraram a mesma variação para outros líquidos iônicos, incluindo não só catiões de imidazólio, mas também catiões baseados em anéis piridínicos e pirrolidínicos: [C₂C₁im]⁺ ⁷⁹, [C₄C₁im]⁺ ⁸¹, [C₄Py]⁺ ⁸², [C₄C₁Pirr]⁺ ⁸³, [C₆C₁im]⁺, [C₄C₁Py]⁺ e [C₆C₁Py]⁺ ⁸⁴ e diferentes aniões.

Apesar de geralmente o anião apresentar um maior impacto do que o catião nas propriedades termofísicas dos líquidos iônicos ⁷⁹. Estudos relativos ao efeito da natureza do catião mantendo o tamanho da cadeia hidrocarbonada também são encontrados na literatura ^{83, 85-86}. Com base nos resultados obtidos nestes trabalhos, verificou-se que para líquidos iônicos análogos é observada a seguinte sequência de $C_{p,m}$.

Pirrolidínio (15 átomos) > Piridínio (12 átomos) > Imidazólio (10 átomos)

O aumento da capacidade calorífica molar com o número de átomos de um composto é esperado, dado que corresponde a um maior número de modos de armazenamento de energia (vibracionais, rotacional e translacional) ^{73, 82, 84, 86}. Em 2008, Gardas e Coutinho reuniram os valores experimentais de $C_{p,m}$, de diferentes fontes, para 21 líquidos iônicos e representaram graficamente estes resultados em função do volume molar dos respetivos LIs. Com base nisto, foi observada uma boa correlação linear entre estas duas propriedades, tendo-se obtido uma percentagem média de desvio de 1,85%. Posteriormente, Paulechka *et al.* ⁸⁷ mediram as capacidades caloríficas de 19 LIs constituídos por diversos aniões e catiões utilizando um calorímetro adiabático. Com este estudo, os autores verificaram que o valor de capacidade calorífica volúmica, C_p^0/V , mantém-se constante para os líquidos iônicos estudados, tendo-se obtido um valor médio de 1,95 J·K⁻¹·cm⁻³ com uma incerteza de ± 5%. Para além disso, foi demonstrado que a capacidade calorífica volúmica aumenta linearmente com a temperatura no intervalo estudado (258 a 370 K) ⁸⁷. Mais recentemente e com base em medições e capacidade calorífica com uma maior resolução, Rocha *et al.* evidenciaram a existência de uma diminuição de C_p^0/V para a série [C_{*n*}C₁im][NTf₂] entre “*n*” = 2 e “*n*” = 5, chegando a um estacionário de 1,92 J·K⁻¹·cm⁻³ a partir de “*n*” = 7 (figura 1.10). Os autores explicaram esta observação com base na diminuição da densidade dos LIs

entre “ n ” = 2 e “ n ” = 5 e num equilíbrio entre a diminuição da densidade e o aumento de capacidade calorífica volúmica por grupo de metileno a partir de “ n ” = 7.

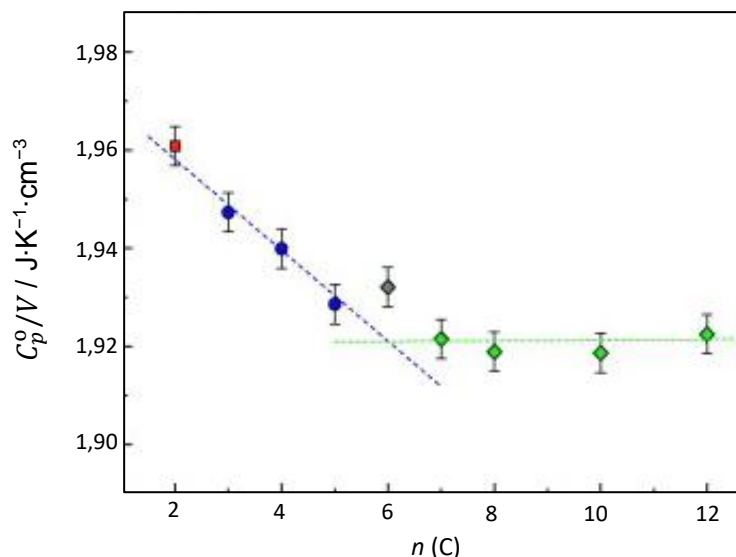


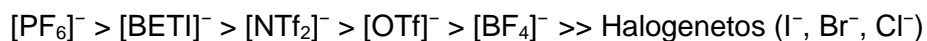
Figura 1.10. Capacidades caloríficas volúmicas, C_p^o/V , em função do número de carbonos da cadeia alquílica do catião $n(C)$, para a série bis(trifluorometilsulfonyl)imida de 1-alkil-3-metilimidazólio, $[C_nC_1\text{im}][\text{NTf}_2]$. $[C_2C_1\text{im}][\text{NTf}_2]$ ■; $[C_3C_1\text{im}][\text{NTf}_2]$ - $[C_5C_1\text{im}][\text{NTf}_2]$ ●; $[C_6C_1\text{im}][\text{NTf}_2]$ ◆; $[C_7C_1\text{im}][\text{NTf}_2]$ - $[C_{12}C_1\text{im}][\text{NTf}_2]$ ◆. Imagem adaptada de Rocha *et al.*, 2012⁷⁴.

1.3.3. Estabilidade Térmica

A estabilidade térmica é uma propriedade termofísica importante para a validação da aplicabilidade de líquidos iónicos em áreas que requerem a sua utilização a elevadas temperaturas. Adicionalmente, devido às baixas volatilidades dos líquidos iónicos o seu limite máximo de temperatura de utilização é frequentemente definido pela sua estabilidade térmica. Esta propriedade é definida pela temperatura de decomposição, T_d , e é geralmente avaliada por análise termogravimétrica (TGA)⁸⁸. Os líquidos iónicos usualmente apresentam uma boa estabilidade térmica com temperaturas de decomposição perto de 673 K (400 °C)⁸⁸⁻⁹⁰. No entanto, o processo de decomposição térmica é dependente da composição do líquido iónico^{88, 91}.

A decomposição térmica de um líquido iónico é maioritariamente definida pela natureza do anião, mais precisamente, pelo seu carácter nucleofílico e pela sua capacidade de coordenação^{84, 89}. Deste modo, aniões com maior nucleofilicidade, como os halogenetos, estão associados a temperaturas de decomposição mais baixas, enquanto aniões como $[\text{NTf}_2]^-$ e $[\text{PF}_6]^-$, estão relacionados com temperaturas de decomposição mais elevadas⁸⁴. Sendo que a diferença de T_d entre LIs compostos por halogenetos e

LIs compostos por outros aniões pode ir até 100 a 150 °C⁸⁸⁻⁸⁹. Com base na literatura⁸⁹⁻⁹¹ a estabilidade térmica relativa de alguns dos aniões mais comuns é apresentada pela seguinte sequência, onde ([BETI]⁻ = bis(pentafluoroetilsulfonyl)imida).



O efeito do catião na estabilidade térmica de um líquido iónico é menos significativo do que o efeito do anião. O comprimento da cadeia alquílica do catião pouco influencia o valor de T_d ^{84, 88-89, 92}. Tal observação, foi verificado para os catiões $[\text{C}_n\text{C}_1\text{im}]^+$ ^{89, 92} e $[\text{C}_n\text{C}_1\text{py}]^+$ ⁸⁴ com diferentes aniões. A natureza do catião também não apresenta um impacto muito significativo. No entanto, catiões baseados no anel de imidazólio tendem a ser mais termicamente estáveis do que por exemplo, catiões com base o anel piridínio e no grupo de tetralquilamónio. Esta tendência deverá estar relacionada com o facto do anel de imidazólio apresentar um maior grau de deslocalização de carga^{84, 90-91}. A substituição dos hidrogénios do anel catiónico por grupos alquilo aumenta a estabilidade térmica do líquido iónico. Este efeito é especialmente notável para a substituição na posição 2 do anel de imidazólio, devido ao carácter ácido deste átomo de hidrogénio^{84, 89, 91}.

Em 2004, Kosmulski *et al.*⁹³ avaliaram a estabilidade térmica a longo termo de um conjunto de líquidos iónicos. Com base nos resultados, os autores deste trabalho indicaram que as análises de TGA em modo de varrimento de temperatura tendem a superestimar a estabilidade térmica destes compostos. Sendo que foi demonstrado que LIs constituídos pelo catião de alquilimidazólio exibem sinais de degradação numa extensão apreciável, quando mantidos a 473 K (200 °C) durante um período de 10h.

1.3.4. Comportamento Térmico

Tal como já foi referido, os LIs são compostos iónicos que devido à assimetria, dimensão e grau de deslocalização de carga dos seus iões, exibem interações eletrostáticas muito mais fracas do que as encontradas em sais convencionais. Estas

características dificultam o processo de cristalização, resultando numa diminuição da temperatura de fusão, T_m ^{1, 3, 16-17}. Devido a estas características, muitos líquidos iónicos formam um sólido amorfo quando sujeitos a um abaixamento de temperatura^{73, 94}. A cinética da cristalização apresenta um papel importante no estudo do equilíbrio sólido-líquido de líquidos iónicos, sendo que velocidades de arrefecimento elevadas favorecem a formação do estado vítreo em relação ao estado cristalino⁷³.

A maioria dos estudos relativos a equilíbrio sólido-líquido são efetuados por calorimetria diferencial de varrimento ou por calorimetria adiabática. Contudo, existe uma forte inconsistência na informação encontrada na literatura relativa ao comportamento térmico de líquidos iónicos. Isto é devido ao facto de certos parâmetros experimentais como, velocidade de aquecimento/arrefecimento, período de equilibração e presença de impurezas influenciarem significativamente as propriedades termodinâmicas derivados da análise de comportamento térmico⁹⁵.

Em 1999, Holbrey *et al.*⁹² publicaram um estudo relativo ao comportamento térmico da série $[C_nC_{1im}][BF_4]$, ($n = 0 - 18$). Com base nos resultados obtidos foi reportada a existência de três comportamentos distintos dependendo do tamanho da cadeia alquílica do catião:

- **Cadeia curta ($n < 3$):** sólidos cristalinos, com fortes interações no estado sólidos e pontos de fusão relativamente altos.
- **Cadeia intermédia ($3 < n < 10$):** compostos com um intervalo de estado líquido abrangente e com tendência a vitrificar no arrefecimento.
- **Cadeia longa ($n > 10$):** comportamento cristalino complexo com ocorrência de mesomorfismo resultante da presença de regiões polares e apolares.

Neste estudo, foi ainda verificado que a dependência das temperaturas de fusão com o número de carbonos da cadeia alquílica não linear, apresentando em vez disso uma forma de “V”. Esta observação foi posteriormente verificada para outras séries homólogas de líquidos iónicos $[C_nC_{1im}][NTf_2]$, $[C_nC_{n1im}][NTf_2]$ ⁹⁶, $[C_nC_{1im}][PF_6]$ ⁷³, $[^1C_nPy][NTf_2]$, $[^1C_2^2C_nPy][NTf_2]$, $[^1C_2^4C_nPy][NTf_2]$, $[^1C_n^4C_nPy][NTf_2]$ ⁹⁵.

Nestas publicações foi demonstrado que a temperatura de fusão de uma série homóloga de LIs, tende a diminuir até “ n ” = 6 (CAS) e aumenta ao longo da série a partir de “ n ” > 6, o que à semelhança do que foi observado para as propriedade de $p(T)$ e C_p , evidencia a alteração da estruturação e organização da fase líquida e a intensificação da nanoestruturação que acontece na região de comprimento crítico da cadeia alquílica^{1, 17, 26, 73-74, 96}.

Com base nos estudos referidos concluiu-se que a dependência de T_m com n é explicada pelo balanço entre as interações eletrostáticas e as interações de van der Waals (termo entálpico) e também pelas alterações na capacidade de empacotamento face a modificações da estrutura molecular do LI. Assim, é observado que:

- **Antes de CAS ($n < 6$):** O crescimento da cadeia alquílica aumenta a distância entre os iões diminuindo assim a intensidade das interações eletrostáticas. A adição de grupos metileno “-CH₂-” também leva a um aumento da entropia conformacional da fase líquida, o que se traduz num aumento da entropia associada ao processo de fusão, $\Delta_s^l S_m^o$, e à perturbação do mecanismo de empacotamento. Todos estes fatores contribuem para a instabilidade da fase sólida, o que resulta numa diminuição de T_m ^{73, 95-96}.
- **Após CAS ($n > 6$):** Para cadeias com um número de carbonos superior a 6 é observado um aumento regular da temperatura de fusão, associado aos aumentos também regulares na entalpia e entropia de fusão. A adição de grupos metileno “-CH₂-” resulta no aumento das interações de van der Waals (entalpia) e o aumento da entropia conformacional da fase líquida (entropia) ^{73, 95-96}. A dependência das propriedades termodinâmicas de fusão: T_m , $\Delta_s^l H_m^o$ e $\Delta_s^l S_m^o$ com o número de carbonos da cadeia hidrocarbonada do catião é muito semelhante à exibida por alcanos, o que evidencia a nanoestruturação dos líquidos iónicos onde as cadeias alquílicas se segregam das regiões polares do LI, levando à formação de um domínio apolar ^{1, 73, 95-96}.

À semelhança ao que foi reportado por Holbrey *et al.* ⁹² foi observado que líquidos iónicos com comprimentos de cadeia alquílica perto de CAS têm tendência a não cristalizar. Isto acontece, porque a dependência da temperatura de cristalização com n é oposta à verificada para a temperatura de fusão, o que leva a uma sobreposição destas duas transições para LI com cadeias de tamanho intermédio ^{73, 95}.

A variação da temperatura de transição vítrea, T_g , em função n é diferente da observada para a temperatura de fusão. No entanto, é também observável uma alteração de comportamento na região de CAS, para a dependência desta propriedade com o número de carbonos da cadeia hidrocarbonada.

- **Antes de CAS ($n < 6$):** É observado um aumento de T_g com a adição de grupos “-CH₂-” o que demonstra um aumento da estabilidade do estado vítreo. Sendo um estado amorfo, não existem requerimentos de empacotamento cristalino, pelo que a estabilidade do vidro é apenas

dependente da intensidade das interações existentes. Com base nisto, o aumento de T_g está associado à intensificação das interações de van der Waals ⁹⁶.

- **Após CAS ($n > 6$):** Para a série homóloga $[C_nC_{1im}][NTf_2]$ e $[C_nC_{nim}][NTf_2]$ ⁹⁶, o incremento de grupos de metileno tem o mesmo efeito na fase líquida e na fase sólida, resultando num patamar na representação de T_g em função de n . Por outro lado, para séries com o catiões de piridínio foi observado um pequeno aumento regular de T_g com o número de carbonos ⁹⁵.

A natureza do anião e do catião também influencia o comportamento térmico do líquido iónico, características estruturais e eletrónicas dos iões, como simetria, dimensão e distribuição de carga, apresentam um impacto nas temperaturas de fusão dos líquidos iónicos ⁹⁷. Aniões esféricos, com um maior grau de simetria e de menores dimensões como hexafluorofosfato, $[PF_6]^-$ e tetrafluoroborato, $[BF_4]^-$ estabelecem interações eletrostáticas catião–anião mais fortes em comparação com aniões mais volumosos e com uma estrutura mais irregular, como o $[NTf_2]^-$. Isto traduz-se num empacotamento da fase cristalina mais eficiente para os aniões $[BF_4]^-$ e $[PF_6]^-$, o que justifica os seus pontos de fusão mais elevados ⁹⁶⁻⁹⁷. De forma análoga, catiões com um maior grau de localização de carga e de simetria apresentam temperaturas de fusão mais elevadas devido ao aumento da intensidade das interações eletrostáticas ^{5, 97}. Por outro lado, a introdução de grupos funcionais na estrutura do catião pode levar a alterações do ponto de fusão, sendo que o sentido da variação é dependente na natureza do grupo a ser inserido ⁹⁷.

1.4. Metilação na Posição C2 do Anel de Imidazólio

Tal como foi discutido nas secções anteriores, fatores como estruturação, tipo de interações e ordenamento a nível molecular influenciam diretamente as propriedades químico-físicas dos líquidos iónicos ⁹⁷. Deste modo, alterações a nível molecular são

refletidas nas propriedades macroscópicas. A metilação na posição C2 do anel imidazólio é um dos efeitos estruturais com mais interesse no estudo de líquidos iónicos, devido ao forte impacto que apresenta nas propriedades termofísicas e de transporte destes compostos ⁹⁸⁻⁹⁹. Tal conhecimento, é fundamental para a preparação e design de líquidos iónicos para uma determinada aplicação ⁹⁹.

1.4.1. Estrutura Eletrónica do Anel de Imidazólio

Para a compreensão do impacto de uma alteração a nível molecular, como a metilação na posição C2 do anel de imidazólio, nas propriedades macroscópicas de um sistema, o conhecimento sobre a estrutura eletrónica destes sistemas é fundamental. Na figura 1.11 é apresentada a estrutura eletrónica do catião 1–alquil–3–metilimidazólio, caracterizada por Hunt *et al.* ¹⁰⁰ por recurso a métodos computacionais.

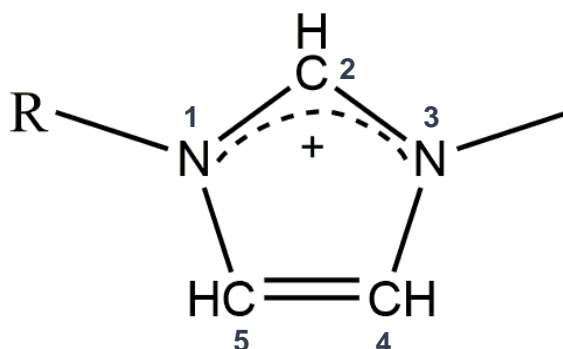


Figura 1.11. Estrutura molecular e eletrónica do catião 1–alquil–3–metilimidazólio, $[C_nC_1im]^+$.

A estrutura eletrónica do catião 1–alquil–3–metilimidazólio por:

- região de deslocalização de carga entre N1–C2–N3 com a configuração de 3–centros–4–eletrões;
- ligação dupla entre C4 e C5;
- deslocalização na região central,

Os átomos de hidrogénio de C2, C4 e C5 apresentam cargas idênticas. No entanto, C2 é positivamente carregado devido ao défice eletrónico da ligação C=N, enquanto C4 e C5 são praticamente neutros. Como consequência, o átomo de hidrogénio ligado a C2 apresenta um maior grau de acidez, o que favorece a formação de ligações de hidrogénio com o anião ¹⁰⁰. Isto faz com que esta posição seja um local preferencial para

a interações anião–catião, o que explica a sua importâncias nas propriedades químico-físicas de líquidos iónicos.

1.4.2. Efeito da Metilação na Posição C2 do Anel de Imidazólio nas Propriedades Químico-Físicas de LIs

Atualmente, é já conhecido que o efeito da metilação na posição C2 do anel de imidazólio em certas propriedades químico-físicas de líquidos iónicos, como temperatura de fusão, viscosidade e condutividade é contraintuitivo. A substituição do átomo de hidrogénio ligado a C2 por um grupo metilo, bloqueia a capacidade do catião estabelecer ligações de hidrogénio com o anião. Usualmente, a presença de ligações de hidrogénio resulta no aumento da energia coesiva, o que é associado com pontos de fusão mais altos e um aumento da viscosidade^{20, 98-99, 101}. No entanto, o efeito contrário é experimentalmente verificado^{20, 99, 101}. A primeira publicação sobre este tema surgiu em 1996, por Bonhôte *et al.*²⁰ onde foram reportados os pontos de fusão e valores de viscosidade líquidos iónicos baseados em 1,3–dialquilimidazólio e com diferentes aniões. Com base nos resultados apresentados, foi observado que a metilação em C2 leva a valores de viscosidade cerca de 3 vezes superiores e a aumentos entre 50 a 120 °C na temperatura de fusão. Para além disso, foi também verificado, que os efeitos resultantes da metilação nas posições C4 ou C5 são muito menos significativos, o que evidencia a importância do hidrogénio na posição C2 nas propriedades químico-físicas destes LIs^{20, 99}.

Nas últimas décadas, surgiu um conjunto de estudos experimentais e teóricos sobre a natureza efeito estrutural^{98-99, 101-104}. Inicialmente foram propostas duas hipóteses para a explicação deste efeito, sendo que uma caracteriza o impacto da metilação na posição C2 como um efeito entálpico enquanto a outro o descreve como um efeito dominado pela entropia.

- **Hipótese baseada num efeito entálpico:** Fumino *et al.*¹⁰² com base nos resultados obtidos por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), apresentaram a hipótese da ligação de hidrogénio estabelecida entre o átomo de hidrogénio da posição C2 com o anião (C2–H···A⁻) em LIs de imidazólio, perturbar a rede polar. Segundo os autores, a presença de uma

ligação forte e localizada, como as ligações de hidrogénio, tem a capacidade de destabilizar a simetria de iões, originando defeitos na rede polar. Isto explica a viscosidade e pontos de fusão inferiores dos LIs protonados em C2 em relação aos seus análogos não metilados.

- **Hipótese baseada num efeito entrópico:** Hunt ¹⁰³ através de métodos computacionais de cálculo quântico verificou que a metilação restringe o movimento dos iões e reduz o número de conforméros possíveis do par iónico, resultando assim na diminuição da entropia do sistema.

A formulação destas hipóteses levou ao desenvolvimento de estudos complementares com o objetivo de compreender a natureza do efeito da metilação na posição C2 do anel de imidazólio. Zahn *et al.* ¹⁰¹ complementaram este estudo iniciado por Hunt, recorrendo à técnica de simulação dinâmica molecular, tendo concluído que a introdução de um grupo metilo na posição C2 restringe o movimento do anião à volta do catião. Izgorodina *et al.* ⁹⁹ chegaram à mesma conclusão para LIs com o anião iodeto, com base na análise de superfície de energia potencial (PES). Nesse trabalho, contrariamente ao que tinha sido sugerido por Hunt, os autores verificaram que não existe diferença significativa entre o número de conforméros para um LI com catião protonado e para um LI com catião metilado. No entanto foi reportado que devido ao bloqueio do local de interação em C2 causado pela adição do grupo metilo, o anião iodeto apresenta apenas dois estados conformacionais energeticamente favoráveis (por cima e por baixo do anel de imidazólio). Para além disso, a mobilidade restrita do anião em redor do catião para LI metilados aumenta a barreira de potencial de transição entre os diferentes estados conformacionais (figura 1.12), o que resulta num transporte iónico mais lento (menor condutividade iónica) e numa maior viscosidade ⁹⁹.

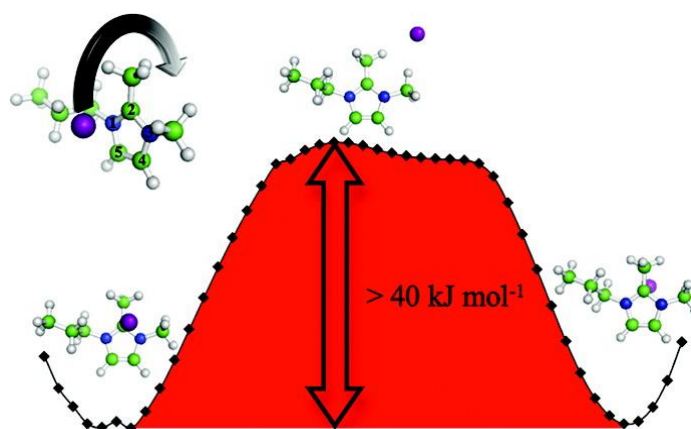


Figura 1.12. Ilustração esquemática da barreira de energia potencial de transição entre diferentes estados conformacionais para o par iónico Iodeto e o catião metilado na posição C2 do anel de imidazólio. Figura adaptada de Izogrodina *et al.*, 2011⁹⁹.

Noack *et al.*¹⁰⁴ com base em técnicas de espectroscopia (Raman, FTIR, ¹³C NMR e ¹H NMR) investigaram o impacto da metilação na posição C2 na alteração da distribuição eletrónica no anel de imidazólio. Os autores concluíram que a metilação na posição C2 leva a uma diminuição da densidade eletrónica neste átomo de carbono, devido à remoção da carga parcial positiva do átomo de hidrogénio ligado a C2. Dado que o grupo metileno é um grupo doador de eletrões, tal efeito não seria esperado. No entanto, o efeito indutivo de “-CH₃” é compensado pelo carácter eletronegativo dos átomos de azoto vizinhos. Os autores sugeriram que estas alterações de densidade eletrónica estão associadas a uma diminuição da alteração configuracional do sistema, levando a um empacotamento mais estável, ordenado e coeso das moléculas, o que é diretamente relacionado com um aumento de simetria e de intensidade das interações colúmbicas. Com base nisto, os autores consideraram que o efeito da metilação na posição C2 do anel de imidazólio apresenta contribuições entálpicas e entrópicas, pelo que as hipóteses inicialmente apresentadas por Fumino¹⁰² e Hunt¹⁰³ complementam-se mutuamente.

Recentemente, Santos *et al.*⁹⁸ reportaram pela primeira vez o efeito desta alteração molecular na volatilidade de LIs de catião imidazólio com anião [NTf₂]⁻. Através da comparação das propriedades termodinâmicas de vaporização obtidos para os LIs protonado e os LIs metilados, foi observado que a metilação na posição C2 leva a uma diminuição na volatilidade. Com base nos resultados de vaporização, foi concluído que menor volatilidade dos LIs metilados é devida a uma diminuição da entropia de vaporização, sendo que a diferença entre as entalpias de vaporização para isómeros

protonados e metilados em C2 não é significativa. Estes resultados, em conjunto com a análise de diagrama superfície de energia potencial e com cálculos computacionais para a interação entre catião–anião, estão de acordo com o proposto por Izgorodina *et al.*⁹⁹, indicando que o efeito da metilação C2 nas propriedades termofísicas de líquidos iónicos é predominantemente de natureza entrópica, resultante do movimento restrito do anião à volta do catião.

Contudo, o estudo da natureza do efeito da metilação na posição C2 do anel de imidazólio nas propriedades químico-físicas ainda não é conclusivo, sendo especialmente necessário estudar este efeito para líquidos iónicos constituídos por outros aniões com diferentes dimensões e basicidades, de modo a alargar as conclusões corroboradas para LIs de imidazólio com o anião $[NTf_2]^-$ e em especial verificar se a predominância do efeito entrópico se irá manter no caso em que os aniões apresentem uma maior basicidade e em consequência um elevado potencial de interação com o hidrogénio ácido na posição C2.

1.5. Misturas Binárias de Líquidos Iónicos

Em termos práticos um dos motivos de interesse principais para o estudo e aplicação de líquidos iónicos, é a capacidade de ajustar as suas propriedades através da alteração da sua estrutura molecular, devido ao grande número possível de combinações de catiões e aniões. Neste sentido, a preparação de sistemas binários de líquidos iónicos amplifica ainda esta capacidade de ajuste de propriedades¹⁰⁵⁻¹⁰⁶. É possível que para reunir um conjunto de propriedades desejadas para uma determinada aplicação seja necessário recorrer a sistemas binários e ternários de LIs. A introdução de líquidos iónicos pode servir para definir a química do sistema, ajustar uma propriedade física, como condutividade térmica e viscosidade, ou reduzir o custo do sistema².

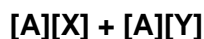
As propriedades químico-físicas das misturas de LIs estão diretamente relacionadas com a forma como os dois líquidos iónicos se misturam. Uma mistura é considerada ideal se o potencial químico dos seus componentes estiver diretamente relacionado com o potencial químico do componente puro e a sua fração molar na mistura¹⁰⁶. Como consequência, as propriedades químico-físicas das misturas ideais estarão diretamente relacionadas com a sua composição, o que permite o seu ajuste e previsão¹⁰⁷⁻¹⁰⁸. Por outro lado, misturas não ideais poderão apresentar propriedades

fora dos limites estabelecidos pelos LIs parentes, o que em certos casos e aplicações poderá também ser desejável ¹⁰⁷.

1.5.1. Nomenclatura e Classificação de Misturas Binárias de Líquidos Iónicos

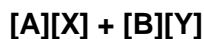
Com o desenvolvimento e publicação de estudos referentes a sistemas binários de líquidos iónicos, surgiram também diferentes formas de nomenclatura destes sistemas. Adicionalmente, devido aos LIs serem compostos por iões, por vezes, são levantadas dúvidas acerca da sua classificação quanto ao número de componentes. Por estes motivos será feita uma breve descrição acerca da nomenclatura e classificação destes sistemas.

- Considerando um sistema constituído por dois LIs com catião comum e diferentes aniões:



O sistema pode ser descrito como $[A][X]_x[Y]_y$, onde x e y são, respetivamente, as frações molares do componente $[X]$ e do componente $[Y]$ na mistura. Devido aos requisitos de balanço de carga e atendendo à classificação de sistemas com base no número de componentes, este sistema de LIs é classificado com um sistema **binário** ¹⁰⁶.

- Considerando um sistema constituído por dois LIs com diferentes catiões e diferentes aniões:



O sistema pode ser descrito como $[A]_a[B]_b[X]_x[Y]_y$, onde a , b , x e y são, respetivamente, as frações molares dos componentes $[A]$, $[B]$, $[X]$ e $[Y]$. Com base na composição dos líquidos iónicos parentes, as seguintes restrições são estabelecidas: $a = x$ e $b = y$. Isto restringe o número de componentes necessários para descrever o sistema, sendo estes casos designados como sistemas **binários recíprocos** ¹⁰⁶.

Nesta dissertação será utilizada a seguinte nomenclatura para as misturas binárias de líquidos iónicos:



1.5.2. Propriedades de Excesso

Uma mistura é considerada ideal se o potencial químico dos seus componentes estiver diretamente relacionado com o potencial químico do componente puro e a sua fração molar na mistura ¹⁰⁶. A mistura entre dois compostos é ideal quando a variação de entalpia associada ao processo de mistura, ΔH_{mis} , é nula. Isto indica que a soma das interações na mistura é igual à soma das interações nos líquidos iónicos parentes. Com base nisto, é esperado que líquidos iónicos com características semelhantes (tamanho, simetria, deslocalização de carga) formem misturas binárias ideais ou perto da idealidade ¹⁰⁷. Valores de excesso de entalpia positivos indicam que as interações entre iões nas misturas de LIs são mais fracas que nos líquidos iónicos positivos. Enquanto valores negativos sugerem a formação de interações mais fortes ¹⁰⁹. Adicionalmente, propriedades relacionadas com o potencial químico, tal como, o volume molar, estão também diretamente relacionadas com a composição molar da mistura. A diferença entre o valor real para um determinada propriedade e o seu valor esperado para a mistura em causa, é definida como uma propriedade de excesso, sendo que quanto maior for a magnitude de uma propriedade de excesso maior será a não idealidade desse sistema binário ^{106, 108}.

Em 2005, Canongia *et al.* ¹⁰⁵ reportaram o primeiro estudo acerca dos desvios à idealidade em sistemas binários de líquidos iónicos. Neste trabalho, foram publicados os valores de volume molar de excesso, V^E , para sistemas com anião comum: $[\text{C}_m\text{C}_1\text{im}][\text{C}_n\text{C}_1\text{im}]\text{NTf}_2$ (n, m entre 2 e 10) e também para sistemas com o mesmo catião, $[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}]^+$, com diferentes aniões ($[\text{PF}_6]^-$, $[\text{BF}_4]^-$ e $[\text{NTf}_2]^-$). As misturas estudadas apresentaram baixos valores de V^E , o que sugere um comportamento quase ideal. No entanto, os resultados evidenciavam que a não idealidade aumenta com o aumento da diferença de tamanho dos catiões. Resultados semelhantes a estes foram mais tarde obtidos por outros grupos ^{107, 110-111}.

De modo a complementar o estudo acerca da idealidade destes sistemas, Navia *et al.* ¹¹¹ com recurso à metodologia de microcalorimetria Calvet, estudaram as entalpias de mistura, ΔH_{mis} , para sistemas binários de líquidos iónicos. Os valores de ΔH_{mis} obtidos

foram pequenos (inferiores a $500 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$), sendo que as misturas com uma maior diferença de tamanho entre catiões tinham tendência a apresentar valores superiores de entalpia de mistura. Adicionalmente, foi verificado que misturas com anião comum e catiões diferentes exibiam valores de ΔH_{mis} positivos, o que indica que a diferenciação entre catiões leva a uma diminuição na intensidade das interações entre catiões. Enquanto que misturas com catião comum e diferentes aniões apresentam valores de ΔH_{mis} positivos, o que sugere que as interações entre aniões diferentes são mais fortes do que as interações entre aniões semelhantes. No entanto, posteriormente foi que o processo de mistura de $[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}][\text{PF}_6]$ com $[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2]$ é um processo endotérmico ¹¹², o que mostra que a generalização das conclusões de Navia e seus colaboradores ¹¹¹ para outros sistemas binários de LIs deve ser feita cuidadosamente ¹¹³.

Pádua *et al.* ¹¹² determinaram os valores de ΔH_{mis} de sistemas binários de LIs com catiões de diferentes natureza, tamanho e simetria por calorimetria de titulação isotérmica. Em semelhança ao que já foi referido, as maiores discrepâncias ao comportamento de mistura ideal foram observadas para misturas compostas por catiões com grandes diferenças de comprimento de cadeia alquílica. Sendo que misturas com catiões de diferentes natureza como $[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}][\text{C}_4\text{C}_1\text{pyrr}][\text{NTf}_2]$ apresentam menores valores de entalpia de excesso ¹¹². Com base nisto os autores sugeriram que alterações nas interações eletrostáticas têm um menor impacto do que alterações nas forças dispersivas no processo de mistura de dois líquidos iônicos ¹¹²⁻¹¹³.

1.5.3. Estruturação de Misturas de Líquidos Iônicos

De modo a racionalizar as propriedades químico-físicas de misturas de líquidos iônicos, é necessário conhecer a estruturação destes sistemas e compreender como a natureza dos LIs puros influencia as interações entre iões e a sua organização na mistura ¹⁰⁸. Clough *et al.* ¹⁰⁷ tentaram racionalizar os pequenos desvios à idealidade observados em misturas binárias de LIs com catião comum e aniões distintos, através da relação entre as propriedades de excesso e o grau de diferenciação de certas características estruturais e interacionais dos aniões, nomeadamente, dimensão, basicidade do anião, momento dipolar e flexibilidade. Os autores concluíram, que os desvios à idealidade surgem do conjunto destes fatores, não havendo evidência que uma destas características, por si só, controle a estruturação e organização de misturas de líquidos iônicos. O efeito da diferenciação de basicidade e capacidade de um anião

estabelecer ligações de hidrogénio, tem demonstrado especial interesse, devido a sugerir que num sistema binário de LIs com catião comum, o catião pode interagir preferencialmente com um dos aniões presentes no sistema. Este efeito foi verificado para sistemas binários envolvendo catiões da série $[C_nC_1im]^+$, por diversos estudos de espectroscopia. A título de exemplo, Wang *et al.* ¹¹⁴ com base num estudo de NMR reportou que no sistema $[C_2C_1im][OAc] + [C_2C_1im][NTf_2]$, o catião de imidazólio interage preferencialmente com o anião de acetato, $[OAc]^-$, através de ligações de hidrogénio na posição 2 do anel. Fumino *et al.* ¹¹⁵ com base em resultados de espectroscopia de infravermelho para o sistema $[C_2C_2C_2N][Oac] + [C_2C_2C_2N][OTf]$ observaram que a formação de ligações de hidrogénio entre o grupo NH do catião trietilamónio e o anião acetato é preferível em relação às interações entre o catião e o anião de trifluorometanosulfonato. Apesar da estruturação de misturas de LIs ser dominada por interações eletrostáticas, o que se traduz numa distribuição aleatória de iões. A existência de outras interações intermoleculares mais fracas, como, as ligações de hidrogénio e nomeadamente, a existência de interações preferenciais entre iões, resulta na perturbação da estrutura destes sistemas ¹⁰⁸. Na figura 1.13 é apresentada uma ilustração que evidencia a presença de interações preferenciais numa distribuição aleatória.



Figura 1.13. Ilustração esquemática da orientação preferencial dos iões em misturas binárias de líquidos iónicos, resultante da formação de ligações de hidrogénio mais favoráveis, atendendo à natureza dos iões presentes no sistema. Imagem adaptada de Matthews *et al.*, 2016 ¹⁰⁸.

Adicionalmente, num trabalho reportado por Matthews *et al.* ¹⁰⁸ com base em análises de NMR, cálculos de teoria de funcional de densidade (DFT) e simulações de

dinâmica molecular (MD) para sistemas binários de LIs com catião comum, foi evidenciada a formação de interações anião... π , entre o anel de imidazólio do catião e o anião com menor aptidão para estabelecer ligações de hidrogénio, sendo que nestas interações o anião encontra-se posicionado por cima do anel aromático do catião. Os autores indicaram ainda, que a presença destas interações tem como consequência a perturbação do empilhamento dos anéis de imidazólio. Este fenómeno é por vezes observado em alguns líquidos iónicos envolvendo este catião e é resultado do estabelecimento de interações π ... π entre os anéis aromáticos. Isto foi apontado como uma possível explicação para volumes de excesso, V^E , positivos ¹⁰⁸.

Brooks *et al.* ¹¹⁶ utilizando as técnicas de espectroscopia de vida média de aniquilação de positrões (PALS) e ¹²⁹Xe determinaram o volume livre para misturas binárias de LIs com catião comum. Os valores de volume livre apresentaram uma boa correlação com os volumes de excesso, o que sugere que o aumento de V^E é causado pelo aumento de tamanho média de espaços entre as estruturas destes sistemas. Estes espaços são consequência do empacotamento de aniões com tamanhos e formas simétricas diferentes ¹¹⁶. Isto explica os desvios à idealidade encontrados para $[C_4C_{1im}][NTf_2] + [C_4C_{1im}][Me_2PO_4]$ ¹⁰⁷, onde o empacotamento coeso de $[C_4C_{1im}][Me_2PO_4]$ é forçado a acomodar o volumoso anião $[NTf_2]^-$ ¹¹⁶. No entanto, de um modo geral, a presença de aniões distintos no sistema não se traduz em desvios acentuados ao comportamento ideal, porque tratando-se de aniões com a mesma carga a estrutura resultante de interações eletrostáticas não sofrerá alterações significativas, sendo que os pequenos desvios à idealidade deverão ser consequência de efeitos de carácter mais secundário, como ligações de hidrogénio e fatores estéricos ¹⁰⁸.

Xiao *et al.* ¹¹⁷ recorrendo à técnica de espectroscopia de efeito ótico de Kerr e com base no modelo apresentado por Canongia e Pádua ¹ para a nanoestruturação de líquidos iónicos puros, esquematizaram um modelo simplista para a nanoestruturação de misturas binárias de líquidos iónicos com catião comum. Segundo este modelo, para sistemas com aniões com tamanhos distintos como $[C_5C_{1im}][NTf_2] + [C_5C_{1im}]Br$, a rede iónica será constituída por co-blocos em semelhança ao que acontece nos copolímeros (figura 1.14 a). Devido ao seu tamanho inferior, as regiões polares de $[C_nC_{1im}]Br$ apresentam uma organização mais coesa do que as regiões $[C_nC_{1im}][NTf_2]$. Por outro lado, é previsto que sistemas com aniões de tamanhos semelhante, como hexafluorofosfato, $[PF_6]^-$ e acetato, $[CF_3CO_2]^-$ apresentem uma distribuição mais homogénea (figura 1.14 b).

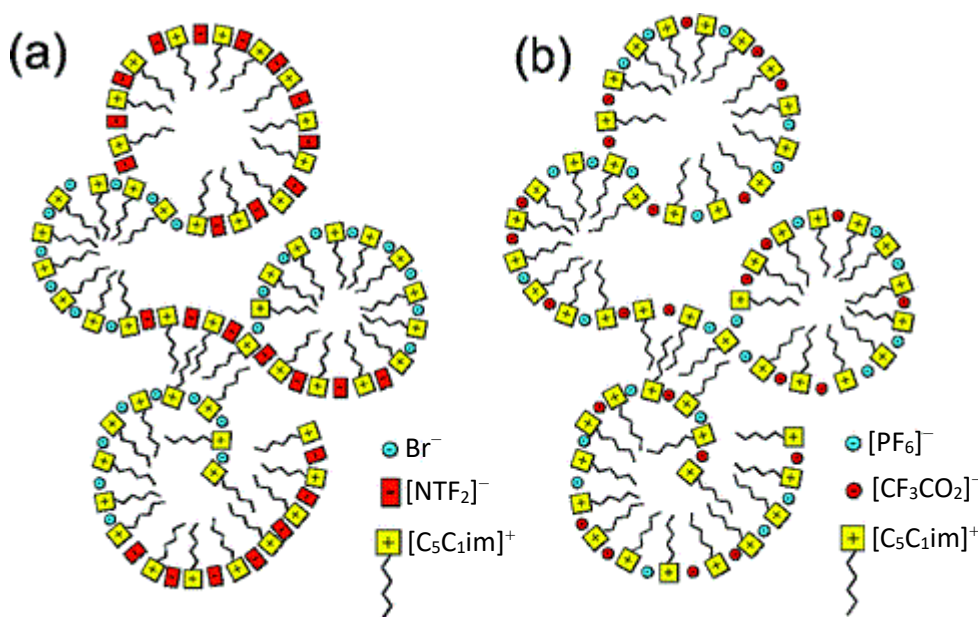


Figura 1.14. Modelo esquemático da nanoestruturação de sistemas binários de LIs. A) Organização em co-blocos: $[\text{C}_5\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2]\text{Br}$; b) Organização aleatória: $[\text{C}_5\text{C}_1\text{im}][\text{PF}_6][\text{CF}_3\text{CO}_2]$. Imagem adaptada de Xiao *et al.*, 2018 ¹¹⁷.

Mais recentemente, Voroshylova *et al.* ¹¹⁸ reportaram um estudo computacional para sistemas binários com o catião $[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}]^+$ e diferentes aniões $[\text{PF}_6]^-$, $[\text{NTf}_2]^-$ e $[\text{FAP}]^-$. Com base nos resultados, os autores concluíram que a introdução do anião $[\text{FAP}]^-$ favorece a segregação do domínio apolar e enfraquece as ligações de hidrogénio, levando a desvios ao comportamento ideal de mistura. Estes efeitos foram atribuídos às grandes dimensões deste anião e ao efeito de blindagem das suas cadeias perfluoradas. Por outro lado, o efeito da nanoestruturação em misturas de LIs é mais evidente para sistemas com diferentes catiões. Isto é principalmente significativo em sistemas com catiões com comprimentos de cadeia muito distintos, como, $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2] + [\text{C}_{12}\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2]$. Dado que o grau de nanoestruturação aumenta com a concentração de $[\text{C}_{12}\text{C}_1\text{im}]^+$, a estruturação e as propriedades destas misturas são fortemente dependentes da sua composição ¹¹⁹.

1.5.4. Comportamento Térmico de Misturas de Líquidos Iónicos

Tal como já foi referido, certas características dos iões constituintes dos líquidos iónicos, como, forma assimétrica, grandes dimensões e deslocalização de carga, destabilizam a estrutura cristalina⁵. Sendo, que determinados LIs formam apenas estado vítreo quando sujeitos a um abaixamento de temperatura^{73, 94}. Para muitos sistemas, a introdução de iões com naturezas e características distintas, desfavorece ainda mais o processo de cristalização, pelo que dificulta a construção e o estudo de diagramas de fase completos¹⁰⁶.

Kunze *et al.*¹²⁰ avaliaram o comportamento fásico por DSC, para diferentes misturas de LIs, combinando catiões derivados do anel de pirrolidínio e aniões fluorados, em composição equimolar. Os resultados obtidos através deste estudo, sugerem que a estrutura cristalina é definida pelos aniões e a formação de cristais é dependente da capacidade do catião para se ajustar à organização imposta pelos aniões. Sendo que caso isso aconteça o sistema cristaliza. Por outro lado, caso isto não aconteça devido a impedimentos estéricos, relacionados com o tamanho e forma dos iões, o sistema solidifica num estado amorfo.

Na literatura, são encontrados estudos relativos à determinação de composição e temperatura eutéicas para sistemas binários de LIs com um ião comum¹²⁰⁻¹²¹. A combinação de iões diferentes e a capacidade de ajustar a composição do sistema, permite ajustar o ponto de fusão de um determinado sistema e para além disso, possibilita a preparação de misturas que fundem a temperaturas consideravelmente inferiores às dos LIs parentes, o que por consequência alarga o intervalo de estado líquido¹²⁰. Ambos fatores, podem ser vantajosos para aplicações práticas^{120, 122}.

Noutros estudos foi demonstrado que a temperatura de transição vítrea, T_g , para uma mistura de líquidos iónicos é dada pela média pesada dos valores de T_g para os LIs parentes. Pelo que T_g apresenta uma boa correlação linear com a fração molar, sendo que esta observação é mais clara para sistemas compostos por LIs com valores de T_g mais distanciados¹⁰⁷. Clough *et al.* estudaram o comportamento térmico de um conjunto de sistemas binários e binários recíprocos, utilizado os catiões $[C_4C_{1im}]^+$ e $[C_4C_{1pyrr}]^+$ e iões de diferentes dimensões, formas e natureza. Para a grande maioria dos sistemas foi encontrada uma variação linear da temperatura de transição vítrea com a fração molar. No entanto, os sistemas $[C_4C_{1im}][NTf_2] + [C_4C_{1im}][Me_2PO_4]$ e $[C_4C_{1pyrr}][NTf_2] + [C_4C_{1pyrr}][Me_2PO_4]$ apresentaram valores superiores aos esperados

com base nos valores de T_g dos líquidos iónicos puros. Este desvio ao comportamento ideal pode ser consequência da diferença de basicidade dos aniões, o que neste caso se traduz na capacidade de estabelecer ligações de hidrogénio ¹⁰⁷⁻¹⁰⁸ ou devido a diferenças de volume e forma de simetria dos aniões ¹¹⁶.

Casos mais complexos são também encontrados na literatura Annat *et al.* ¹²², mostraram que os termogramas para as misturas de $[C_3C_1pyrr][dca] + [C_3C_1pyrr][NTf_2]$ (dca = dicianamida), exibem a sobreposição de vários picos exotérmicos de cristalização, o que sugere um processo de cristalização complexo que envolve a formação de diferentes fases cristalinas. Adicionalmente, a mistura binária de bis(trifluorometilsulfonil)amida trihexil(tetradecil)fosfónio, $[P_{6,6,6,14}][NTf_2]$, com bis(trifluorometilsulfonil)amida de 1-propil-3-metilimidazólio, $[C_3C_1im][NTf_2]$, apresenta uma zona de imiscibilidade com um limite de temperatura crítica superior ¹²². Este tipo de comportamento para misturas com catiões de imidazólio e catiões de trihexil(tetradecil)fosfónio foi também verificado por Earle *et al.* ¹²³.

Contudo, estudos acerca de misturas binárias líquidos iónicos, nomeadamente, em relação ao seu comportamento térmico e físico são ainda relativamente escassos. Um melhor entendimento acerca do efeito da natureza e forma do anião e catião é necessário para a racionalização do processo de mistura de líquidos iónicos. Adicionalmente, a compreensão das interações entre iões e do efeito da nanoestruturação nestes sistemas é também fundamental para uma caracterização mais completa deste processo.

Referências Bibliográficas

1. Canongia Lopes, J. N. A.; Pádua, A. A. H., Nanostructural Organization in Ionic Liquids. *The Journal of Physical Chemistry B* **2006**, *110* (7), 3330-3335.
2. Plechkova, N. V.; Seddon, K. R., Applications of ionic liquids in the chemical industry. *Chemical Society Reviews* **2008**, *37* (1), 123-150.
3. Weingärtner, H., Understanding Ionic Liquids at the Molecular Level: Facts, Problems, and Controversies. *Angewandte Chemie International Edition* **2008**, *47* (4), 654-670.
4. Hayes, R.; Warr, G. G.; Atkin, R., Structure and Nanostructure in Ionic Liquids. *Chemical Reviews* **2015**, *115* (13), 6357-6426.
5. Holbrey, J.; Rogers, R.; A. Mantz, R.; Trulove, P.; Cocalia, V.; E. Visser, A.; L. Anderson, J.; L. Anthony, J.; F. Brennecke, J.; Maginn, E.; Welton, T.; Mantz, R., Physicochemical Properties. 2008; Vol. 1, pp 57-174.
6. Welton, T., Room-Temperature Ionic Liquids. Solvents for Synthesis and Catalysis. *Chemical Reviews* **1999**, *99* (8), 2071-2084.
7. Brennecke, J. F.; Maginn, E. J., Ionic liquids: Innovative fluids for chemical processing. *AIChE Journal* **2001**, *47* (11), 2384-2389.
8. Lei, Z.; Chen, B.; Koo, Y.-M.; MacFarlane, D. R., Introduction: Ionic Liquids. *Chemical Reviews* **2017**, *117* (10), 6633-6635.
9. Wilkes, J. S., A short history of ionic liquids—from molten salts to neoteric solvents. *Green Chemistry* **2002**, *4* (2), 73-80.
10. Walden, P., Molecular weights and electrical conductivity of several fused salts. *Bull. Acad. Imper. Sci. (St. Petersburg)* **1914**, 1800.
11. Hurley, F. H.; Wier, T. P., Jr., The Electrodeposition of Aluminum from Nonaqueous Solutions at Room Temperature. *Journal of the Electrochemical Society* **1951**, *98* (5), 207-212.
12. Del Sesto, R. E.; Corley, C.; Robertson, A.; Wilkes, J. S., Tetraalkylphosphonium-based ionic liquids. *Journal of Organometallic Chemistry* **2005**, *690* (10), 2536-2542.
13. Wilkes, J. S.; Levisky, J. A.; Wilson, R. A.; Hussey, C. L., Dialkylimidazolium chloroaluminate melts: a new class of room-temperature ionic liquids for electrochemistry, spectroscopy and synthesis. *Inorganic Chemistry* **1982**, *21* (3), 1263-1264.

14. Welton, T., Ionic liquids: a brief history. *Biophysical Reviews* **2018**, *10* (3), 691-706.
15. Wilkes, J. S.; Zaworotko, M. J., Air and water stable 1-ethyl-3-methylimidazolium based ionic liquids. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1992**, (13), 965-967.
16. Gomes, M. F. C.; Lopes, J. N. C.; Padua, A. A. H., Thermodynamics and Micro Heterogeneity of Ionic Liquids. In *Ionic Liquids*, Kirchner, B., Ed. Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 2010; pp 161-183.
17. Shimizu, K.; Costa Gomes, M. F.; Pádua, A. A. H.; Rebelo, L. P. N.; Canongia Lopes, J. N., Three commentaries on the nano-segregated structure of ionic liquids. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM* **2010**, *946* (1), 70-76.
18. Triolo, A.; Russina, O.; Bleif, H.-J.; Di Cola, E., Nanoscale Segregation in Room Temperature Ionic Liquids. *The Journal of Physical Chemistry B* **2007**, *111* (18), 4641-4644.
19. Holbrey, J. D.; Reichert, W. M.; Rogers, R. D., Crystal structures of imidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide 'ionic liquid' salts: the first organic salt with a cis-TFSI anion conformation. *Dalton Transactions* **2004**, (15), 2267-2271.
20. Bonhôte, P.; Dias, A.-P.; Papageorgiou, N.; Kalyanasundaram, K.; Grätzel, M., Hydrophobic, Highly Conductive Ambient-Temperature Molten Salts. *Inorganic Chemistry* **1996**, *35* (5), 1168-1178.
21. Gomes, M. F.; Lopes, J. N.; Padua, A. A., Thermodynamics and micro heterogeneity of ionic liquids. *Topics in current chemistry* **2010**, *290*, 161-83.
22. Urahata, S. M.; Ribeiro, M. C. C., Structure of ionic liquids of 1-alkyl-3-methylimidazolium cations: A systematic computer simulation study. *The Journal of Chemical Physics* **2004**, *120* (4), 1855-1863.
23. Wang, Y.; Voth, G. A., Unique Spatial Heterogeneity in Ionic Liquids. *Journal of the American Chemical Society* **2005**, *127* (35), 12192-12193.
24. Rocha, M. A. A.; Coutinho, J. A. P.; Santos, L. M. N. B. F., Vapor pressures of 1,3-dialkylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide ionic liquids with long alkyl chains. *The Journal of Chemical Physics* **2014**, *141* (13), 134502.
25. Vilas, M.; Rocha, M. A. A.; Fernandes, A. M.; Tojo, 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), 2560-2572.
26. Rocha, M. A. A.; Lima, C. F. R. A. C.; Gomes, L. R.; Schröder, B.; Coutinho, J. A. P.; Marrucho, I. M.; Esperança, J. M. S. S.; Rebelo, L. P. N.; Shimizu, K.; Lopes, J. N. C.; Santos, L. M. N. B. F., High-Accuracy Vapor Pressure Data of

- the Extended [CnC1im][Ntf2] Ionic Liquid Series: Trend Changes and Structural Shifts. *The Journal of Physical Chemistry B* **2011**, 115 (37), 10919-10926.
27. Russina, O.; Triolo, A.; Gontrani, L.; Caminiti, R.; Xiao, D.; G. Hines, L.; A Bartsch, R.; Quitevis, E.; Plechkova, N.; Seddon, K., *Morphology and intermolecular dynamics of 1-Alkyl-3-methylimidazolium bis{(trifluoromethane)sulfonyl}amide ionic liquids: Structural and dynamic evidence of nanoscale segregation*. 2009; Vol. 21.
 28. Maase, M., *Industrial Applications of Ionic Liquids*. 2008; Vol. 1, pp 663-687.
 29. Wasserscheid, P.; Keim, W., Ionic Liquids—New “Solutions” for Transition Metal Catalysis. *Angewandte Chemie International Edition* **2000**, 39 (21), 3772-3789.
 30. Holbrey, J., Heat capacities of common ionic liquids - Potential applications as thermal fluids? *CHIMICA OGGI-CHEMISTRY TODAY* **2007**, 25, 24-26.
 31. França, J. M. P.; Nieto de Castro, C. A.; Lopes, M. M.; Nunes, V. M. B., Influence of Thermophysical Properties of Ionic Liquids in Chemical Process Design. *Journal of Chemical & Engineering Data* **2009**, 54 (9), 2569-2575.
 32. Holbrey, J.; Reichert, W.; Reddy, R.; Rogers, R., *Heat Capacities of Ionic Liquids and Their Applications as Thermal Fluids*. 2003; Vol. 856, p 121-133.
 33. Chernikova, E.; M Glukhov, L.; G Krasovskiy, V.; Kustov, L.; G Vorobyeva, M.; A Koroteev, A., *Ionic Liquids as Heat-Transfer Fluids: Comparison with Conventional Thermal Fluids, Applications, Advantages and Disadvantages*. 2015; Vol. 84.
 34. Fedorov, M. V.; Kornyshev, A. A., Ionic Liquids at Electrified Interfaces. *Chemical Reviews* **2014**, 114 (5), 2978-3036.
 35. A. Benvenuto, M.; E. Gutowski, K., *Industrial uses and applications of ionic liquids*. 2018; Vol. 3.
 36. MacFarlane, D. R.; Forsyth, M.; Howlett, P. C.; Kar, M.; Passerini, S.; Pringle, J. M.; Ohno, H.; Watanabe, M.; Yan, F.; Zheng, W.; Zhang, S.; Zhang, J., Ionic liquids and their solid-state analogues as materials for energy generation and storage. *Nature Reviews Materials* **2016**, 1, 15005.
 37. Vekariya, R. L., A review of ionic liquids: Applications towards catalytic organic transformations. *Journal of Molecular Liquids* **2017**, 227, 44-60.
 38. Welton, T., Ionic liquids in catalysis. *Coordination Chemistry Reviews* **2004**, 248 (21), 2459-2477.
 39. Suurkuusk, J.; Wadsö, I., Design and testing of an improved precise drop calorimeter for the measurement of the heat capacity of small samples. *The Journal of Chemical Thermodynamics* **1974**, 6 (7), 667-679.

40. M. S. S. Esperança, J.; Canongia Lopes, J. N.; Tariq, M.; Santos, L. M. N. B. F.; Magee, J. W.; Rebelo, L. P. N., Volatility of Aprotic Ionic Liquids — A Review. *Journal of Chemical & Engineering Data* **2010**, *55* (1), 3-12.
41. Earle, M. J.; Esperança, J. M. S. S.; Gilea, M. A.; Canongia Lopes, J. N.; Rebelo, L. P. N.; Magee, J. W.; Seddon, K. R.; Widegren, J. A., The distillation and volatility of ionic liquids. *Nature* **2006**, *439*, 831.
42. Paulechka, Y. U.; Kabo, G. J.; Blokhin, A. V.; Vydrov, O. A.; Magee, J. W.; Frenkel, M., Thermodynamic Properties of 1-Butyl-3-methylimidazolium Hexafluorophosphate in the Ideal Gas State. *Journal of Chemical & Engineering Data* **2003**, *48* (3), 457-462.
43. Zaitsau, D. H.; Kabo, G. J.; Strechan, A. A.; Paulechka, Y. U.; Tschersich, A.; Verevkin, S. P.; 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. *The Journal of Physical Chemistry A* **2006**, *110* (22), 7303-7306.
44. Luo, H.; Baker, G. A.; Dai, S., Isothermogravimetric Determination of the Enthalpies of Vaporization of 1-Alkyl-3-methylimidazolium Ionic Liquids. *The Journal of Physical Chemistry B* **2008**, *112* (33), 10077-10081.
45. Santos, L. M. N. B. F.; Canongia Lopes, J. N.; Coutinho, J. A. P.; Esperança, J. M. S. S.; Gomes, L. R.; Marrucho, I. M.; Rebelo, L. P. N., Ionic Liquids: First Direct Determination of their Cohesive Energy. *Journal of the American Chemical Society* **2007**, *129* (2), 284-285.
46. Emel'yanenko, V. N.; Verevkin, S. P.; Heintz, A., The Gaseous Enthalpy of Formation of the Ionic Liquid 1-Butyl-3-methylimidazolium Dicyanamide from Combustion Calorimetry, Vapor Pressure Measurements, and Ab Initio Calculations. *Journal of the American Chemical Society* **2007**, *129* (13), 3930-3937.
47. Armstrong, J. P.; Hurst, C.; Jones, R. G.; Licence, P.; Lovelock, K. R. J.; Satterley, C. J.; Villar-Garcia, I. J., Vapourisation of ionic liquids. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2007**, *9* (8), 982-990.
48. Deyko, A.; Lovelock, K. R. J.; Corfield, J.-A.; Taylor, A. W.; Gooden, P. N.; Villar-Garcia, I. J.; Licence, P.; Jones, R. G.; Krasovskiy, V. G.; Chernikova, E. A.; Kustov, L. M., Measuring and predicting $\Delta_{\text{vap}}H_{298}$ values of ionic liquids. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2009**, *11* (38), 8544-8555.

49. Rocha, M. A. A.; Coutinho, J. A. P.; Santos, L. M. N. B. F., Cation Symmetry effect on the Volatility of Ionic Liquids. *The Journal of Physical Chemistry B* **2012**, *116* (35), 10922-10927.
50. Yermalaye, A. V.; Zaitsau, D. H.; Loor, M.; Schaumann, J.; Emel'yanenko, V. N.; Schulz, S.; Verevkin, S. P., Imidazolium Based Ionic Liquids: Impact of the Cation Symmetry and Alkyl Chain Length on the Enthalpy of Vaporization. *Zeitschrift fur Anorganische und Allgemeine Chemie* **2017**, *643* (1), 81-86.
51. Zaitsau, D. H.; Yermalaye, A. V.; Schubert, T. J. S.; Verevkin, S. P., Alkyl-imidazolium tetrafluoroborates: Vapor pressure, thermodynamics of vaporization, and enthalpies of formation. *Journal of Molecular Liquids* **2017**, *242*, 951-957.
52. Zaitsau, D. H.; Yermalaye, A. V.; Emel'yanenko, V. N.; Butler, S.; Schubert, T.; Verevkin, S. P., Thermodynamics of Imidazolium-Based Ionic Liquids Containing PF6 Anions. *Journal of Physical Chemistry B* **2016**, *120* (32), 7949-7957.
53. Zaitsau, D. H.; Pohako-Esko, K.; Arlt, S.; Emel'yanenko, V. N.; Schulz, P. S.; Wasserscheid, P.; Schulz, A.; Verevkin, S. P., Thermodynamics of imidazolium based ionic liquids with cyano containing anions. *Journal of Molecular Liquids* **2017**, *248*, 86-90.
54. Zaitsau, D. H.; Verevkin, S. P., Imidazolium-Based Ionic Liquids Containing the Trifluoroacetate Anion: Thermodynamic Study. *Journal of Solution Chemistry* **2018**, *47* (5), 892-905.
55. Zaitsau, D. H.; Yermalaye, A. V.; Pimerzin, A. A.; Verevkin, S. P., Imidazolium based ionic liquids containing methanesulfonate anion: comprehensive thermodynamic study. *Chemical Engineering Research and Design* **2018**, *137*, 164-173.
56. Zaitsau, D. H.; Verevkin, S. P., Imidazolium-based ionic liquids containing FAP anion: Thermodynamic study. *Journal of Molecular Liquids* **2019**, *287*.
57. Zaitsau, D. H.; Yermalaye, A. V.; Emel'yanenko, V. N.; Verevkin, S. P., Thermodynamics of Imidazolium-Based Ionic Liquids Containing the Trifluoromethanesulfonate Anion. *Chemical Engineering and Technology* **2018**, *41* (8), 1604-1612.
58. Rocha, M. A. A.; Santos, L. M. N. B. F., First volatility study of the 1-alkylpyridinium based ionic liquids by Knudsen effusion. *Chemical Physics Letters* **2013**, *585*, 59-62.
59. Zaitsau, D. H.; Yermalaye, A. V.; Emel'yanenko, V. N.; Schulz, A.; Verevkin, S. P., Thermochemistry of Pyridinium Based Ionic Liquids with Tetrafluoroborate Anion. *Zeitschrift fur Anorganische und Allgemeine Chemie* **2017**, *643* (1), 87-92.

60. Ban, T.; Li, X.-P.; Li, C.-L.; Wang, Q., Measurements of the solubility parameter and enthalpies of vaporization in N-alkyl-pyridinium bis((trifluoromethyl)sulfonyl)imide ([C_nPY][NTF₂], n = 4,6,8) ionic liquid. *Fluid Phase Equilibria* **2019**, *485*, 94-100.
61. Zaitsau, D. H.; Yermalayeu, A. V.; Emel'Yanenko, V. N.; Heintz, A.; Verevkin, S. P.; Schick, C.; Berdzinski, S.; Strehmel, V., Structure-property relationships in ILs: Vaporization enthalpies of pyrrolidinium based ionic liquids. *Journal of Molecular Liquids* **2014**, *192*, 171-176.
62. Zaitsau, D. H.; Plechkova, N.; Verevkin, S. P., Vaporization thermodynamics of ionic liquids with tetraalkylphosphonium cations. *J. Chem. Thermodyn.* **2019**, *130*, 204-212.
63. Leal, J. P.; Esperança, J. M. S. S.; Minas da Piedade, M. E.; Canongia Lopes, J. N.; Rebelo, L. P. N.; Seddon, K. R., The Nature of Ionic Liquids in the Gas Phase. *The Journal of Physical Chemistry A* **2007**, *111* (28), 6176-6182.
64. Strasser, D.; Goulay, F.; Kelkar, M. S.; Maginn, E. J.; Leone, S. R., Photoelectron Spectrum of Isolated Ion-Pairs in Ionic Liquid Vapor. *The Journal of Physical Chemistry A* **2007**, *111* (17), 3191-3195.
65. Paulechka, Y. U.; Zaitsau, D. H.; Kabo, G. J.; Strechan, A. A., Vapor pressure and thermal stability of ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazolium Bis(trifluoromethylsulfonyl)amide. *Thermochimica Acta* **2005**, *439* (1), 158-160.
66. Rebelo, L. P. N.; Canongia Lopes, J. N.; Esperança, J. M. S. S.; Filipe, E., On the Critical Temperature, Normal Boiling Point, and Vapor Pressure of Ionic Liquids. *The Journal of Physical Chemistry B* **2005**, *109* (13), 6040-6043.
67. Kelkar, M. S.; Maginn, E. J., Calculating the Enthalpy of Vaporization for Ionic Liquid Clusters. *The Journal of Physical Chemistry B* **2007**, *111* (32), 9424-9427.
68. Ballone, P.; Pinilla, C.; Kohanoff, J.; Del Pópolo, M. G., Neutral and Charged 1-Butyl-3-methylimidazolium Triflate Clusters: Equilibrium Concentration in the Vapor Phase and Thermal Properties of Nanometric Droplets. *The Journal of Physical Chemistry B* **2007**, *111* (18), 4938-4950.
69. Paulechka, Y. U., Heat Capacity of Room-Temperature Ionic Liquids: A Critical Review. *Journal of Physical and Chemical Reference Data* **2010**, *39* (3), 033108.
70. Paulechka, Y. U.; Blokhin, A. V.; Kabo, G. J.; Strechan, A. A., Thermodynamic properties and polymorphism of 1-alkyl-3-methylimidazolium bis(triflamides). *The Journal of Chemical Thermodynamics* **2007**, *39* (6), 866-877.
71. Shimizu, Y.; Ohte, Y.; Yamamura, Y.; 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 [Cnmim][Tf₂N]. *Chemical Physics Letters* **2009**, 470 (4), 295-299.
72. Paulechka, E.; Blokhin, A. V.; Rodrigues, A. S. M. C.; Rocha, M. A. A.; Santos, L. M. N. B. F., Thermodynamics of long-chain 1-alkyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide ionic liquids. *The Journal of Chemical Thermodynamics* **2016**, 97, 331-340.
73. Serra, P. B. P.; Ribeiro, F. M. S.; Rocha, M. A. A.; Fulem, M.; Růžička, K.; Coutinho, J. A. P.; Santos, L. M. N. B. F., Solid-liquid equilibrium and heat capacity trend in the alkylimidazolium PF₆ series. *Journal of Molecular Liquids* **2017**, 248, 678-687.
74. Rocha, M. A. A.; Bastos, M.; Coutinho, J. A. P.; Santos, L. M. N. B. F., Heat capacities at 298.15K of the extended [C_nC₁m][Ntf₂] ionic liquid series. *The Journal of Chemical Thermodynamics* **2012**, 53, 140-143.
75. Blokhin, A. V.; Paulechka, Y. U.; Kabo, G. J., Thermodynamic Properties of [C₆mim][NTf₂] in the Condensed State. *Journal of Chemical & Engineering Data* **2006**, 51 (4), 1377-1388.
76. Blokhin, A. V.; Paulechka, Y. U.; Strechan, A. A.; Kabo, G. J., Physicochemical Properties, Structure, and Conformations of 1-Butyl-3-methylimidazolium Bis(trifluoromethanesulfonyl)imide [C₄mim]NTf₂ Ionic Liquid. *The Journal of Physical Chemistry B* **2008**, 112 (14), 4357-4364.
77. Shimizu, Y.; Ohte, Y.; Yamamura, Y.; Saito, K., Effects of Thermal History on Thermal Anomaly in Solid of Ionic Liquid Compound, [C₄mim][Tf₂N]. *Chemistry Letters* **2007**, 36 (12), 1484-1485.
78. Shimizu, Y.; Ohte, Y.; Yamamura, Y.; Saito, K.; Atake, T., Low-Temperature Heat Capacity of Room-Temperature Ionic Liquid, 1-Hexyl-3-methylimidazolium Bis(trifluoromethylsulfonyl)imide. *The Journal of Physical Chemistry B* **2006**, 110 (28), 13970-13975.
79. Ge, R.; Hardacre, C.; Jacquemin, J.; Nancarrow, P.; Rooney, D. W., Heat Capacities of Ionic Liquids as a Function of Temperature at 0.1 MPa. Measurement and Prediction. *Journal of Chemical & Engineering Data* **2008**, 53 (9), 2148-2153.
80. Gómez, E.; Calvar, N.; Domínguez, Á.; A. Macedo, E., 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), 2103-2110.

81. Fredlake, C. P.; Crosthwaite, J. M.; Hert, D. G.; Aki, S. N. V. K.; Brennecke, J. F., Thermophysical Properties of Imidazolium-Based Ionic Liquids. *Journal of Chemical & Engineering Data* **2004**, 49 (4), 954-964.
82. Bandrés, I.; Royo, F. M.; Gascón, I.; Castro, M.; Lafuente, C., Anion Influence on Thermophysical Properties of Ionic Liquids: 1-Butylpyridinium Tetrafluoroborate and 1-Butylpyridinium Triflate. *The Journal of Physical Chemistry B* **2010**, 114 (10), 3601-3607.
83. Gómez, E.; Calvar, N.; Domínguez, Á.; Macedo, E. A., Thermal behavior and heat capacities of pyrrolidinium-based ionic liquids by DSC. *Fluid Phase Equilibria* **2018**, 470, 51-59.
84. Crosthwaite, J. M.; Muldoon, M. J.; Dixon, J. K.; Anderson, J. L.; Brennecke, J. F., Phase transition and decomposition temperatures, heat capacities and viscosities of pyridinium ionic liquids. *The Journal of Chemical Thermodynamics* **2005**, 37 (6), 559-568.
85. Shimizu, Y.; Ohte, Y.; Yamamura, Y.; Tsuzuki, S.; Saito, K., Comparative Study of Imidazolium- and Pyrrolidinium-Based Ionic Liquids: Thermodynamic Properties. *The Journal of Physical Chemistry B* **2012**, 116 (18), 5406-5413.
86. Calvar, N.; Gómez, E.; Macedo, E. A.; Domínguez, Á., Thermal analysis and heat capacities of pyridinium and imidazolium ionic liquids. *Thermochimica Acta* **2013**, 565, 178-182.
87. Paulechka, Y. U.; Kabo, A. G.; Blokhin, A. V.; Kabo, G. J.; Shevelyova, M. P., Heat Capacity of Ionic Liquids: Experimental Determination and Correlations with Molar Volume. *Journal of Chemical & Engineering Data* **2010**, 55 (8), 2719-2724.
88. Aparicio, S.; Atilhan, M.; Karadas, F., Thermophysical Properties of Pure Ionic Liquids: Review of Present Situation. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2010**, 49 (20), 9580-9595.
89. Huddleston, J. G.; Visser, A. E.; Reichert, W. M.; Willauer, H. D.; Broker, G. A.; Rogers, R. D., Characterization and comparison of hydrophilic and hydrophobic room temperature ionic liquids incorporating the imidazolium cation. *Green Chemistry* **2001**, 3 (4), 156-164.
90. Zhang, S.; Sun, N.; He, X.; Lu, X.; Zhang, X., Physical Properties of Ionic Liquids: Database and Evaluation. *Journal of Physical and Chemical Reference Data* **2006**, 35 (4), 1475-1517.
91. Ngo, H. L.; LeCompte, K.; Hargens, L.; McEwen, A. B., Thermal properties of imidazolium ionic liquids. *Thermochimica Acta* **2000**, 357-358, 97-102.

92. D. Holbrey, J.; R. Seddon, K., The phase behaviour of 1-alkyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborates; ionic liquids and ionic liquid crystals. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* **1999**, (13), 2133-2140.
93. Kosmulski, M.; Gustafsson, J.; Rosenholm, J. B., Thermal stability of low temperature ionic liquids revisited. *Thermochimica Acta* **2004**, 412 (1), 47-53.
94. Serra, P. B. P.; Ribeiro, F. M. S.; Rocha, M. A. A.; Fulem, M.; Růžička, K.; Santos, L. M. N. B. F., Phase behavior and heat capacities of the 1-benzyl-3-methylimidazolium ionic liquids. *The Journal of Chemical Thermodynamics* **2016**, 100, 124-130.
95. Lobo Ferreira, A. I. M. C.; Rodrigues, A. S. M. C.; Villas, M.; Tojo, E.; Rebelo, L. P. N.; 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), 2989-2997.
96. Rodrigues, A. S. M. C.; Santos, L. M. N. B. F., Nanostructuring Effect on the Thermal Behavior of Ionic Liquids. *ChemPhysChem* **2016**, 17 (10), 1512-1517.
97. Dean, P. M.; Pringle, J. M.; MacFarlane, D. R., Structural analysis of low melting organic salts: perspectives on ionic liquids. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2010**, 12 (32), 9144-9153.
98. Rodrigues, A. S. M. C.; Lima, C. F. R. A. C.; Coutinho, J. A. P.; Santos, L. M. N. B. F., Nature of the C2-methylation effect on the properties of imidazolium ionic liquids. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2017**, 19 (7), 5326-5332.
99. Izgorodina, E. I.; Maganti, R.; Armel, V.; Dean, P. M.; Pringle, J. M.; Seddon, K. R.; MacFarlane, D. R., Understanding the Effect of the C2 Proton in Promoting Low Viscosities and High Conductivities in Imidazolium-Based Ionic Liquids: Part I. Weakly Coordinating Anions. *The Journal of Physical Chemistry B* **2011**, 115 (49), 14688-14697.
100. Hunt, P. A.; Kirchner, B.; Welton, T., Characterising the Electronic Structure of Ionic Liquids: An Examination of the 1-Butyl-3-Methylimidazolium Chloride Ion Pair. *Chemistry – A European Journal* **2006**, 12 (26), 6762-6775.
101. Zahn, S.; Bruns, G.; Thar, J.; Kirchner, B., What keeps ionic liquids in flow? *Physical Chemistry Chemical Physics* **2008**, 10 (46), 6921-6924.
102. Fumino, K.; Wulf, A.; Ludwig, R., Strong, Localized, and Directional Hydrogen Bonds Fluidize Ionic Liquids. *Angewandte Chemie International Edition* **2008**, 47 (45), 8731-8734.

103. Hunt, P. A., Why Does a Reduction in Hydrogen Bonding Lead to an Increase in Viscosity for the 1-Butyl-2,3-dimethyl-imidazolium-Based Ionic Liquids? *The Journal of Physical Chemistry B* **2007**, *111* (18), 4844-4853.
104. Noack, K.; Schulz, P. S.; Paape, N.; Kiefer, J.; Wasserscheid, P.; Leipertz, A., The role of the C2 position in interionic interactions of imidazolium based ionic liquids: a vibrational and NMR spectroscopic study. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2010**, *12* (42), 14153-14161.
105. Canongia Lopes, J. N.; Cordeiro, T. C.; Esperança, J. M. S. S.; Guedes, H. J. R.; Huq, S.; Rebelo, L. P. N.; Seddon, K. R., Deviations from Ideality in Mixtures of Two Ionic Liquids Containing a Common Ion. *The Journal of Physical Chemistry B* **2005**, *109* (8), 3519-3525.
106. Niedermeyer, H.; Hallett, J. P.; Villar-Garcia, I. J.; Hunt, P. A.; Welton, T., Mixtures of ionic liquids. *Chemical Society Reviews* **2012**, *41* (23), 7780-7802.
107. Clough, M. T.; Crick, C. R.; Gräsvik, J.; Hunt, P. A.; Niedermeyer, H.; Welton, T.; Whitaker, O. P., A physicochemical investigation of ionic liquid mixtures. *Chemical Science* **2015**, *6* (2), 1101-1114.
108. Matthews, R. P.; Villar-Garcia, I. J.; Weber, C. C.; Griffith, J.; Cameron, F.; Hallett, J. P.; Hunt, P. A.; Welton, T., A structural investigation of ionic liquid mixtures. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2016**, *18* (12), 8608-8624.
109. Chatel, G.; Pereira, J. F. B.; Debbeti, V.; Wang, H.; Rogers, R. D., Mixing ionic liquids – “simple mixtures” or “double salts”? *Green Chemistry* **2014**, *16* (4), 2051-2083.
110. Almeida, H. F. D.; Canongia Lopes, J. N.; Rebelo, L. P. N.; Coutinho, J. A. P.; Freire, M. G.; Marrucho, I. M., Densities and Viscosities of Mixtures of Two Ionic Liquids Containing a Common Cation. *Journal of Chemical & Engineering Data* **2016**, *61* (8), 2828-2843.
111. Navia, P.; Troncoso, J.; Romaní, L., Excess Magnitudes for Ionic Liquid Binary Mixtures with a Common Ion. *Journal of Chemical & Engineering Data* **2007**, *52* (4), 1369-1374.
112. Podgoršek, A.; Pensado, A. S.; Santini, C. C.; Costa Gomes, M. F.; Pádua, A. A. H., Interaction Energies of Ionic Liquids with Metallic Nanoparticles: Solvation and Stabilization Effects. *The Journal of Physical Chemistry C* **2013**, *117* (7), 3537-3547.
113. Podgoršek, A.; Jacquemin, J.; Pádua, A. A. H.; Costa Gomes, M. F., Mixing Enthalpy for Binary Mixtures Containing Ionic Liquids. *Chemical Reviews* **2016**, *116* (10), 6075-6106.

114. Wang, H.; Kelley, S. P.; Brantley III, J. W.; Chatel, G.; Shamshina, J.; Pereira, J. F. B.; Debbeti, V.; Myerson, A. S.; Rogers, R. D., Ionic Fluids Containing Both Strongly and Weakly Interacting Ions of the Same Charge Have Unique Ionic and Chemical Environments as a Function of Ion Concentration. *ChemPhysChem* **2015**, *16* (5), 993-1002.
115. Fumino, K.; Bónsa, A.-M.; Golub, B.; Paschek, D.; Ludwig, R., Non-Ideal Mixing Behaviour of Hydrogen Bonding in Mixtures of Protic Ionic Liquids. *ChemPhysChem* **2015**, *16* (2), 299-304.
116. Brooks, N. J.; Castiglione, F.; Doherty, Cara M.; Dolan, A.; Hill, A. J.; Hunt, P. A.; Matthews, R. P.; Mauri, M.; Mele, A.; Simonutti, R.; Villar-Garcia, I. J.; Weber, C. C.; Welton, T., Linking the structures, free volumes, and properties of ionic liquid mixtures. *Chemical Science* **2017**, *8* (9), 6359-6374.
117. Xiao, D.; Rajian, J. R.; Hines, L. G.; Li, S.; Bartsch, R. A.; Quitevis, E. L., Nanostructural Organization and Anion Effects in the Optical Kerr Effect Spectra of Binary Ionic Liquid Mixtures. *The Journal of Physical Chemistry B* **2008**, *112* (42), 13316-13325.
118. Voroshylova, I. V.; Ferreira, E. S. C.; Malček, M.; Costa, R.; Pereira, C. M.; Cordeiro, M. N. D. S., Influence of the anion on the properties of ionic liquid mixtures: a molecular dynamics study. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2018**, *20* (21), 14899-14918.
119. Bruce, D. W.; Cabry, C. P.; Lopes, J. N. C.; Costen, M. L.; D'Andrea, L.; Grillo, I.; Marshall, B. C.; McKendrick, K. G.; Minton, T. K.; Purcell, S. M.; Rogers, S.; Slattery, J. M.; Shimizu, K.; Smoll, E.; Tesa-Serrate, M. A., Nanosegregation and Structuring in the Bulk and at the Surface of Ionic-Liquid Mixtures. *The Journal of Physical Chemistry B* **2017**, *121* (24), 6002-6020.
120. Kunze, M.; Jeong, S.; Paillard, E.; Winter, M.; Passerini, S., Melting Behavior of Pyrrolidinium-Based Ionic Liquids and Their Binary Mixtures. *The Journal of Physical Chemistry C* **2010**, *114* (28), 12364-12369.
121. Pavlechko, Y. U.; Kabo, G. Y., Heat capacity and phase transitions of a mixture of ionic liquids [C2mim]NTf2 + [C6mim]NTf2. *Russian Journal of Physical Chemistry A, Focus on Chemistry* **2008**, *82* (8), 1412-1414.
122. Annat, G.; Forsyth, M.; MacFarlane, D. R., Ionic Liquid Mixtures—Variations in Physical Properties and Their Origins in Molecular Structure. *The Journal of Physical Chemistry B* **2012**, *116* (28), 8251-8258.
123. Arce, A.; Earle, M. J.; Katdare, S. P.; Rodríguez, H.; Seddon, K. R., Mutually immiscible ionic liquids. *Chemical Communications* **2006**, (24), 2548-2550.

Capítulo 2 – Estratégia e Metodologias

2.1. Medição de Pressões de Vapor

2.2. Determinação de Capacidades Caloríficas

2.3. Estudo de Comportamento Térmico e Fásico

2.4. Estudo de Estabilidade Térmica

2.5. Materiais Utilizados – Descrição, Preparação e Tratamento

2.1. Medição de Pressões de Vapor

O estudo e a determinação de pressões de vapor é uma área com um extenso historial, tendo já sido publicadas e desenvolvidas variadas equações que permitem o cálculo desta propriedade. Entre as quais se destacam as equações de Clausius-Clapeyron, Antoine e Clarke-Glew. A preferência pela utilização de uma destas equações está relacionada por fatores como a ordem de grandeza da pressão a ser determinada e o intervalo de valor de pressões e de temperatura. Oonk *et al.* demonstraram que a aplicação da equação de Clarke-Glew para intervalos de temperatura inferiores a 60 K não apresenta vantagens em relação à utilização da equação de Clausius-Clapeyron ¹⁻². Nesta dissertação utilizou-se em todos os casos a equação de Clausius-Clapeyron para o ajuste dos valores experimentais de pressões de vapor em função da temperatura e a partir daí derivaram-se as propriedades termodinâmicas relativos aos equilíbrios vaporização/sublimação. Nesta secção será apresentada a equação de Clausius-Clapeyron e a forma derivação das propriedades termodinâmicas de vaporização/sublimação. De modo a simplificar a apresentação destes assuntos será apenas considerado caso da sublimação, sendo que para a vaporização o processo de descrição será análogo ao apresentado.

2.1.1 Equação de Clausius-Clapeyron

Durante os processos de vaporização e sublimação, a fase condensada (cristalina ou líquida) encontra-se em equilíbrio com a fase gasosa. O equilíbrio é definido como sendo o estado em que os potenciais químicos, μ , das fases em questão são iguais, a temperatura e pressão constante, tal como está descrito na equação 2.1.

$$\mu(\text{cr}; p; T) = \mu(\text{g}; p; T) \quad (2.1)$$

Para uma substância pura o potencial químico corresponde à energia de Gibbs molar, sendo que a equação 2.1 pode ser reescrita como:

$$G_m(\text{cr}; p; T) = G_m(\text{g}; p; T) \quad (2.2)$$

Na sequência de uma alteração de temperatura a pressão constante, ou de uma variação de pressão sem que a temperatura seja alterada, o equilíbrio entre as duas fases é comprometido, sendo que uma destas fases deixa de existir. No entanto, se a temperatura e a pressão do sistema variarem infinitesimalmente de forma a que a derivada dos potenciais químicos das duas fases sejam iguais, o equilíbrio é mantido e consequentemente a coexistência das duas fases prevalece. Deste modo, a variação de pressão e temperatura ao longo da curva de coexistência é descrita por:

$$dG_m(s) = dG_m(g) \quad (2.3)$$

Atendendo à definição de energia de Gibbs para um sistema fechado, com composição constante e na ausência de trabalho não relacionado com a expansão, é possível reescrever a expressão anterior da seguinte forma:

$$-S_m(s) \cdot dT + V_m(s) \cdot dp = -S_m(g) \cdot dT + V_m(g) \cdot dp \quad (2.4)$$

sendo que, S_m e V_m são respetivamente a entropia molar e o volume molar de cada uma das fases em equilíbrio. Rearranjando a equação 2.4, obtém-se a equação de Clapeyron:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{S_m^g - S_m^s}{V_m^g - V_m^s} = \frac{\Delta_s^g S_m}{\Delta_s^g V_m} \quad (2.5)$$

onde, o declive da curva de coexistência dp/dT é definido como sendo a razão entre a variação de entropia molar de sublimação e a variação de volume entre a fase cristalina e a fase gasosa. Dado que para um sistema equilíbrio a pressão constante, a relação entre a variação de entropia molar e a variação entropia molar de uma transição de fase é descrita por:

$$\Delta_s^g S_m(T) = \Delta_s^g H_m(T)/T \quad (2.6)$$

a equação de Clapeyron pode ser apresentada como:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_s^g H_m}{T \cdot \Delta_{cr}^g V_m} \quad (2.7)$$

Devido ao facto de o volume molar da fase gasosa ser muito superior ao volume molar da fase condensada, é possível considerar que $\Delta_s^g V_m \approx V_m^g$. Para além disso, para baixas pressões, pode-se também assumir que o gás apresenta um comportamento ideal, o que possibilita a aplicação da equação de gases ideais, traduzindo-se na substituição do termo do volume molar da fase gasosa por RT/p . Atendendo a estas aproximações, a expressão 2.7 é transformada na equação 2.8, designada por equação de Clausius-Clapeyron:

$$\frac{d(\ln p)}{dT} = \frac{\Delta_s^g H_m}{R \cdot T^2} \quad (2.8)$$

Para curtos intervalos de temperatura (20 K) é possível integrar a equação de Clausius-Clapeyron assumindo que $\Delta_s^g H_m$ é independente da temperatura. Desta aproximação resulta a forma integrada da equação de Clausius-Clapeyron,

$$\ln\left(\frac{p}{p^0}\right) = -\frac{\Delta_s^g H_m}{R \cdot T} + C \quad (2.9)$$

onde p^0 é a pressão padrão (10^5 Pa) e C é uma constante. Da representação gráfica de $\ln(p/p^0) = f(1/T)$ obtém-se uma relação linear com um declive de $-\Delta_s^g H_m/R$ e em que a ordenada na origem é dada por C. Com base nisto e atendendo a que em condições de equilíbrio $\Delta_s^g S_m = \Delta_s^g H_m/T$, através da aplicação do ajuste de Clausius-Clapeyron aos resultados experimentais é possível derivar as entalpias e entropias da transição às condições experimentais (temperatura média e pressão à temperatura média).

2.1.2. Propriedades Termodinâmicas de Vaporização e Sublimação

Nesta secção será apresentada a derivação das propriedades termodinâmicas de sublimação para as condições padrão ($p^\circ = 10^5$) e temperatura de referência ($T_{\text{ref}} = 298,15$ K).

Entalpia Molar Padrão

A entalpia de sublimação padrão a uma determinada temperatura, T_1 , refere-se à seguinte transição:



O estado padrão de um sólido, a uma determinada temperatura de referência, T_{ref} , corresponde à sua forma cristalina mais estável à pressão de 10^5 Pa. Enquanto, o estado padrão de um gás é definido como sendo o estado hipotético de um gás ideal à temperatura T_1 e à pressão padrão de 10^5 Pa. A entalpia molar de sublimação padrão à temperatura T_1 , $\Delta_s^g H_m^\circ(T_1)$ pode ser relacionada com a entalpia molar de sublimação à mesma temperatura, T_1 , e à pressão de vapor do composto em estudo a essa determinada temperatura, $p(T_1)$, $\Delta_s^g H_m[(T_1), p(T_1)]$. Esta relação é apresentada pelo ciclo termoquímico representado na figura 2.1.

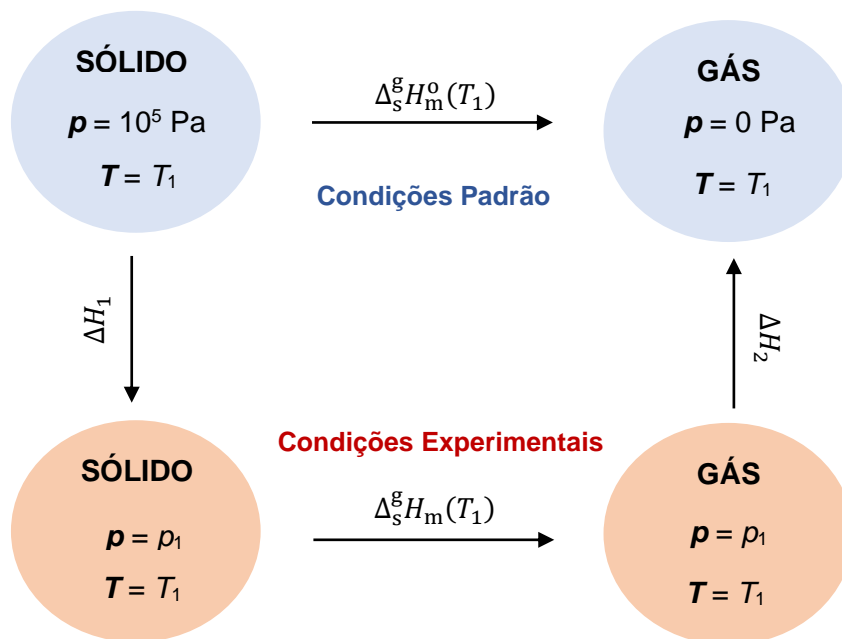


Figura 2.1. Ciclo termoquímico hipotético para o cálculo da entalpia molar padrão de sublimação à temperatura T_1 .

Atendendo ao ciclo termodinâmico apresentado e à primeira lei da termodinâmica, obtém-se a equação 2.10,

$$\Delta_s^g H_m^o(T_1) = \Delta H_1 + \Delta_s^g H_m(T_1) + \Delta H_2 \quad (2.10)$$

onde, ΔH_1 e ΔH_2 representam a variação de entalpia associada a uma variação de pressão, nos estados sólido e líquido, respetivamente. Estes dois termos do ciclo termodinâmico podem ser obtidos pelas seguintes expressões:

$$\Delta H_1 = \int_{10^5}^{p(T_1)} \left[-T_1 \cdot \left(\frac{\partial V_{cr}}{\partial T} \right)_p + V_{cr} \right] \cdot dp \quad , \quad \Delta H_2 = \int_{p(T_1)}^0 \left[-T_1 \cdot \left(\frac{\partial V_g}{\partial T} \right)_p + V_g \right] \cdot dp \quad (2.11)$$

No entanto, os valores de entalpia associados aos processos de sublimação ou vaporização são de uma ordem de grandeza muito superior à variação de entalpia resultante de variações de pressão. Deste modo, é possível desprezar a dependência da entalpia com a pressão e assumir que $\Delta_s^g H_m^o(T_1) = \Delta_s^g H_m(T_1)$, sem introduzir erros significativos na determinação desta propriedade termodinâmica. Ao contrário da pressão, a variação de temperatura apresenta um efeito significativo na entalpia. Sendo T_1 , a temperatura experimental ou a temperatura média experimental à qual foram realizadas as medições de pressão de vapor, a entalpia molar padrão à temperatura experimental, $\Delta_s^g H_m^o(T_1)$, pode ser convertida na entalpia molar padrão à temperatura de referência, $T_{ref} = 298.15$ K, através da aplicação da equação 2.12.

$$\Delta_s^g H_m^o(T_{ref}) = \Delta_s^g H_m^o(T_1) + \int_{T_1}^{T_{ref}} \Delta_s^g C_{p,m}^o \cdot dT \quad (2.12)$$

Sendo que, $\Delta_s^g C_{p,m}^o$ é a diferença entre as capacidades caloríficas padrão molares, a pressão constante, da fase condensada e da fase gasosa. Assumindo que o valor deste parâmetro se mantém constante ao longo do intervalo de temperatura considerado a expressão 2.12 pode tomar a seguinte forma:

$$\Delta_s^g H_m^o(T_{ref}) = \Delta_s^g H_m^o(T_1) + (T_{ref} - T_1) \cdot \Delta_s^g C_{p,m}^o \quad (2.13)$$

Entropia Molar Padrão

Em semelhança com o que acontece para a entalpia de transição, é possível relacionar a entropia de sublimação molar às condições experimentais, $\Delta_s^g S_m[(T_1), p(T_1)]$, com a entropia de sublimação molar padrão à temperatura de referência, $\Delta_s^g S_m^o(T_{ref})$. Analogamente à entalpia, a correção da temperatura para o valor de entropia é baseada na introdução do termo $\Delta_s^g C_{p,m}^o$. Contudo, contrariamente à entalpia de transição de fase a entropia é fortemente influenciada pela pressão, pelo que é necessário aplicar também uma correção associada à dependência da entropia com esta propriedade pressão. Deste modo, o cálculo de $\Delta_s^g S_m^o(T_{ref})$ é feito a partir da seguinte expressão:

$$\Delta_s^g S_m^o(T_{ref}) = \Delta_s^g S_m[(T_1), p(T_1)] + \underbrace{\Delta_s^g C_{p,m}^o \cdot \ln\left(\frac{T_{ref}}{T_1}\right)}_{\text{Correção de } T} - \underbrace{R \cdot \ln\left(\frac{p^o}{p(T_1)}\right)}_{\text{Correção de } p} \quad (2.14)$$

onde R é a constante de gases ideais $R = 8,314462618 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.

Energia de Gibbs Molar Padrão

Com base nos valores de entalpia e entropia molares padrão de transição de fase à temperatura de referência de 298,15 K, calculados a partir das equações 2.13 e 2.14, respetivamente, é possível determinar o valor da energia de Gibbs de sublimação molar padrão, através da seguinte relação:

$$\Delta_s^g G_m^o(T_{ref}) = \Delta_s^g H_m^o(T_{ref}) - T_{ref} \cdot \Delta_s^g S_m^o(T_{ref}) \quad (2.15)$$

2.1.3. Metodologia de um Sistema de Efusão de Knudsen Acoplado a uma Microbalança de Cristal de Quartzo

2.1.3.1. Descrição Geral

O método de efusão de Knudsen é uma das principais metodologias para a medição de pressões de vapor de compostos orgânicos cristalinos a pressões inferiores a 1 Pa^4 . Num sistema baseado nesta metodologia, a amostra é colocada numa célula de Knudsen. Esta célula é por sua vez inserida numa câmara de vácuo em contacto térmico com um forno. O aumento da temperatura e as condições de alto vácuo favorecem o estabelecimento de um equilíbrio vapor – fase condensada da amostra.

Numa experiência de efusão de Knudsen, a medição das pressões de vapor em função da temperatura, é efetuada com base na efusão do vapor em equilíbrio com a amostra para a câmara de vácuo através de um orifício localizado na parte superior da célula.

Na figura 2.2, é apresentada uma representação esquemática do processo de efusão num sistema de efusão de Knudsen acoplado com uma microbalança de cristal de quartzo “KEQCM”. Numa experiência de “KEQCM” o gás efundido da célula de Knudsen atravessa a câmara de vácuo sob a forma de um fluxo mássico, até entrar em contacto com a superfície fria do cristal de um quartzo, o que leva à condensação e deposição do composto. O preenchimento da superfície do cristal de quartzo leva a uma diminuição da sua frequência de ressonância, que pode ser relacionada com a quantidade de composto efundido.

Deste modo, este tipo de sistemas, contemplam duas técnicas distintas de determinação de quantidade de massa de composto efundida. A determinação gravimétrica clássica, através da pesagem da célula antes e após a experiência e o controlo em tempo real do processo de efusão, com base na variação da frequência de ressonância da microbalança de cristal de quartzo “QCM” resultante da condensação de vapor e deposição de amostra na sua superfície. A combinação destas duas metodologias permite: a redução de quantidade de amostra utilizada e a medição de pressões de vapor em função da temperatura num período de tempo mais curto⁴⁻⁵.

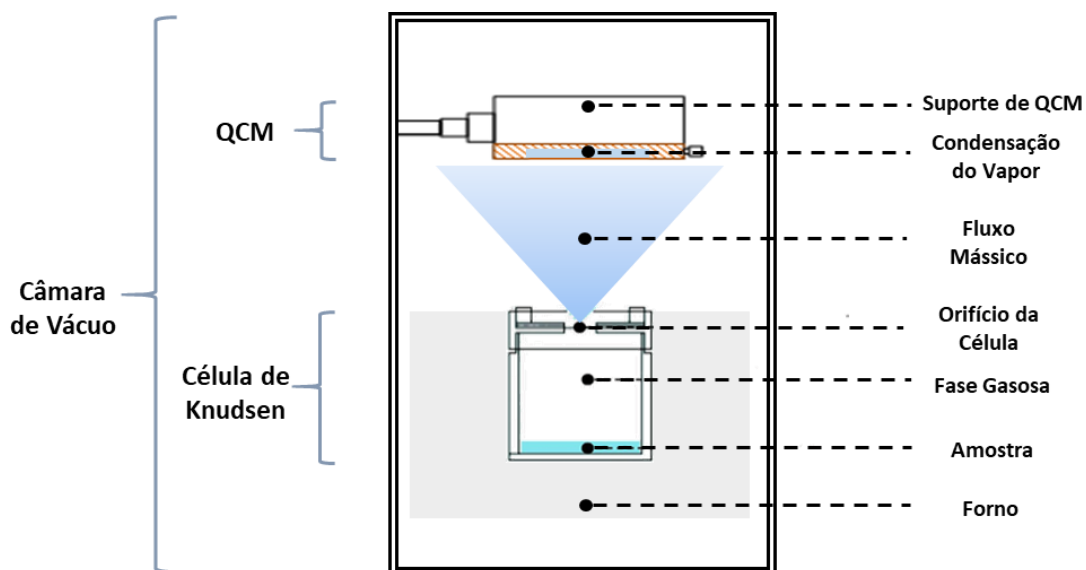


Figura 2.2. Representação esquemática do processo de efusão num sistema de efusão de Knudsen acoplado com uma microbalança de cristal de quartzo "KEQCM".

2.1.3.2. Efusão de Knudsen

No início do século XX, Martin Knudsen publicou uma série de estudos relativos ao desenvolvimento da metodologia de medição de pressões de vapor ⁶⁻⁸. Estes trabalhos incidiram na análise teórica e na demonstração experimental do comportamento de gases a baixas pressões, tendo como base a verificação da teoria de cinética de gases. Nestes estudos, Knudsen avaliou a passagem de um fluxo de gás através de tubos cilíndricos a baixas pressões, de modo a minimizar as interações entre as moléculas, permitindo que estas se movimentem livremente. Com este estudo, Knudsen concluiu que a direção do movimento de reflexão de uma molécula, após colisão com a parede do tubo, obedece à lei do cosseno de Lambert.

A medição de pressões de vapor através de metodologias de efusão de Knudsen, é baseada na medição da velocidade de efusão do vapor para um ambiente em vácuo, através do orifício de pequenas dimensões da célula de Knudsen. Com base na teoria de cinética de gases, a velocidade de efusão, v_{ef} , é calculada pela equação 2.16:

$$v_{ef} = \frac{dN}{dt} = w_0 \cdot Z \cdot A_0 = w_0 \cdot \frac{p \cdot N_A}{\sqrt{(2\pi \cdot R \cdot T \cdot M)}} \cdot A_0 \quad (2.16)$$

Onde, a razão dN/dt é o número de moléculas, N , que efunde através do orifício da célula um determinado intervalo de tempo dt . Z é a frequência das colisões entre as moléculas gasosas e as paredes da célula, A_0 (expresso em mm^2) é a área do orifício da célula de Knudsen, p é a pressão no interior da célula, M é a massa molar do composto em estudo, R é constante de gases ideais, N_A , é o número de Avogadro e w_0 é o fator de probabilidade de transmissão. Este fator é dependente das dimensões do orifício, sendo calculado com base no seu comprimento, l e raio, r , tal como se encontra explícito na equação 2.17, conhecida como equação de Dushman ⁸.

$$w_0 = \frac{1}{1+3l/8r} \quad (2.17)$$

A equação pode ser ajustada e resolvida em ordem a p , tal como está apresentado na equação 2.18. Esta igualdade é denominada de equação de efusão de Knudsen e relaciona a pressão de vapor do composto em estudo com a perda de massa resultante do processo de efusão, Δm , a uma determinada temperatura T , durante um período de tempo Δt .

$$p(T) = \left(\frac{m}{\Delta t \cdot w_0 \cdot A_0} \right) \cdot \left(\frac{2\pi RT}{M} \right)^{1/2} \quad (2.18)$$

2.1.3.3. Microbalança de Cristal de Quartzo

Tal como já foi referido, a incorporação de uma microbalança de cristal de quartzo “QCM” permite a avaliação em tempo real do processo de efusão. A deposição de massa na superfície do cristal restringe as oscilações deste, o que resulta na diminuição da sua frequência de ressonância. Deste modo, a QCM permite medir a variação de massa na célula, através da relação quantitativa entre a variação da frequência de ressonância do cristal de quartzo, $\frac{\partial f}{\partial t}$, e a variação de massa depositada

na superfície do cristal de quartzo com o tempo, $\frac{\partial m_q}{\partial t}$, tal como é descrito na equação 2.19.

$$\frac{\partial f}{\partial t} = - \left(\frac{2f^2}{\rho_q \cdot v_q \cdot A_q} \right) \cdot \frac{\partial m_q}{\partial t} \quad (2.19)$$

Onde ρ_q é a densidade do quartzo, v_q é a velocidade de propagação de uma onda acústica e A_q é a área efetiva do cristal. A equação 2.19 pode ser simplificada e apresentada como a equação de Sauerbrey ⁹:

$$\Delta f = \frac{-S_q \cdot \Delta m_q}{A_q} \quad (2.20)$$

Onde S_q é a sensibilidade mássica do cristal de quartzo e depende do tipo de corte e da temperatura, sendo que para um cristal com um corte de tipo AT, com uma frequência de ressonância de 6 MHz como o utilizado neste sistema, o valor deste parâmetro é aproximadamente 80 Hz por $\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$ à temperatura ambiente ¹⁰. O sinal de $\frac{\partial f}{\partial t}$ obtido está sujeito a um efeito de fundo relacionado com a deposição de vapores residuais na superfície da QCM. Este efeito pode ser avaliado pela realização de uma experiência na ausência de amostra. O sinal corrigido é obtido por:

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{corr}} = \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{exp}} - \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{drift}} \quad (2.21)$$

O fluxo de massa que efunde pelo orifício da célula apresenta uma forma cónica não sendo inteiramente direcionado para a microbalança e conseqüentemente a massa depositada na superfície do cristal é apenas uma fração da massa total que efundiu. Com base nisto, a variação de massa na célula de efusão com o tempo, $\frac{\partial m_{cel}}{\partial t}$, é dada pela equação 2.22.

$$\frac{\partial m_{cel}}{\partial t} = g \cdot \frac{\partial m_q}{\partial t} = -g \cdot \frac{A_q}{S_q} \cdot \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{corr} \quad (2.22)$$

Sendo que, g é um fator geométrico dependente da forma do fluxo mássico e da distância entre o orifício de efusão e a microbalança. Dado que para todas as experiências, foi utilizado mesmo tipo de cristal de quartzo e que a área da superfície de cristal acessível à deposição do vapor resultante da efusão não é variável, os fatores S_q e A_q são constantes. Deste modo, é possível definir um fator denominado como, coeficiente de sensibilidade do cristal, que é dado por:

$$Q = -\frac{S_q}{A_q \cdot g} \quad (2.23)$$

Combinando as equações 2.22 e 2.23, obtém-se a seguinte igualdade:

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{corr} = Q \cdot \frac{\partial m_{cel}}{\partial t} \quad (2.24)$$

Considerando que Q é mantido constante durante a experiência. Este parâmetro pode ser calculado experimentalmente, pela razão entre variação total da frequência de ressonância da “QCM” corrigida (atendendo ao efeito de fundo) e a variação de massa da célula de efusão de Knudsen, tal como se encontra descrito na equação 2.25. Apesar de se considerar que Q não varia significativamente durante uma experiência, são por vezes observadas pequenas alterações deste parâmetro de experiência para experiência.

$$Q = \frac{\Delta f_{corr}}{\Delta m_{cel}} \quad (2.25)$$

Combinando a equação 2.18 e a equação 2.24 obtém-se uma relação quantitativa entre a pressão de vapor do composto em estudo e a variação de frequência de ressonância do cristal com o tempo, a uma determinada temperatura:

$$p(T) = \left[\left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{corr} (T) \right] \cdot T^{1/2} \cdot \left[\frac{1}{Q \cdot A_0 \cdot w_0} \cdot \left(\frac{2\pi R}{M} \right)^{1/2} \right] \quad (2.26)$$

2.1.4. Sistemas de KEQCM

Neste trabalho foram utilizados dos sistemas “KEQCM” distintos, referidos como KEQCM II e KEQCM III. A descrição do sistema “KEQCM II”, assim como, a avaliação do seu desempenho para medição de pressões de vapor em função de temperatura já foram publicadas ⁴. KEQCM III é um sistema implementado mais recentemente e no capítulo 3 será apresentada uma breve descrição deste sistema e a avaliação do seu funcionamento para a medição de pressões de vapor de compostos orgânicos pouco voláteis a temperaturas moderadamente elevadas, assim como o teste da aplicabilidade deste sistema para o estudo de volatilidade de líquidos iónicos.

2.2. Determinação de Capacidades Caloríficas

A capacidade calorífica é uma das principais propriedades termofísicas de caracterização de um composto. Esta propriedade é fundamental em termodinâmica para o cálculo de valores de entropia e entalpia, tal como demonstrado na secção 2.1. A capacidade calorífica descreve a dependência de funções termodinâmicas com a temperatura. Neste sentido, a variação da entalpia de uma determinada substância com a temperatura pode ser relacionada com a capacidade calorífica a pressão constante, C_p , pela equação 2.27.

$$C_p(T) = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \quad (2.27)$$

Para variações infinitesimais de temperatura:

$$dH = C_p \cdot dT \quad (p \text{ é constante}) \quad (2.28)$$

Assumindo que a capacidade calorífica se mantém constante para um determinado intervalo de temperaturas, a seguinte expressão é válida para uma variação de temperatura mensurável.

$$dH = C_p \cdot \Delta T \quad (\rho \text{ é constante}) \quad (2.29)$$

Dado que uma variação na entalpia a pressão constante é relacionável com a quantidade de energia transferida, a relação anterior pode ser apresentada na seguinte forma:

$$q_p = C_p \cdot \Delta T \quad (2.30)$$

Esta relação demonstra que a capacidade calorífica de um sistema pode ser medida através da medição de calor transferido a pressão constante, associado a uma variação de temperatura controlada.

A medição de capacidades caloríficas pode ser efetuada por diversas técnicas calorimétricas, como, calorimetria diferencial de varrimento, calorimetria isoperibol e calorimetria de *drop*. Neste trabalho as capacidades caloríficas isobáricas de líquidos iónicos foram determinadas utilizando um calorímetro de *drop* de alta precisão.

2.2.1. Calorimetria de *Drop* de Alta Precisão

A calorimetria de *drop* é uma técnica utilizada não só para a determinação de capacidades caloríficas, mas também no estudo de transições de fase. Esta técnica consiste na transferência da amostra de uma temperatura fixa para outra. O calorímetro de *drop* utilizado neste trabalho foi inicialmente desenhado e construído (denominado como calorímetro “Drop-Cp”) na Universidade de Lund, Suécia ¹¹ e é utilizado para a medição de capacidades caloríficas isobáricas de compostos sólidos e líquidos. Este sistema foi posteriormente modernizado, tendo este equipamento sido sujeito a mudanças significativas nomeadamente relacionadas à estrutura eletrónica, assim como, à parte relativa à aquisição e tratamento de dados ¹². Nas figuras 2.3 e 2.4, são respetivamente apresentadas uma imagem real e uma representação esquemática do calorímetro de *drop* utilizado. Este equipamento é um calorímetro de condução de calor com um design gémeo e é constituído por duas partes principais: o forno, localizado na parte superior do sistema, e o calorímetro, localizado na parte inferior.

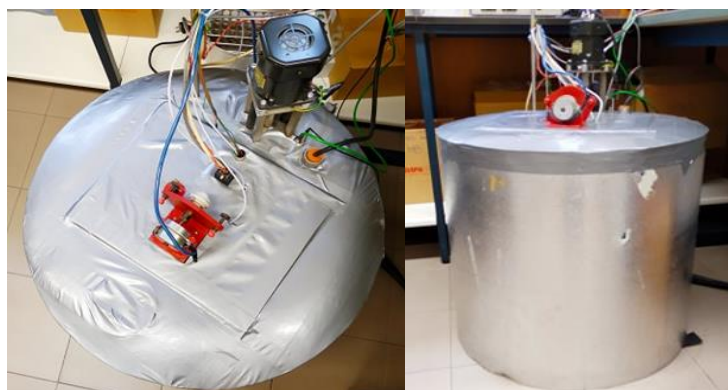


Figura 2.3. Calorímetro “Drop-Cp”. Vista de frente (a); vista de topo (b).

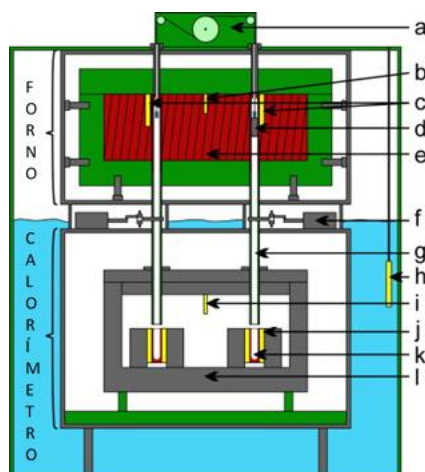


Figura 2.4. Representação esquemática do calorímetro “Drop-Cp”. Materiais: água ■, PVC ■, metal ■, cobre ■, elementos de medição ■. Componentes: mecanismo de elevação (a); termistor para controlo de temperatura (b); sensores de temperatura Pt100 (c); íman magnético (d); bloco de cobre com uma resistência elétrica de manganina (e); obturador eletromecânico (f); tubo para deslocamento da ampola (g); termistor (h); Pt100 (i); placa de Peltier (j); recetor da ampola (k); bloco de alumínio, calorímetro (l). Imagem adaptada de Santos *et al.*, 2011¹²

Nesta metodologia, a amostra é colocada numa ampola (figura 2.5). A ampola utilizada é constituída por três peças metálicas: corpo principal, parafuso e pistão e por dois o-rings de teflon colocados no parafuso e pistão de modo a vedar a ampola. Na figura 2.6 é apresentado um diagrama esquemático das ampolas utilizadas juntamente com alguns detalhes acerca das suas dimensões. Antes de cada experiência, são medidas as massas de cada uma das peças constituintes da célula, numa balança analítica (Mettler Toledo, modelo AT201) com resolução de 0,00001 g e uma incerteza estimada de $\pm 0,00002$ g, de modo a controlar o desgaste e verificar a inexistência de contaminações. Após a inserção da amostra, a massa do conjunto ampola mais amostra é medida antes da experiência de calorimetria “Drop-Cp” e reavaliada depois de efetuadas as medições.

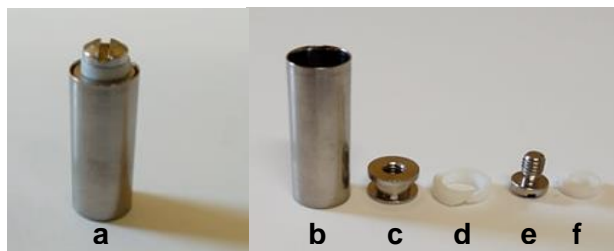


Figura 2.5. Ampola de sólidos utilizada no calorímetro “Drop-Cp” “a”. Corpo da ampola “b”; pistão “c”; o-ring de Teflon do pistão “d”; parafuso “e”; o-ring de teflon do parafuso.

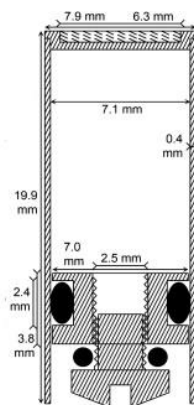


Figura 2.6. Diagrama esquemático das ampolas utilizadas no calorímetro “Drop-Cp”. ● Representam os o-rings. Imagem adaptada de Santos *et al.*, 2011 ¹².

Posteriormente a amostra é inserida no forno (parte superior do sistema) onde permanece suspensa por um íman magnético. A ampola é mantida nesta posição durante um período de tempo pré definido (3000 s), sendo que este período é destinado à estabilização térmica da amostra, à temperatura do forno, $T_f = 303,15$ K. No fim deste período a célula é efetuado o *drop* pela ação de um mecanismo programado para transferir a célula entre as duas parte sistema. Pelo que no momento do *drop*, a ampola é deixada cair do forno para o calorímetro, que se encontra à temperatura do calorímetro, $T_c = 293,15$ K. Após a queda, a ampola permanece na parte inferior do sistema durante novamente, um período de 3000 s, em equilíbrio térmico com o calorímetro. No final deste período, a ampola é recolhida de volta para o forno através do mecanismo de elevação. Deste modo, o calorímetro descrito mede a quantidade de calor transferido devido ao arrefecimento da célula quando transferida do forno (303,15 K) para o calorímetro (293,15 K). A experiência de *drop* descrita é repetida automaticamente, utilizando a mesma ampola e os mesmos intervalos de tempo para estabilização térmica.

2.2.1.1. Análise de Dados

A transferência de calor resultante do arrefecimento da célula é lida sob a forma de diferença de potencial. A medição deste sinal e das temperaturas (forno e calorímetro) é obtida através de um multímetro dedicado à aquisição de dados. Os dados obtidos são então apresentadas em função do tempo por um programa informático desenvolvido na plataforma Agilent VEE, 9.0 ¹³. Na figura 2.7 (A), encontra-se um exemplo de uma experiência típica de calorimetria de *drop*. A queda da célula do forno para o calorímetro é acompanhada pela ocorrência de um pico no sinal da diferença de potencial em função do tempo. Através da integração desse pico é obtida a quantidade de calor transferido pelo arrefecimento da célula. A integração é calculada utilizando um outro programa também desenvolvido em Agilent VEE, 9.0. O processo de integração e a interface do programa são apresentados na figura 2.7.

A

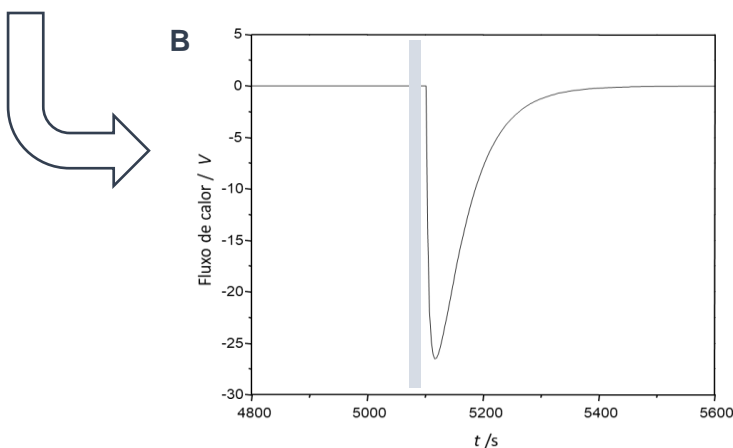
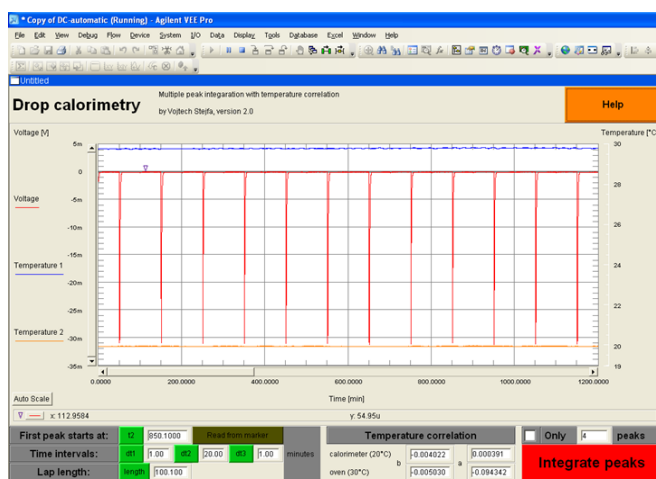


Figura 2.7. A) Imagem da interface do software de integração de picos onde é apresentada uma experiência típica de calorimetria “Drop-Cp”. Voltagem — ; temperatura do forno — ; temperatura do calorímetro — . B) Demonstração do processo de integração para um dos picos. A barra azul representa o início do intervalo de integração.

Esta quantidade é então normalizada em relação à diferença entre a temperatura do forno, T_f , e a temperatura do calorímetro, T_c . Este tratamento é descrito pela seguinte expressão:

$$A = \frac{\int U dt}{(T_c - T_f)} \quad (2.31)$$

Uma série de experiências de calorimetria “Drop-Cp” é composta por diversas experiências de drop (figura 2.7 A). Para o cálculo do valor médio da área, A , foram excluído os pontos que se encontram fora do intervalo:

$$\text{intervalo} = \bar{A} \pm z_{95} \sigma_{\bar{A}} \quad (2.32)$$

Onde \bar{A} é o valor médio das áreas dos picos das experiências de *drop* realizadas e $z_{95} \sigma_{\bar{A}}$ é o desvio padrão da média com um intervalo de confiança de 95%.

O valor da capacidade calorífica molar padrão a pressão constante do composto em estudo pode ser obtido por:

$$C_{p,m}^o = \frac{\varepsilon \cdot (A_{\text{ampola+amostra}} - A_{\text{ampola}}) \cdot M}{m_{\text{amostra}}} \quad (2.33)$$

onde ε é a constante de calibração, m_{amostra} é a massa de amostra, M é a massa molar do composto em questão e A_{ampola} e $A_{\text{ampola+amostra}}$ são respetivamente as áreas integradas e normalizadas da ampola vazia e da ampola com amostra. A área da ampola vazia representa a quantidade de calor transferido pelo arrefecimento da ampola, pelo que para obter o valor de capacidade calorífica da amostra é necessário subtrair a contribuição da ampola. Para tal, A_{ampola} é determinada pela execução de experiências de *drop* com a ampola vazia. A constante de calibração, ε , é determinada por calibração química, onde são efetuadas experiências com substâncias com capacidades caloríficas bem definidas e determinadas. O cálculo deste parâmetro é feito rearranjado

a equação 2.33 em ordem a ε . Para as ampolas de sólidos as experiências de calibração foram efetuadas com safira (óxido de alumínio- α , Al_2O_3 , $C_{p,m}^0 = 79,03 \pm 0,08 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$), considerado pela NBS como material de referência para a determinação de capacidades caloríficas, sendo definido por SMR 720 ¹⁴. Na figura 2.8, é apresentado um esquema resumo do procedimento experimental para a determinação de $C_{p,m}^0$ de um determinado composto em estudo, utilizando o calorímetro de “Drop-Cp” apresentado.



Figura 2.8. Esquematização do procedimento para a determinação de $C_{p,m}^0$ de um determinado composto em estudo, utilizando o calorímetro de *drop* apresentado.

2.2.1.1. Experiências de Calibração e Teste

Na tabela 2.1, são apresentados os dados experimentais relativos às experiências com ampolas vazias para a determinação do valor de A_{ampola} (indicada na tabela por $A/\Delta T$), ou seja, a contribuição da ampola para a transferência de calor aquando o *drop*. Dado que cada *drop* corresponde a uma experiência e que cada série apresenta vários *drops*. Os valores de temperatura e área apresentados são os valores médios de cada série. apresenta vários *drops*. Os valores de temperatura e área apresentados são os valores médios de cada série. Na tabela 2.2, são apresentados os resultados experimentais referentes às experiências de calibração com safira (óxido de alumínio- α , $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, $C_{p,m}^0 = 79,03 \pm 0,08 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ¹⁴) para a determinação da constante de calibração. Antes da realização das experiências de *drop*, secou-se a amostra de safira a utilizar, por aquecimento em vácuo.

Tabela 2.1. Informações relativas às experiências de calorimetria “Drop-Cp” com ampola vazia. Apresentação do valor da área correspondente à ampola vazia para cada uma das ampolas utilizadas.

Série	$\frac{m_{ampola}}{g}$	N_{drop}	$\frac{\langle T_{forno} \rangle}{K}$	$\frac{\langle T_{calorimetro} \rangle}{K}$	$\frac{\langle A/\Delta T \rangle}{V \cdot s \cdot K^{-1}}$
<u>Ampola 2S</u>					
1	2,96796	41	303,35	293,17	$0,21984 \pm 0,00007$
2	2,96792	19	303,20	293,18	$0,22005 \pm 0,00006$
3	2,96780	11	303,23	293,18	$0,21957 \pm 0,00006$
4	2,96780	9	303,27	293,19	$0,22026 \pm 0,00013$
Média ($A/\Delta T$)					$0,21990 \pm 0,00007$
<u>Ampola 3S</u>					
1	2,85645	59	303,23	293,18	$0,21413 \pm 0,00007$
2	2,85621	12	303,22	293,19	$0,21375 \pm 0,00013$
3	2,85604	11	303,24	293,18	$0,21382 \pm 0,00010$
4	2,85557	10	303,25	293,17	$0,21389 \pm 0,00011$
Média ($A/\Delta T$)					$0,21402 \pm 0,00009$

Os valores médios e incertezas de $A/\Delta T$ correspondem às média e incerteza ponderadas dos valores de cada série, tendo em conta o número de *drops*. A incerteza associada a $A/\Delta T$ de cada série é calculado pelo dobro do desvio padrão.

Tabela 2.2. Informações relativas às experiências de calibração de calorimetria “Drop-Cp” com safira (óxido de alumínio- α). Apresentação do valor de constante calibração para cada uma das ampolas utilizadas.

Série	$\frac{m_{amostra}}{g}$	N_{drop}	$\frac{\langle T_{forno} \rangle}{K}$	$\frac{\langle T_{calorimetro} \rangle}{K}$	$\frac{A/\Delta T}{V \cdot s \cdot K^{-1}}$	$\frac{\epsilon}{W \cdot V^{-1}}$
<u>Ampola 2s</u>						
1	0,86003	51	303,26	293,17	$0,32026 \pm 0,00005$	$6,6422 \pm 0,0153$
2	0,93649	8	303,19	293,17	$0,32805 \pm 0,00012$	$6,7117 \pm 0,0167$
3	1,04230	11	393,27	293,19	$0,34125 \pm 0,00019$	$6,6575 \pm 0,0179$
Média						$6,6526 \pm 0.0159$
<u>Ampola 3s</u>						
1	0,86031	12	303,25	293,17	$0,31420 \pm 0,00009$	$6,6563 \pm 0,0170$

$\langle T_{forno} \rangle$ é a temperatura média do forno, $\langle T_{calorimetro} \rangle$ é a temperatura média do calorímetro, $A/\Delta T$ é o valor médio da área do pico normalizado para o intervalo de temperatura de *drop*, ϵ é a constate de calibração. Os valores médios de $A/\Delta T$ e ϵ correspondem às médias ponderadas dos valores de cada série, tendo em conta o número de *drops*. A incerteza associada a $A/\Delta T$ de cada série é calculado pelo dobro do desvio padrão e a incerteza associada ao valor médio é calculada pela média ponderada das incertezas.

A incerteza associada à constante de calibração, u_ε é calculada tendo em conta a incertezas associadas à pesagem da ampola, ao valor de capacidade calorífica de safira e ao valor médio das áreas correspondentes ao *drop* da ampola vazia e da ampola com amostra. Desta forma u_ε é calculado pela seguinte expressão:

$$u_\varepsilon = \varepsilon \cdot \sqrt{\left(\frac{u_{C_p(\text{safira})}}{C_p(\text{safira})}\right)^2 + \left(\frac{u_m}{m_{\text{safira}}}\right)^2 + \left(\frac{\sqrt{2u_{A_{\text{ampola}}}^2 + u_{A_{\text{safira}}}^2}}{A_{\text{ampola}} - A_{\text{safira}}}\right)^2} \quad (2.34)$$

onde $C_p(\text{safira})$ e $u_{C_p(\text{safira})}$ são respetivamente o valor de capacidade calorífica isobárica da safira e a incerteza associada a este valor, m_{safira} e u_m são respetivamente a massa de safira colocada na ampola e a incerteza da balança analítica onde foram efetuadas as pesagens, A_{ampola} e A_{safira} são respetivamente as áreas integradas e normalizadas da ampola vazia e da ampola com safira e $u_{A_{\text{ampola}}}$ e $u_{A_{\text{safira}}}$ são as incertezas associadas a estes termos.

A aplicabilidade do sistema para a determinação de capacidades caloríficas de líquidos iónicos foi avaliada pelo teste com bis(trifluorometanosulfonil)amida de 1-hexil-3-metilimidazólio, $[\text{C}_6\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2]$, considerado pela IUPAC como composto de referência para a medição e determinação de propriedades termofísicas e termodinâmicas de líquidos iónicos¹⁵. Na tabela 2.3, são apresentados os resultados experimentais referentes às experiências de *drop* com $[\text{C}_6\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2]$. Adicionalmente é apresentado o valor de capacidade calorífica molar no estado condensado e à temperatura de 298,15 recomendado pela IUPAC, $C_{p,m}^0(\text{rec})$ ¹⁵ e o valor anteriormente determinado utilizando este mesmo calorímetro, $C_{p,m}^0(\text{lit})$ ¹⁶. Os resultados apresentados nesta tabela indicam uma boa concordância entre os valores experimentais de $C_{p,m}^0$ e os valores recomendados.

Tabela 2.3. Informações experimentais relativo às experiências de calorimetria “Drop-Cp” com bis(trifluorometilsulfonyl)imida de 1-hexil-3-metilimidazólio, [C₆C₁im][NTf₂].

Série	$\frac{m_{\text{amostra}}}{\text{g}}$	N_{drop}	$\frac{\langle T_{\text{forno}} \rangle}{\text{K}}$	$\frac{\langle T_{\text{calorímetro}} \rangle}{\text{K}}$	$\frac{A/\Delta T}{\text{V} \cdot \text{s} \cdot \text{K}^{-1}}$	$\frac{C_{p,m}^0}{\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}}$
<u>Ampola 2s</u>						
1	0,52421	51	303,26	293,17	0,32026	632,18
<u>Ampola 3s</u>						
1	0,57816	12	303,25	293,17	0,33630 ± 0.00007	629,9 ± 1,7
$C_{p,m}^0(\text{rec}) / \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$						631,6 ± 1,3 ^a
$C_{p,m}^0(\text{lit}) / \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$						629,4 ± 1,2 ^b

Literatura: a) Chirico *et al.*¹⁵, b) Rocha *et al.*¹⁶. $\langle T_{\text{forno}} \rangle$ é a temperatura média do forno, $\langle T_{\text{calorímetro}} \rangle$ é a temperatura média do calorímetro, $A/\Delta T$ é o valor médio da área do pico normalizado para o intervalo de temperatura de *drop*. Os valores médios de $A/\Delta T$ e ε correspondem às médias ponderadas dos valores de cada série, tendo em conta o número de *drops*. A incerteza associada a $A/\Delta T$ de cada série é calculado pelo dobro do desvio padrão e a incerteza associada ao valor médio é calculada pela média ponderada das incertezas.

A incerteza associada a $C_{p,m}^0$ é calculada por:

$$u_{\varepsilon} = C_{p,m}^0(\text{amostra}) \cdot \sqrt{\left(\frac{u_{C_p}(\text{safira})}{C_p(\text{safira})}\right)^2 + \left(\frac{u_m}{m_{\text{amostra}}}\right)^2 + \left(\frac{\sqrt{u_{A_{\text{ampola}}}^2 + u_{A_{\text{amostra}}}^2}}{A_{\text{ampola}} - A_{\text{amostra}}}\right)^2} \quad (2.35)$$

onde $C_p(\text{safira})$ e $u_{C_p}(\text{safira})$ são respetivamente o valor de capacidade calorífica isobárica da safira e a incerteza associada a este valor, m_{safira} e u_m são respetivamente a massa de safira colocada na ampola e a incerteza da balança analítica onde foram efetuadas as pesagens, A_{ampola} e A_{amostra} são respetivamente as áreas integradas e normalizadas da ampola vazia e da ampola com amostra e $u_{A_{\text{ampola}}}$ e $u_{A_{\text{safira}}}$ são as incertezas associadas a estes termos.

2.3. Estudo do Comportamento Térmico

O estudo do comportamento térmico de líquidos iônicos e de misturas binárias de líquidos iônicos foi efetuado recorrendo à técnica de calorimetria diferencial de varrimento “DSC”. Com esta técnica foi avaliado o equilíbrio sólido-líquido das amostras em estudo e foram observadas e determinadas as transições de fase presentes no intervalo de temperaturas experimental. As transições de fase correspondem a uma alteração da organização a nível molecular. Nas análises efetuadas foram estudadas transições de fase de primeira ordem, definidas como sendo transições que envolvem calor latente e são acompanhadas por descontinuidades de quantidades termodinâmicas como entropia e densidade, nomeadamente, cristalização e fusão e também transições de segunda ordem (transições que não envolvem calor latente e demonstram um perfil contínuo das propriedades termodinâmicas referidas) como, a transição vítrea ¹⁷.

2.3.1. Equilíbrio Sólido-Líquido (Transições de Fase)

Fusão: Transição de um estado com um elevado grau de organização para um estado mais desorganizado e com uma maior grau de movimento molecular. Esta transição é caracterizada por rearranjos moleculares ou atômicos que levam à perturbação da rede cristalina ¹⁸. No equilíbrio os potenciais químicos das fases sólida e líquida são iguais, sendo que a relação entre as propriedades termodinâmicas de fusão neste ponto é descrita pela equação 2.36.

$$\Delta_s^l G_m = \Delta_s^l H_m - T_m \cdot \Delta_s^l S_m = 0 \quad (2.36)$$

Através do rearranjo desta expressão é obtido que a temperatura de fusão, T_m , é descrita como:

$$T_m = \frac{\Delta_s^l H_m}{\Delta_s^l S_m} \quad (2.37)$$

Esta expressão descreve que a temperatura de fusão de um composto é governada pela diferença energética entre as fases sólida e líquida, sendo esta diferenciação composta por contribuições entálpicas e entrópicas. As propriedades termodinâmicas de fusão são fundamentais para a compreensão do equilíbrio sólido-líquido, estando relacionados com o mecanismo de empacotamento cristalino, diferenciação entre interações intra e intermoleculares as fases líquida e sólida e grau de ordem e desordem das duas fases. Na figura 2.9, é apresentado o perfil de energia de Gibbs, entalpia e entropia das fases líquida e sólida com a temperatura. A representação gráfica da energia de Gibbs descreve a estabilidade relativa das duas fases, sendo que o ponto de interseção das curvas (igualdade dos potenciais químicos) representa o ponto de fusão. As curvas de entalpia e entropia descrevem que para qualquer temperatura a entropia e entalpia é superior para fase líquida comparativamente à fase sólida ¹⁹.

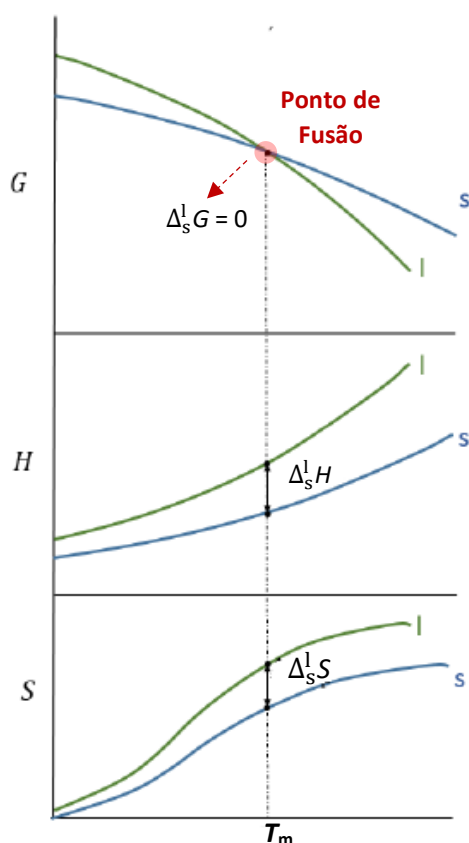


Figura 2.9. Diagrama esquemático dos perfis energia de Gibbs, entropia e entalpia em função da temperatura, para um equilíbrio sólido-líquido, a pressão constante. Representação da energia de Gibbs de fusão $\Delta_s^l G$, entalpia de fusão $\Delta_s^l H$, e entropia de fusão $\Delta_s^l S$. Imagem adaptada de Rodrigues, 2016 ¹⁹.

Sendo o processo de fusão uma transição física envolvendo duas fases condensadas (líquida e sólida), a entalpia e entropia de fusão não são significativamente afetadas pela pressão. No entanto, estas quantidades termodinâmicas são fortemente influenciadas pela temperatura, pelo que convencionalmente são corrigidas para a temperatura de referência $T = 298,15 \text{ K}$, através da aplicação do termo correspondente à diferença entre a capacidade calorífica do líquido e a capacidade calorífica do sólido, $\Delta_s^l C_{p,m}^o$.

$$\Delta_s^l H_m^o(298,15 \text{ K}) = \Delta_s^l H_m^o(T_m) + \Delta_s^l C_{p,m}^o(298,15 \text{ K} - T_m) \quad (2.38)$$

$$\Delta_s^l S_m^o(298,15 \text{ K}) = \Delta_s^l S_m^o(T_m) + \Delta_s^l C_{p,m}^o \cdot \ln\left(\frac{298,15 \text{ K}}{T_m}\right) \quad (2.39)$$

Cristalização: Transição física que envolve o aumento da organização do sistema. Esta transição envolve o processo de nucleação, que corresponde à agregação de moléculas através de mecanismos de difusão, de modo a formar núcleos cristalinos. À medida que o líquido solidifica, estes núcleos vão se desenvolvendo, dando origem a uma fase cristalina¹⁸. Por outro lado, o aquecimento de uma amostra amorfa após a ocorrência da transição vítrea, pode resultar na cristalização da amostra caso as moléculas apresentem energia cinética suficiente para que a formação e crescimento de cristais ocorra²⁰.

Transição Vítrea: Transição entre o estado líquido e um estado amorfo metaestável, denominado como vidro. A formação deste estado resulta da incapacidade das moléculas se organizarem numa estrutura cristalina com um elevado grau de ordenação^{17, 21}. Para compostos puros que apresentem tanto a formação do estado vítreo como do estado cristalino é geralmente verificado que as temperatura de transição vítrea, T_g , e a temperatura de fusão, T_m , estejam relacionadas pela regra de Beaman-Kauzmann:

$$\frac{T_g}{T_m} = \frac{2}{3} \quad (2.40)$$

2.3.2. Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC)

A calorimetria diferencial de varrimento possibilita a identificação de eventos térmicos ao longo de um extenso intervalo de temperaturas ²²⁻²³. Nesta técnica a amostra é sujeita a um programa de temperatura controlado e o seu comportamento térmico é avaliado em função das transições de fase que ocorrem ²². As amostras são colocadas em cadinhos constituídos por um material que seja um bom condutor de calor, alumínio neste caso, o que possibilita a rápida transferência de calor entre a amostra e as vizinhanças. Usualmente, os cadinhos são selados de modo a evitar a perda de amostra e impedir a absorção de água (fator especialmente importante quando se lida com compostos higroscópicos, tais como, os líquidos iônicos) ²³.

Os resultados das medições são inevitavelmente afetados pela retenção do calor por parte do cadinho. Para remover este efeito, estes calorímetros apresentam um design gêmeo, sendo que numa experiência é utilizado um cadinho com a amostra e um cadinho vazia, denominado como cadinho de referência ²⁴. Num calorímetro diferencial o sinal de interesse é na verdade a diferença de sinal entre dois sistemas (amostra e referência) na ocorrência de uma perturbação (transição de fase) ²⁴⁻²⁵. Os calorímetros de “DSC” podem ser distinguidos em dois tipos: fluxo de calor e compensação de potência, esta distinção é baseada em diferenças de design e de princípio de medição. Neste trabalho, foi utilizado um calorímetro de fluxo de calor.

2.3.2.1. “DSC” de Fluxo de Calor

Este tipo de design de calorímetro de DSC possui um único forno, sendo que os cadinhos de referência e amostra partilham a mesma fonte de calor ²³. O calor é transferido simetricamente do forno para os cadinhos através de um disco, sendo que em cada disco é integrado um sensor de temperatura ²⁴. De modo, a minimizar as incertezas da medição, ambos os cadinhos deverão ser colocados no centro do disco. Durante o aquecimento é transferido calor para os cadinhos. Sendo os cadinhos idênticos, o fluxo de calor nos dois sistemas é igual. Nesta situação, o sinal de diferencial, designado pela diferença de temperatura nos dois sistemas e que é lido sob a forma de diferença de potencial é idealmente igual a zero ²⁴. Na ocorrência de uma transição de fase no cadinho da amostra, este equilíbrio é perturbado e um sinal diferencial proporcional à diferença de fluxo de calor entre o cadinho com amostra e o cadinho de referência é desenvolvido ²³⁻²⁴. Na figura 2.10, é apresentada uma

esquemática gráfica de um calorímetro de DSC baseado no princípio de fluxo de calor.

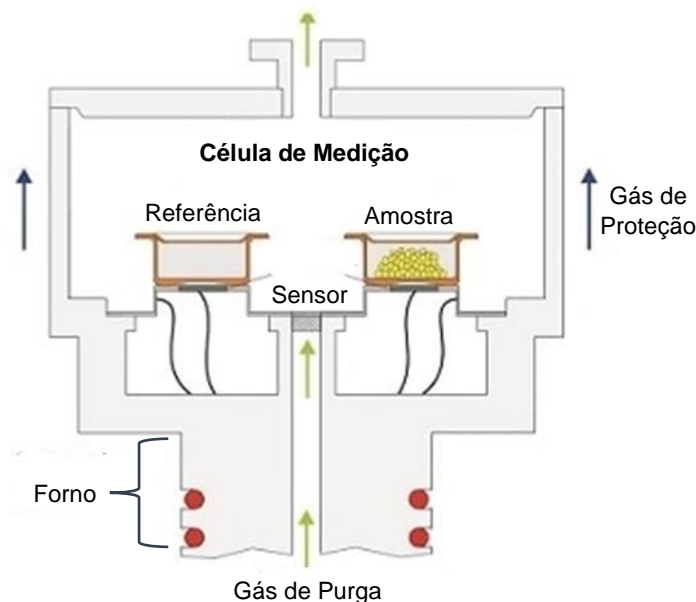


Figura 2.10. Representação esquemática de um calorímetro de calorimetria diferencial de varrimento “DSC” de fluxo de calor.

2.3.3. Procedimento Experimental para Análise de Comportamento Térmico de Líquidos Iónicos

As experiências de calorimetria diferencial de varrimento realizadas neste trabalho foram efetuadas utilizando o calorímetro NETZCH, modelo DSC 200 F3 Maia. Para estas experiências foram utilizados cadinhos e tampas NETZCH de alumínio, com um diâmetro de 6 mm e capacidade volúmica de 25 μL . Após a inserção de amostra, os cadinhos eram hermeticamente selados utilizando uma prensa NETZCH e pesados numa microbalança Mettler Toledo, modelo UMT2, com uma resolução de 0,1 μg . Nas experiências efetuadas utilizou-se azoto líquido como fonte de arrefecimento e como meio de controlo de temperatura. Azoto gasoso foi utilizado como gás de proteção e gás de purga, tendo-se utilizado os seguintes fluxos:

- Gás de proteção: 50 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$;
- Gás de purga 1: 20 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$;
- Gás de purga 2: 40 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$.

O início do procedimento experimental para análise do comportamento térmico depende do estado físico inicial da amostra a temperatura ambiente. Para **amostras líquidas** o procedimento é seguinte:

1) Arrefecimento rápido ($30 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$)

A experiência é iniciada com um arrefecimento rápido ($30 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$) de modo a forçar a formação de um estado vitrificado (amorfo), em oposição à formação de um estado cristalino, com um elevado grau de organização.

2) Aquecimento lento ($2 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$)

Se não tiver ocorrido cristalização no passo anterior é esperado que neste segmento se encontre uma transição vítrea, que descreve a transição de um estado amorfo para um estado líquido. Após este evento térmico, este segmento é prolongado de modo a verificar a ocorrência de cristalização a frio. A ocorrência desta transição define as restantes etapas do procedimento, sendo que:

- **se não ocorrer cristalização a frio** significa que o composto não é capaz de se organizar em cristal o que impossibilita a ocorrência de outras transições de primeira ordem, como a fusão. Pelo que a experiência é dada como terminada
- **se ocorrer cristalização a frio**, diminui-se a temperatura do sistema até uma temperatura inferior a T_g e volta-se a aumentar a temperatura a uma velocidade de $2 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$, com o objetivo de confirmar se a cristalização foi completa. Se neste segmento se observar novamente a transição vítrea ou a cristalização a frio, significa que a amostra não se encontra completamente cristalizada o que levaria a erros na caracterização do processo de fusão. Este procedimento é repetido até não se verificar a ocorrência de transição vítrea ou de cristalização a frio.

Para **amostras sólidas** a experiência é iniciada por um aquecimento a 2 ou $5 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$, levando à fusão do composto. Em seguida é aplicado o procedimento descrito para as amostras líquidas. Desta forma garante-se uma análise completa do comportamento térmico da amostra.

Na figura 2.11 é apresentado um diagrama ilustrativo do procedimento descrito.

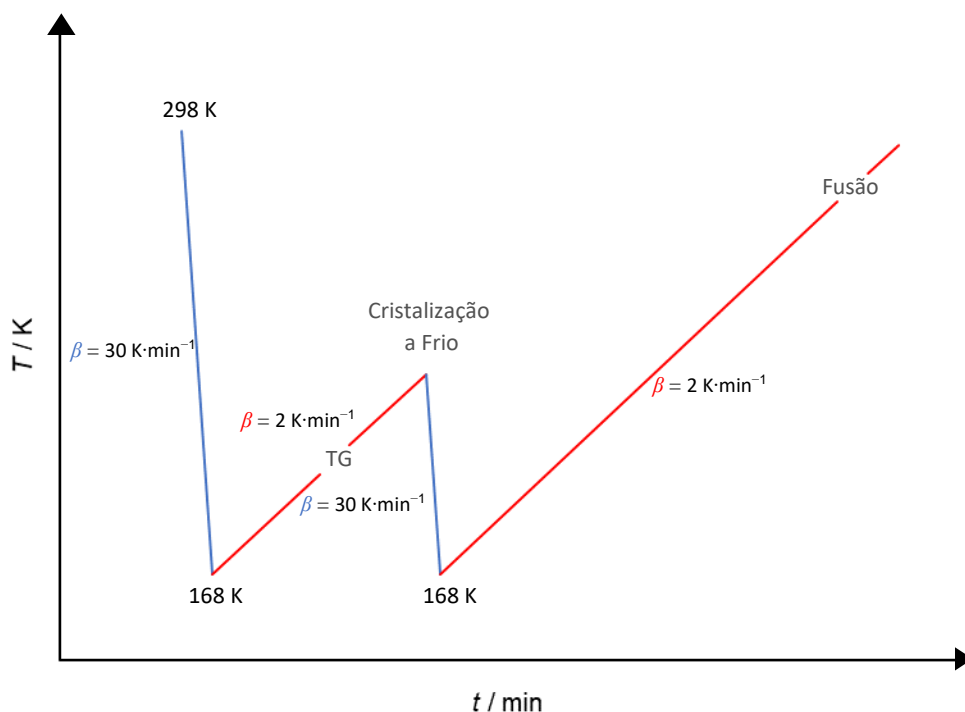


Figura 2.11. Representação esquemática do procedimento típico utilizado para o estudo do comportamento térmico de líquidos iónicos e misturas de líquidos iónicos. Aumento de temperatura — ; abaixamento de temperatura — .

2.2.1. Análise e Quantificação de Resultados

Num termograma de “DSC” as transições de primeira ordem, como fusão e cristalização, são observadas pela ocorrência de um pico, enquanto as transições de segunda ordem são descritas sob a forma de um “degrau” da linha de base, associado à variação capacidade calorífica da amostra. Na figura 2.12 é apresentado um termograma de DSC típico para as experiências realizadas, onde se encontram destacadas as transições físicas observadas (transição vítrea, “A”; cristalização a frio, “B”; fusão, “C”).

Neste trabalho as transições de primeira ordem serão caracterizadas pela área integrada do pico (relacionada com a quantidade calor transferido) e pela temperatura de *onset*, T_{onset} (determinada pela interseção entre a linha de base e a linha tangente à curva do pico²⁵). A utilização da temperatura de *onset* é preferível em relação a outras características, como por exemplo, a temperatura máxima do pico, porque a primeira é

menos influenciada por parâmetros experimentais, como, velocidade de varrimento e massa da amostra²⁵. A transição vítrea será caracterizada pela variação da capacidade calorífica entre o estado amorfo e o estado líquido, $\Delta_{gl}^1 C_{p,m}^0$, e pela temperatura a meio da variação de capacidade calorífica, $T_{g1/2}$. A determinação desta temperatura é menos suscetível a erros do que a definição da temperatura inicial e final da transição. Adicionalmente a utilização de $T_{g1/2}$ é vantajosa devido a esta propriedade estar diretamente relacionada com a outra propriedade caracterizadora da transição vítrea, a variação de capacidade calorífica²⁶.

A integração dos picos e a extrapolação das temperaturas caracterizadoras das transições de fase são efetuadas recorrendo ao “software” de análise de dados acoplado ao instrumento Netzsch Proteus Thermal Analysis.

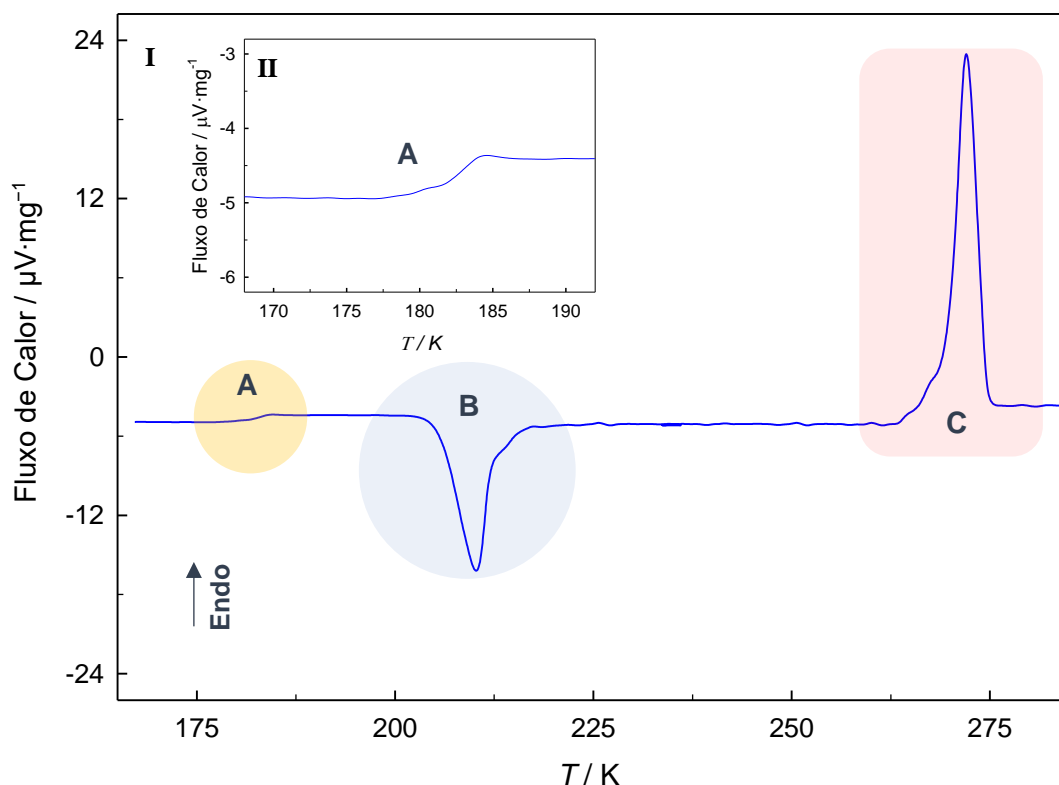


Figura 2.12. Termograma de “DSC” tipicamente obtidos para líquidos iónicos. I) Representação de transições de fase tipicamente observadas em líquidos iónicos (A: transição vítrea; B: cristalização a frio; C: fusão); II) Foco na região de transição vítrea.

A área de um pico é então convertida na quantidade de calor transferida com base no valor da constante de calibração, k . Sendo que a relação entre a variação de entalpia associada a uma transição de fase e a área do pico, A ; correspondente à

ocorrência dessa mesma transição, é descrita pela expressão 2.41, onde M é a massa molar da amostra.

$$\Delta H = \frac{A \cdot M}{k} \quad (2.41)$$

Os valores de ΔC_p associados à transição vítrea são calculados com base na diferença de fluxo calor entre a zona após a transição e a zona antes da transição, ou seja, a diferença entre o sinal da linha de base antes e após a transição, respetivamente representadas por A e B na figura 2.13. O valor de ΔC_p é então relacionado com a variação do fluxo de calor, $\Delta\Phi$, pela seguinte equação:

$$\Delta C_{p,m} = \frac{\Delta\Phi \cdot M}{m \cdot k \cdot \beta} \quad (2.42)$$

Onde, M é a massa molar, m é a massa da amostra em mg, k é a constante de calibração e β é velocidade de varrimento em $K \cdot s^{-1}$.

A constante de calibração foi determinada previamente à realização deste trabalho com base em experiências de calibração com materiais de referência recomendados para a medição de entalpias de transição de fase¹⁴. A calibração do aparelho foi composta pela calibração energética e pela calibração de temperatura, sendo que a constante de calibração, k , foi determinada com base nas temperaturas corrigidas. Deste modo, neste trabalho foi apenas verificada a calibração do calorímetro de “DSC” utilizado. Os materiais de referência selecionados para estas experiências (ácido benzoico, naftaleno, orto-terfenilo, bifenilo, ciclohexano e hexafluorobenzeno) foram escolhidos com base no intervalo de temperatura adotado para a análise térmica das amostras.

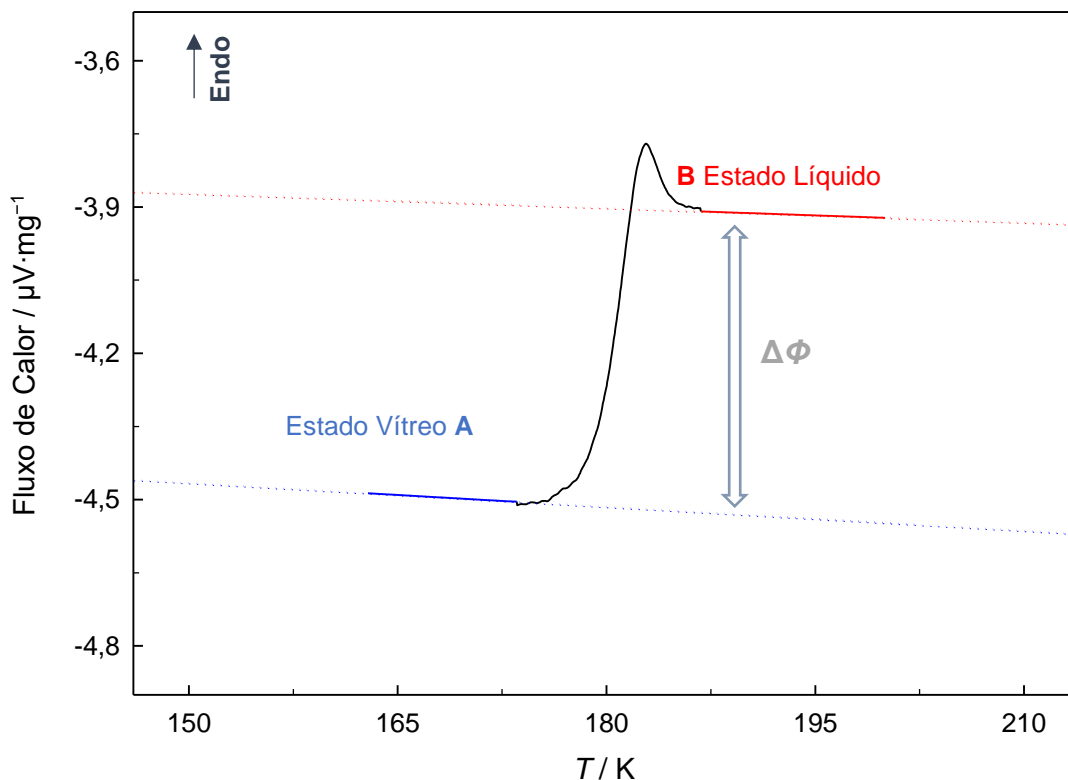


Figura 2.13. Demonstração da determinação da variação do fluxo de calor associado à ocorrência de transição vítrea.

2.3. Estabilidade Térmica

A estabilidade térmica dos líquidos iónicos trifluorometanosulfonato de 1-álquil-2,3-dimetilimidazólio foi avaliada recorrendo à técnica de análise termogravimétrica “TGA”.

2.3.1. Análise Termogravimétrica “TGA”

A análise por termogravimetria é uma técnica que permite a monitorização da massa de uma amostra em função do tempo ou da temperatura ²⁷. Numa experiência de TGA a amostra é sujeita a um determinado programa de temperatura, podendo se tratar, de um aquecimento linear com uma velocidade constante, uma medição isotérmica ou um programa de temperaturas não linear ²⁸. A experiência decorre numa

atmosfera controlada e de natureza variável podendo ser, oxidativa, reativa ou inerte ²⁸⁻²⁹.

Uma curva de TGA é apresentada sobre a forma da massa da amostra em função do tempo ou temperatura e descreve a evolução da perda de massa da amostra com o aumento da temperatura ou do tempo de exposição ²⁷. Este efeito no composto em estudo, pode estar relacionado com diversos processos, como, oxidação de um metal, decomposição oxidativa de um composto orgânico, desidratação ou decomposição térmica em atmosfera inerte ²⁸⁻²⁹. Tal como já foi referido, neste trabalho a análise termogravimétrica foi utilizada para estudar a estabilidade térmica de dois líquidos iónicos, logo, neste caso o processo em estudo é a decomposição térmica. Um sistema de “TGA” é frequentemente denominado por termobalança e é constituído por quatro partes principais: eletrobalança e respetivo controlador, forno e sensores de temperatura, dispositivo de aquisição de dados e um computador/controlador do programa de temperaturas ²⁸.

2.3.2. Experiência de TGA – Condições Experimentais

Neste trabalho, as experiências de “TGA” foram efetuadas utilizando uma termobalança NETZSCH modelo TF 209 F1. Na figura 2.14 é apresentado um diagrama esquemático do instrumento utilizado. Para o controlo termostático do sistema, foi utilizado um banho de refrigeração com circulação Julabo termostatizado à temperatura de 25 °C. As experiências foram realizadas em atmosfera inerte (azoto) tendo-se utilizado os seguintes fluxos de gases:

- **Gás de proteção:** Azoto 20 ml·min⁻¹;
- **Gás de purga 1:** Azoto 20 ml·min⁻¹;
- **Gás de purga 2:** Azoto 20 ml·min⁻¹;

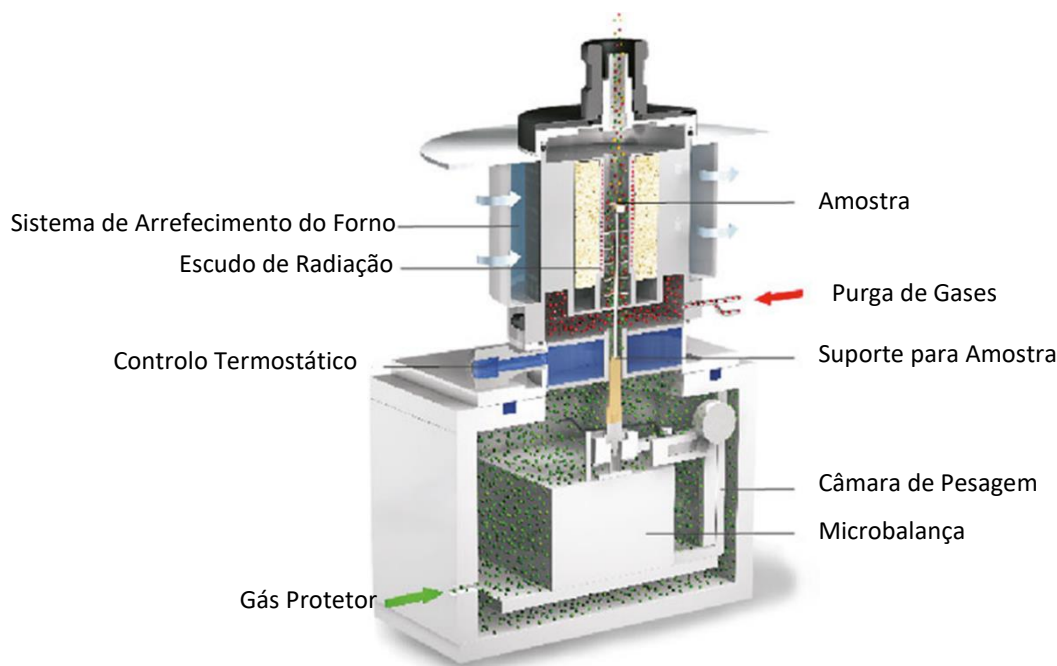


Figura 2.14. Diagrama esquemático da termobalança utilizada para o estudo da estabilidade térmica de líquidos iónicos.

O procedimento experimental consistiu num aquecimento a velocidade constante com as seguintes condições:

- $T_{\text{inicial}} = 303 \text{ K (30 } ^\circ\text{C)}$
- $T_{\text{final}} = 743 \text{ K (470 } ^\circ\text{C)}$
- Velocidade de varrimento = $2 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$

2.4. Materiais Utilizados – Descrição, Preparação e Tratamento

2.4.1. Descrição dos Líquidos Iónicos Estudados

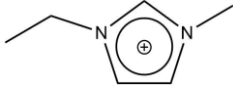
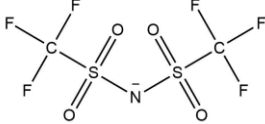
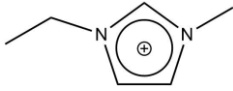
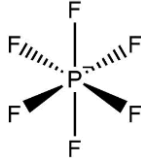
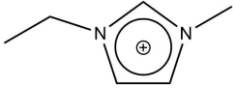
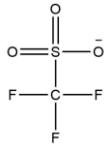
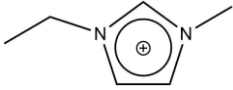
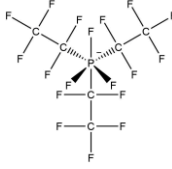
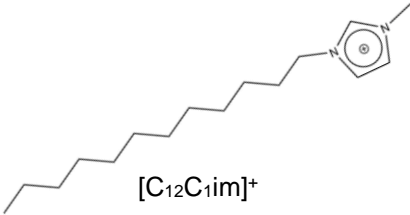
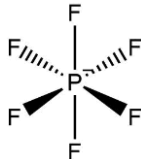
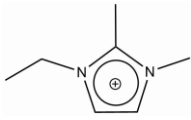
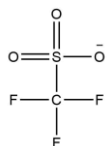
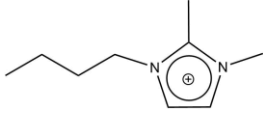
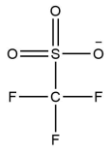
Os líquidos iónicos estudados neste trabalho foram obtidos comercialmente através da companhia io-li-tec com um grau de pureza superior a 99%. Na tabela 2.4 encontram-se detalhes acerca dos ILs usados. Na tabela 2.5 são apresentadas as estruturas moleculares dos iões que constituem os líquidos iónicos estudados.

Tabela 2.4. Lista de líquidos iônicos estudados neste trabalho.

Líquido Iônico	Abreviatura/ Fórmula Mol.	$M / \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	Estado Físico (T_{ambiente})
Bis(trifluorometano)sulfonilimida de 1-etil-3-metilimidazólio ^a	[C ₂ C ₁ im][NTf ₂] C ₈ H ₁₁ F ₆ O ₄ N ₃ S ₂	391,3172	líquido
Hexafluorofosfato de 1-etil-3-metilimidazólio ^a	[C ₂ C ₁ im][PF ₆] C ₆ H ₁₁ F ₆ N ₂ P	256,1293	sólido
Trifluorometanosulfonato de 1-etil-3-metilimidazólio ^a	[C ₂ C ₁ im][OTf] C ₇ H ₁₁ F ₃ N ₂ O ₃ S	260,2371	líquido
Tris(pentafluoroetil)trifluorofosfato de 1-etil,3-metilimidazólio ^a	[C ₂ C ₁ im][FAP] C ₁₂ H ₁₁ F ₁₈ N ₂ P	556,1737	líquido
Hexafluorofosfato de 1-dodecil-3-metilimidazólio ^a	[C ₁₂ C ₁ im][PF ₆] C ₁₆ H ₃₁ F ₆ N ₂ P	396,3949	sólido
Trifluorometanosulfonato de 1-etil-2,3-dimetilimidazólio ^b	[C ₂ C ₁ C ₁ im][OTf] C ₈ H ₁₃ F ₃ N ₂ O ₃ S	274,2637	sólido
Trifluorometanosulfonato de 1-butil-2,3-dimetilimidazólio ^b	[C ₄ C ₁ C ₁ im][OTf] C ₁₀ H ₁₇ F ₃ N ₂ O ₃ S	302,3168	sólido

a) Líquidos iônicos utilizados para o estudo do comportamento físico de misturas binárias de líquidos iônicos. b) Líquidos iônicos utilizados para o estudo do efeito da metilação na posição 2 do anel imidazólio. Todos os líquidos iônicos apresentados foram comercialmente adquiridos da io-li-tec com um grau de pureza igual ou superior 99%. As massas molares dos líquidos iônicos foram calculadas utilizando os valores de massas atômicas publicados pela IUPAC ³⁰.

Tabela 2.5. Estruturas moleculares dois líquidos iônicos estudados.

Líquido Iônico	Estrutura Molecular	
	Catião	Anião
[C ₂ C ₁ im][NTf ₂] ^a	 [C ₂ C ₁ im] ⁺	 [NTf ₂] ⁻
[C ₂ C ₁ im][PF ₆] ^a	 [C ₂ C ₁ im] ⁺	 [PF ₆] ⁻
[C ₂ C ₁ im][OTf] ^a	 [C ₂ C ₁ im] ⁺	 [OTf] ⁻
[C ₂ C ₁ im][FAP] ^a	 [C ₂ C ₁ im] ⁺	 [FAP] ⁻
[C ₁₂ C ₁ im][PF ₆] ^a	 [C ₁₂ C ₁ im] ⁺	 [PF ₆] ⁻
[C ₂ C ₁ C ₁ im][OTf] ^b	 [C ₂ C ₁ C ₁ im] ⁺	 [OTf] ⁻
[C ₄ C ₁ C ₁ im][OTf] ^b	 [C ₄ C ₁ C ₁ im] ⁺	 [OTf] ⁻

a) Líquidos iônicos utilizados para o estudo do comportamento físico de misturas binárias de líquidos iônicos. b) Líquidos iônicos utilizados para o estudo do efeito da metilação na posição 2 do anel imidazólio.

2.4.2. Preparação de Misturas

Neste trabalho foram preparados quatro sistemas binários de líquidos iónicos. A escolha das misturas preparadas foi baseada na natureza dos iões constituintes, pelo que foram escolhidos iões de tamanhos e simetrias variáveis. Para cada um dos sistemas foram preparadas amostras com diferentes composições de mistura binária. As amostras foram preparadas em frascos rotulados e previamente pesados, sendo que para os ILs no estado líquido utilizou-se um parafuso micrométrico. As pesagens foram realizadas numa balança analítica (Mettler Toledo AG245) com uma resolução de $1 \cdot 10^{-2}$ mg Após a preparação das misturas, estas foram colocadas numa estufa a 343 K (70 °C) durante um período de aproximadamente 48 horas, de modo a favorecer a sua homogeneização. Na tabela 2.6, são identificados os sistemas binários preparados.

Tabela 2.6. Identificação dos sistemas binários de líquidos iónicos preparados.

Sistema Binário	Líquido iónicos		
A	[C ₂ C _{1im}][NTf ₂]	+	[C ₂ C _{1im}][OTf]
B	[C ₂ C _{1im}][OTf]	+	[C ₂ C _{1im}][FAP]
C	[C ₂ C _{1im}][PF ₆]	+	[C ₂ C _{1im}][FAP]
D	[C ₁₂ C _{1im}][PF ₆]	+	[C ₂ C _{1im}][FAP]

2.4.3. Secagem de Líquidos Iónicos

Antes de qualquer medição os líquidos iónicos são secados em vácuo durante cerca de 48h, de modo a permitir a remoção de água e outras impurezas voláteis. Para tal, as amostras são colocadas em *Schlenks* ou exsiccadores conectados a uma linha de vácuo. O sistema de bombeamento é baseado numa bomba rotativa (Edwards E2M8). Na figura 2.15 é apresentado um diagrama esquemático do sistema de vácuo utilizado.

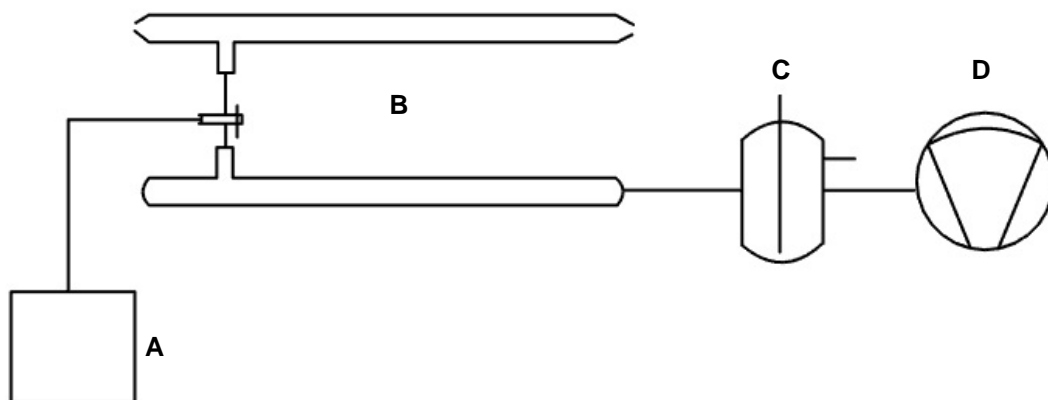


Figura 2.15. Diagrama esquemático do sistema de vácuo utilizado para a secagem de líquidos iônicos. A: *Schlenk/exsicador* com os líquidos iônicos; B: linhas de vácuo de vidro; C: *trap* de azoto líquido; D: bomba rotativa Edwards, modelo E2M8.

2.4.4. Outros Materiais

Neste trabalho, foram ainda utilizados outros compostos como calibrantes ou substâncias testes nas metodologias utilizadas. Na tabela 2.7 são identificados os materiais de referência/padrão utilizados.

Tabela 2.7. Lista de compostos utilizados para calibração e teste dos instrumentos usados.

Composto	Abreviatura/ Fórmula Mol.	Fornecedor	Técnica	Função
Bis(trifluorometanosulfonil)imida de 1-hexil-3-metilimidazólio	[C ₆ C ₁ im][NTf ₂] C ₁₂ H ₁₉ F ₆ O ₄ N ₃ S ₂	Io·Li·Tec	Drop-C _p	Teste
Safira	α-Al ₂ O ₃	NBS, SRM 720	Drop-C _p	Calibração
1,3,5-trifenilbenzeno	(C ₆ H ₅) ₃ C ₆ H ₃	Sigma-Aldrich	KEQCM	Teste

Referências Bibliográficas

1. Oonk, H. A. J.; van der Linde, P. R.; Huinink, J.; Blok, J. G., Representation and assessment of vapour pressure data; a novel approach applied to crystalline 1-bromo-4-chlorobenzene, 1-chloro-4-iodobenzene, and 1-bromo-4-iodobenzene. *The Journal of Chemical Thermodynamics* **1998**, *30* (7), 897-907.
2. van der Linde, P. R.; Blok, J. G.; Oonk, H. A. J., Naphthalene as a reference substance for vapour pressure measurements looked upon from an unconventional point of view. *The Journal of Chemical Thermodynamics* **1998**, *30* (7), 909-917.
3. The NIST Reference on Constants, U., and Uncertainty, 2018 CODATA Value: molar gas constant. 2018.
4. Santos, L. M. N. B. F.; Ferreira, A. I. M. C. L.; Štejfa, V.; Rodrigues, A. S. M. C.; Rocha, M. A. A.; Torres, M. C.; Tavares, F. M. S.; Carpinteiro, F. S., Development of the Knudsen effusion methodology for vapour pressure measurements of low volatile liquids and solids based on a quartz crystal microbalance. *The Journal of Chemical Thermodynamics* **2018**, *126*, 171-186.
5. Santos, L. M. N. B. F.; Lima, L. M. S. S.; Lima, C. F. R. A. C.; Magalhães, F. D.; Torres, M. C.; Schröder, B.; Ribeiro da Silva, M. A. V., New Knudsen effusion apparatus with simultaneous gravimetric and quartz crystal microbalance mass loss detection. *The Journal of Chemical Thermodynamics* **2011**, *43* (6), 834-843.
6. Knudsen, M., Die Molekularströmung der Gase durch Öffnungen und die Effusion. *Annalen der Physik* **1909**, *333* (5), 999-1016.
7. Knudsen, M., Die Gesetze der Molekularströmung und der inneren Reibungsströmung der Gase durch Röhren. *Annalen der Physik* **1909**, *333* (1), 75-130.
8. Knudsen, M., Experimentelle Bestimmung des Druckes gesättigter Quecksilberdämpfe bei 0° und höheren Temperaturen. *Annalen der Physik* **1909**, *334* (6), 179-193.
9. C. Hecker, J., *Scientific Foundations of Vacuum Technique*. 1962; Vol. 84, p 3032-3033.
10. Mansfeld, F.; Huet, F.; Mattos, O. R.; Electrochemical, S.; Corrosion, D. In *New trends in electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and electrochemical noise analysis (ENA) : proceedings of the international symposium*, Pennington, NJ, 2001; Electrochemical Society: Pennington, NJ.

11. Suurkuusk, J.; Wadsö, I., Design and testing of an improved precise drop calorimeter for the measurement of the heat capacity of small samples. *The Journal of Chemical Thermodynamics* **1974**, 6 (7), 667-679.
12. Santos, L. M. N. B. F.; Rocha, M. A. A.; Rodrigues, A. S. M. C.; Štejfá, V.; Fulem, M.; Bastos, M., Reassembling and testing of a high-precision heat capacity drop calorimeter. Heat capacity of some polyphenyls at T=298.15K. *The Journal of Chemical Thermodynamics* **2011**, 43 (12), 1818-1823.
13. *Agilent VEE Pro*, Agilent Technologies: Inc., Santa Clara, CA.
14. Sabbah, R.; Xu-wu, A.; Chickos, J. S.; Leitão, M. L. P.; Roux, M. V.; Torres, L. A., Reference materials for calorimetry and differential thermal analysis. *Thermochimica Acta* **1999**, (2), 93-204.
15. Chirico Robert, D.; Diky, V.; Magee Joseph, W.; Frenkel, M.; Marsh Kenneth, 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). In *Pure and Applied Chemistry*, 2009; Vol. 81, p 791.
16. Rocha, M. A. A.; Bastos, M.; Coutinho, J. A. P.; Santos, L. M. N. B. F., Heat capacities at 298.15K of the extended [C_nC₁im][Ntf₂] ionic liquid series. *The Journal of Chemical Thermodynamics* **2012**, 53, 140-143.
17. Papon, P.; Leblond, J.; Meijer, P. H. E., Thermodynamics and Statistical Mechanics of Phase Transitions. In *The Physics of Phase Transitions: Concepts and Applications*, Papon, P.; Leblond, J.; Meijer, P. H. E., Eds. Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 2006; pp 1-36.
18. Papon, P.; Leblond, J.; Meijer, P. H. E., Dynamics of Phase Transitions. In *The Physics of Phase Transitions: Concepts and Applications*, Papon, P.; Leblond, J.; Meijer, P. H. E., Eds. Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 2006; pp 37-77.
19. Rodrigues, A. S. M. C. Isomerization effect on the physical-chemical properties of ionic liquids and polyphenyls. Faculdade de Ciências da Universidade do Porto, 2016.
20. Wellen, R. M. R.; Rabello, M. S., The kinetics of isothermal cold crystallization and tensile properties of poly(ethylene terephthalate). *Journal of Materials Science* **2005**, 40 (23), 6099-6104.
21. Kauzmann, W., The Nature of the Glassy State and the Behavior of Liquids at Low Temperatures. *Chemical Reviews* **1948**, 43 (2), 219-256.

22. Höhne, G. W. H.; Hemminger, W.; Flammersheim, H. J., Introduction. In *Differential Scanning Calorimetry: An Introduction for Practitioners*, Höhne, G. W. H.; Hemminger, W.; Flammersheim, H. J., Eds. Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 1996; pp 1-6.
23. Gabbott, P., A Practical Introduction to Differential Scanning Calorimetry. *Principles and Applications of Thermal Analysis* **2008**.
24. Höhne, G. W. H.; Hemminger, W.; Flammersheim, H.-J., Types of Differential Scanning Calorimeters. In *Differential Scanning Calorimetry: An Introduction for Practitioners*, Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 1996; pp 7-20.
25. Höhne, G. W. H.; Hemminger, W.; Flammersheim, H. J., Theoretical Fundamentals of Differential Scanning Calorimeters. In *Differential Scanning Calorimetry: An Introduction for Practitioners*, Höhne, G. W. H.; Hemminger, W.; Flammersheim, H. J., Eds. Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 1996; pp 21-40.
26. Höhne, G. W. H.; Hemminger, W. F.; Flammersheim, H. J., Applications of Differential Scanning Calorimetry. In *Differential Scanning Calorimetry*, Höhne, G. W. H.; Hemminger, W. F.; Flammersheim, H. J., Eds. Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 2003; pp 147-244.
27. Haines, P. J., Thermogravimetry. In *Thermal Methods of Analysis: Principles, Applications and Problems*, Springer Netherlands: Dordrecht, 1995; pp 22-62.
28. Bottom, R., Thermogravimetric Analysis. 2008; pp 87-118.
29. Brown, M. E., Thermogravimetry (TG). In *Introduction to Thermal Analysis: Techniques and applications*, Springer Netherlands: Dordrecht, 1988; pp 7-22.
30. Meija, J.; Coplen Tyler, B.; Berglund, M.; Brand Willi, A.; De Bièvre, P.; Gröning, M.; Holden Norman, E.; Irrgeher, J.; Loss Robert, D.; Walczyk, T.; Prohaska, T., Atomic weights of the elements 2013 (IUPAC Technical Report). In *Pure and Applied Chemistry*, 2016; Vol. 88, p 265.

Capítulo 3 - Otimização e Avaliação do Funcionamento de um Novo Sistema de Efusão de Knudsen Combinado com uma Microbalança de Cristal de Quartzo (KEQCM III)

3.1. Contextualização

3.2. Sistema KEQCM III

3.3. Purificação de 1,3,5-trifenilbenzeno

3.4. Medição de Pressões de Vapor de 1,3,5-trifenilbenzeno

3.5. Propriedades Termodinâmicas de Sublimação de 1,3,5-trifenilbenzeno

3.6. Comparação com Valores da Literatura

3.7. Aplicabilidade do Sistema KEQCM III para a Medição de Pressões de Vapor de Líquidos Iônicos

3.1. Contextualização

Neste capítulo será apresentada a avaliação do desempenho e precisão de um novo sistema de efusão de Knudsen combinado com uma microbalança de cristal de quartzo, KEQCM III, utilizado para a medição de pressões de vapor em função de temperatura de compostos orgânicos pouco voláteis, podendo esta metodologia ser também aplicada para o estudo de volatilidade de líquidos iônicos. A avaliação do funcionamento de um equipamento ou metodologia deve ser feita pelo estudo de um material de referência adequado em intervalos de temperatura e pressão próximos dos apresentados pelas amostras que se pretende estudar. Infelizmente, até agora nenhum líquido iônico foi considerado um composto de referência ou padrão para medições de pressões de vapor. Deste modo, o desempenho e funcionamento do sistema KEQCM III foi realizado com base no estudo de 1,3,5-trifenilbenzeno, um composto orgânico considerado como material de referência terciário para medição de pressões de vapor e recomendado como material de teste para a avaliação do funcionamento de sistemas destinados à determinação de entalpia de sublimação de compostos pouco voláteis, com pressões de vapor entre 0.001 e 6 Pa no intervalo de temperatura de 365 a 450 K¹. Adicionalmente, a utilização deste composto para o teste e avaliação de outros sistemas baseados na metodologia de efusão de Knudsen e com funcionamento semelhante ao sistema descrito neste trabalho é frequentemente reportada na literatura²⁻⁴. O teste efetuado para a avaliação do funcionamento de KEQCM III foi composto pela execução de experiências de efusão utilizando as metodologias de efusão isotérmica (experiência tradicional de efusão de Knudsen) e de passos de temperatura (acoplamento entre as metodologias de efusão de Knudsen e de microbalança de cristal de quartzo). A qualidade dos resultados de pressões de vapor em função da temperatura obtidos com base na variação da frequência de ressonância do cristal devido à deposição de composto na superfície deste é avaliada com base na comparação destes resultados com os obtidos pela metodologia tradicional de efusão de Knudsen, onde a determinação da quantidade de massa efundida é feita por medição gravimétrica convencional. Os resultados finais obtidos de pressão de vapor e as propriedades termodinâmicas de sublimação derivadas a partir dos resultados experimentais para 1,3,5-trifenilbenzeno são comparados com os valores encontrados na literatura. Por fim, são apresentadas algumas conclusões relativamente à aplicabilidade do sistema KEQCM III para a medição de pressões de vapor de líquidos iônicos.

3.2. Sistema KEQCM III

A construção do sistema KEQCM III, composta pela montagem de linha de vácuo e sistema de bombeamento, construção da câmara de vácuo e desenvolvimento do *software* utilizado para a aquisição e análise de resultados, foi efetuada previamente à realização do trabalho, pelo que a contribuição do trabalho realizado nesta dissertação para o desenvolvimento de KEQCM III passou apenas pela otimização e avaliação do funcionamento deste sistema. Deste modo, neste capítulo será apresentada uma breve descrição deste novo sistema de efusão de Knudsen combinado com uma microbalança de cristal de quartzo. A descrição deste sistema será dividida em seis pontos que representam os principais componentes do sistema e o modo de funcionamento e aquisição de dados:

- Linha de vácuo e sistema de bombeamento
- Câmara de vácuo e forno
- Célula de efusão de Knudsen
- Microbalança de cristal de quartzo (QCM)
- Medição e controlo de temperatura
- Aquisição de dados

Na figura 3.1, é apresentado um diagrama esquemático do sistema KEQCM III.

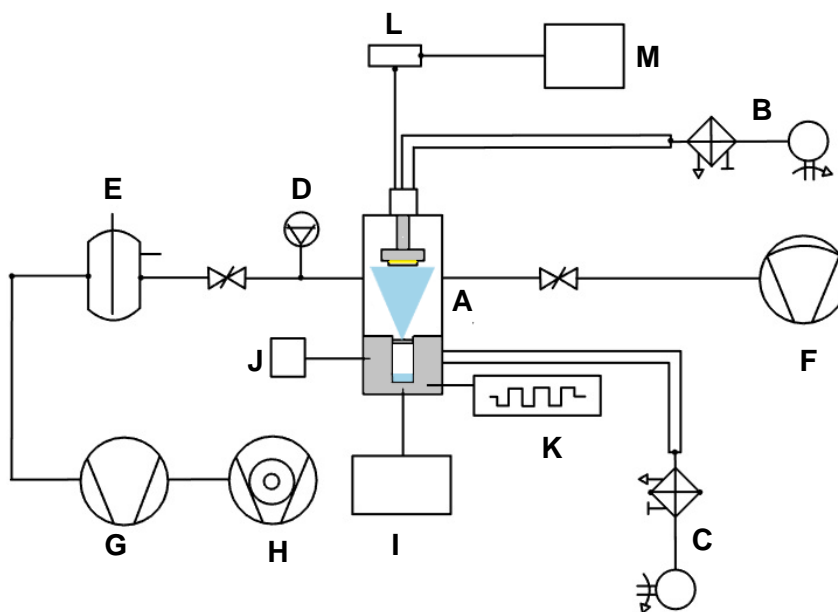


Figura 3.1. Diagrama esquemático do sistema de efusão de Knudsen combinado com uma microbalança de quartzo, KEQCM III. A: Câmara de vácuo (forno, célula, QCM); B: Banho de refrigeração da QCM; C: Banho de refrigeração da câmara; D: Cátodo frio/válvula de Pirani; E: *Trap* encheida com azoto líquido; F: Bomba de vácuo de diafragma; G: Bomba de vácuo rotativa; H: Bomba de vácuo turbomolecular; I: Medidor de temperatura J: controlador de temperatura K: Controlador de resistências elétricas para aquecimento L: Oscilador de captura de fase da QCM.

3.2.1. Linha de Vácuo e Sistema de Bombeamento

A linha de vácuo é constituída por tubulações de aço inoxidável conectadas por dobradiças de tipo *clamp* KF-40. Esta linha faz a conexão entre a câmara de vácuo e a estação de bombeamento. Esta última unidade é constituída por uma bomba rotativa (Adixen, modelo Pascal 2005SD), uma bomba turbomolecular (Adixen, modelo ATP80) e por um controlador de bomba turbomolecular (Adixen, modelo ACT200TH). Na linha de vácuo, encontra-se também inserida uma *trap* (Kurt J. Lesker, KF-40, modelo com um único tubo de enchimento e capacidade de 0,75 L), arrefecida com azoto líquido. A pressão da câmara e da linha de vácuo é monitorizada por um cátodo frio/manómetro de Pirani (Adixen, modelo ACC2009). KEQCM III possui ainda uma bomba de diafragma de quatro estágios (Neuberger modelo D-79112) utilizada como sistema de pré-vácuo.

3.2.2. Câmara de Vácuo e Forno

A câmara de vácuo é uma estrutura cilíndrica de aço inoxidável com 250 mm de altura e 100 mm de diâmetro interno. Nas extremidades superior e inferior da câmara encontram-se flanges que permitem a conexão desta estrutura a outros componentes do sistema. Pela parte superior são conectados os canais de refrigeração do cristal e é colocado o suporte de cristal de quartzo, enquanto o forno é inserido pela parte inferior da câmara. Em cada uma destas conexões é colocado um conjunto de um *o-ring* e um anel de centragem (100 mm de diâmetro interno).

O forno deste sistema é um bloco cilíndrico de alumínio com 80 mm de altura e 80 mm de diâmetro. Este componente possui uma cavidade cilíndrica com 35 mm de diâmetro e 45 mm de altura, onde a célula de efusão de Knudsen é inserida. Na parte inferior do bloco de alumínio estão conectados o sensor de temperatura, o controlador de temperatura, duas resistências elétricas e um sistema de refrigeração (passagem de ar comprimido). Perpendicularmente ao corpo da câmara são encontrados quatro canais cilíndricos (comprimento de 50 mm e diâmetro de 40 mm). Dois destes canais são utilizados para conectar a câmara com a linha de vácuo e o sistema de pré-vácuo, enquanto os restantes encontram-se bloqueados. Todos estes canais são vedados utilizando um conjunto de um *o-ring* e um anel de centragem (40 mm de diâmetro interno). Na parte externa da câmara de vácuo encontra-se acoplado um sistema de circulação de líquido de refrigeração, constituído por cobre e conectado a um banho com circulação mantido a 288 K (Huber, modelo Minichiller). Na figura 3.2 é apresentado um diagrama esquemático da câmara de vácuo.

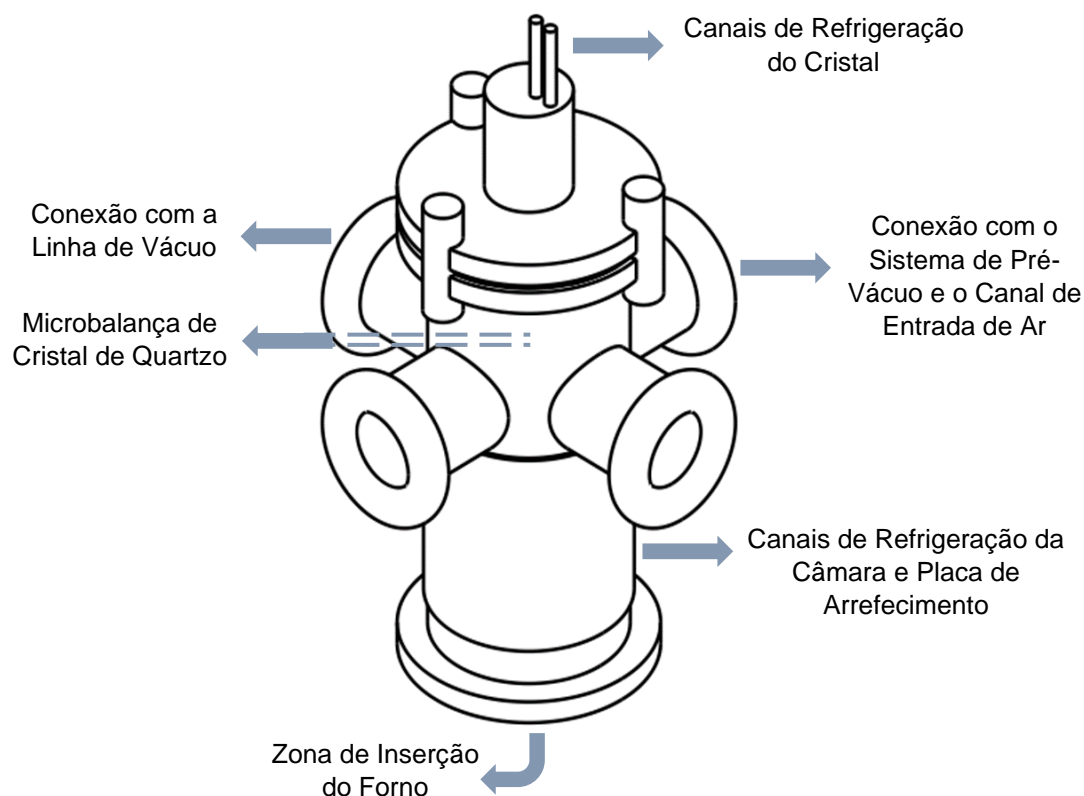


Figura 3.2. Ilustração esquemática da câmara de vácuo e identificação das conexões com outros componentes do sistema KEQCM III.

3.2.3. Célula de Efusão de Knudsen

A célula de efusão de Knudsen é composta por aço inoxidável 316 de modo a minimizar a decomposição da amostra e a diminuir a incerteza associada à medição gravimétrica da perda de massa. As dimensões externas da célula são 23 mm de diâmetro e 25 mm de altura. A parte superior da célula é constituída por 4 peças individuais, um anel de aparafusamento, um disco de compressão, um disco com o orifício e a tampa. O disco com orifício é um disco de aço inoxidável 316 com um diâmetro de $21,0 \pm 0,2$ mm e espessura $0,050 \pm 0,008$ mm e com um orifício circular com um diâmetro interno de $1,20 \pm 0,05$ mm concêntrico ao disco. Esta peça foi fabricada pela Goodfellow utilizando uma tecnologia patenteada de alta precisão e é colocada na tampa da célula, onde é comprimido pelo disco de compressão e pelo anel de aparafusamento. O disco de compressão possui uma superfície cilíndrica externa com um diâmetro interno de 6 mm, onde é colocada uma tampa de Teflon para fechar

a célula após a experiência. A célula de Knudsen e cada um dos seus componentes são apresentados na figura 3.3.

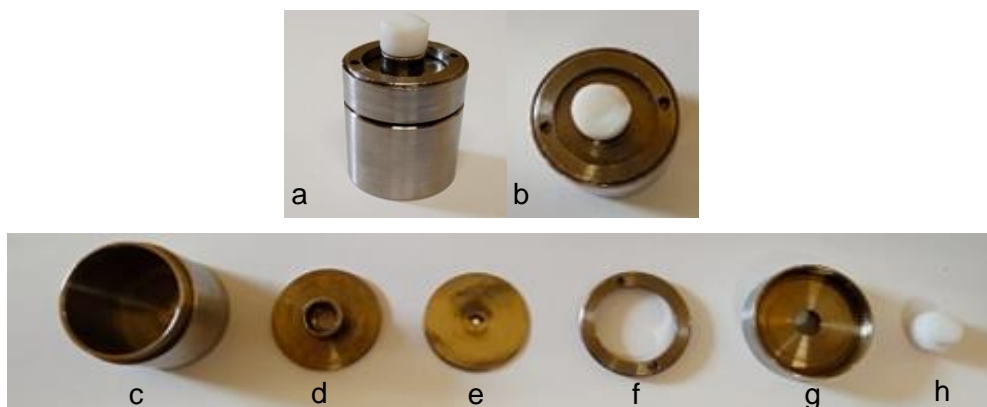


Figura 3.3. Célula de efusão de Knudsen (a: visão lateral, b: visão de topo). Componentes da célula de efusão de Knudsen; c: corpo da célula; d: disco de compressão; e: disco com o orifício de efusão; f: anel de aperto; g: tampa metálica da célula, h: tampa de Teflon.

A célula é colocada numa cavidade cilíndrica no centro do forno, permanecendo em equilíbrio térmico com este. De modo a melhorar o contacto térmico entre o bloco de aquecimento e a célula de efusão, é colocada uma camada de cobre de forma cilíndrica entre a célula de aço inoxidável e as paredes internas da cavidade do forno. Para além disso, são ainda colocados dois anéis de cobre sobre a célula. Após a inserção da célula na cavidade do forno, é colocada uma peça metálica circular com um orifício central (figura 3.4). Este componente comprime os anéis de cobre contra a superfície da célula de Knudsen, o que também contribui para o melhoramento do contacto térmico. Adicionalmente, esta peça afunila e direciona o fluxo de vapor que efunde através do orifício da célula de Knudsen para a superfície do cristal de quartzo, melhorando assim a sensibilidade da QCM, caracterizado pelo aumento do coeficiente de sensibilidade, Q .

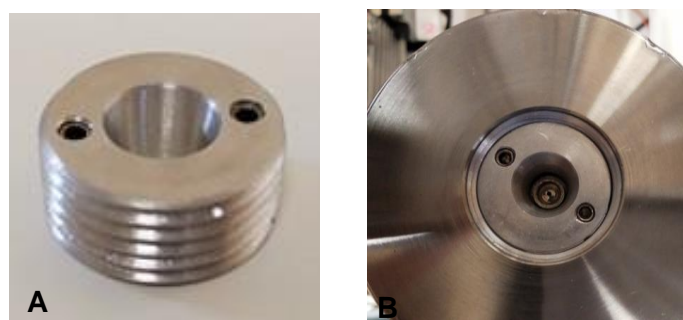


Figura 3.4. A: Peça de afunilamento de fluxo mássico; B: Peça de afunilamento de fluxo mássico inserida no forno do sistema KEQCM III.

3.2.4. Microbalança de Cristal de Quartzo

O cristal de quartzo é colocado num suporte metálico circular, de modo a que a superfície do cristal esteja direcionada para a célula de efusão de Knudsen. O cristal é mantido a uma temperatura de 278 K utilizando um banho com circulação (Julabo, modelo F12). A frequência de ressonância da microbalança de quartzo é fixada por um oscilador de captura de fase (Maxtek PLO-10i) e o sinal é medido por um contador de frequência (Agilent, modelo 5310A RF counter).

Na figura 3.5, é possível observar o efeito da deposição do vapor efundido durante a experiência de efusão de Knudsen na superfície do cristal de quartzo.

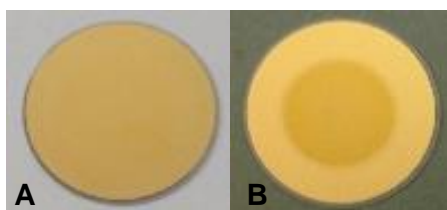


Figura 3.5. Microbalança de cristal de quartzo; A: antes da experiência de efusão; B: depois da experiência de efusão.

Na descrição do sistema KEQCM II ³ foi também apresentado um estudo acerca da natureza do filme formado pela deposição de líquidos iônicos na superfície da QCM, com base na técnica de microscopia eletrónica de varrimento, SEM. Nesse estudo, concluiu-se que os líquidos iônicos têm preferência pela deposição em pequenas cavidades presentes na superfície do cristal, levando à formação de gotículas nestes espaços confinados e originando um filme heterogéneo. Verificou-se também a existência de uma relação direta entre o limite máximo de deteção mássica e o início da deposição de IL fora destas cavidades. Isto é evidenciado pela diminuição drástica da sensibilidade da QCM, sendo este limite definido como nível de saturação do cristal (alteração de frequência relativamente à frequência de ressonância do cristal sem deposição f_0). O valor deste nível de saturação é dependente da natureza do composto em estudo, estando relacionado com o tipo de filme formado e sua morfologia:

Nível de saturação ($f_0 - f$) em que $f_0 \sim 6$ MHz:

- Líquidos iónicos depositados no estado líquido: ≈ 6 kHz
- Líquidos iónicos depositados num estado semi-cristalino: ≈ 15 kHz
- Compostos orgânicos cristalinos: 40-100 kHz

3.2.5. Medição e Controlo de Temperatura

Na figura 3.6 é apresentado um diagrama esquemático do forno do sistema KEQCM III. O bloco de alumínio é aquecido por duas resistências elétricas (c,d) 100 W a 230 VAC (230 volts de corrente alternada) com 60 mm de comprimento e 2 mm de diâmetro. Perto destas resistências, encontra-se uma termoresistência de platina, Pt100 classe 1/10 (b). Este dispositivo está conectado a um controlador com funcionamento PID (proporcional, integral e diferencial) (OMRON, modelo E5ER) que mantém a temperatura do bloco constante. No centro do bloco de alumínio e em contacto com a cavidade onde é inserida a célula de Knudsen, encontra-se uma outra Pt100 classe 1/10 (a). Esta termoresistência está conectada a um multímetro digital Keithley modelo 2010 de 7 ½ dígitos, por uma ligação de 4 fios e é utilizada para medir a temperatura nesta região do bloco de alumínio. O arrefecimento do forno é efetuado pela passagem de ar comprimido pelos canais de refrigeração (e,f,g,h).

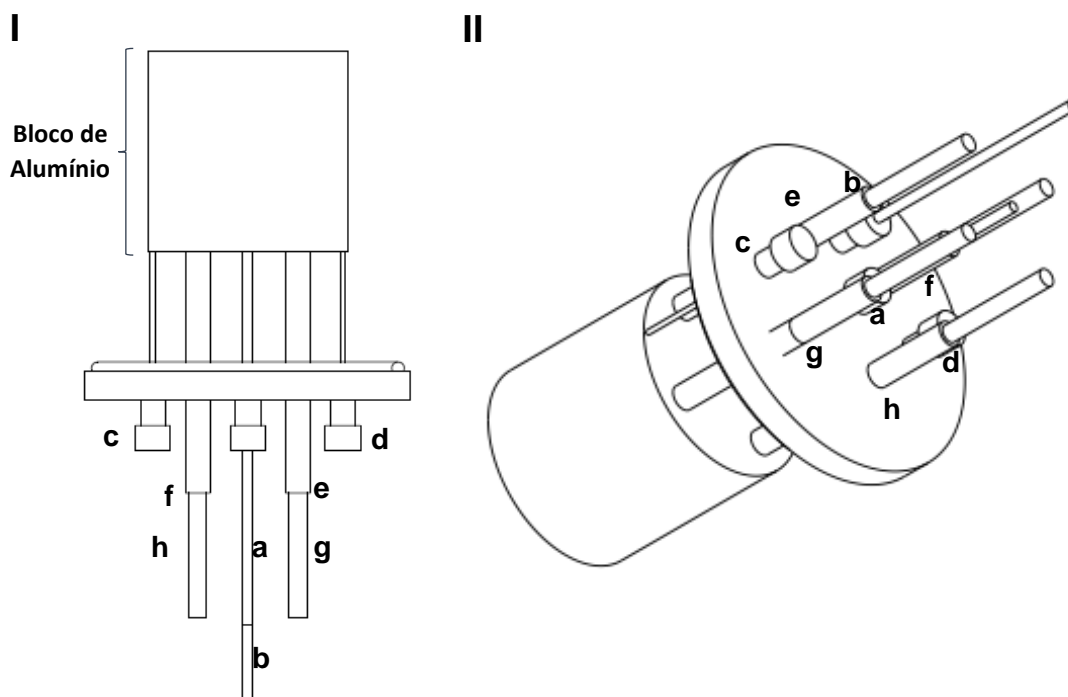


Figura 3.6. Representação esquemática do forno do sistema KEQCM III. I) vista frontal; II) visão lateral. a: Pt100 para medição de temperatura; b: Pt100 para regulação e controlo de temperatura; c, d: resistências elétricas para aquecimento; e, f: canais de entrada para refrigeração; g,h: canais de saída para refrigeração.

3.2.6. Aquisição de dados

Os sinais de temperatura da célula de efusão de Knudsen e de frequência de ressonância da microbalança de cristal de quartzo, medidos respetivamente por um multímetro e um frequencímetro, são transferidos para um computador através da interface IEEE 488. A aquisição de dados é controlada e registada em tempo real por um programa informático. Os sinais de temperatura e frequência são registados em função do tempo. Este sistema utiliza ainda outros dois programas, sendo um destinado à avaliação de resultados e outro à introdução do programa de temperaturas a ser seguido na experiência de efusão. Todos estes programas informáticos foram desenvolvidos em Agilent VEE, v9.0⁵. Na figura 3.7, são apresentadas imagens das interfaces dos três programas utilizados.

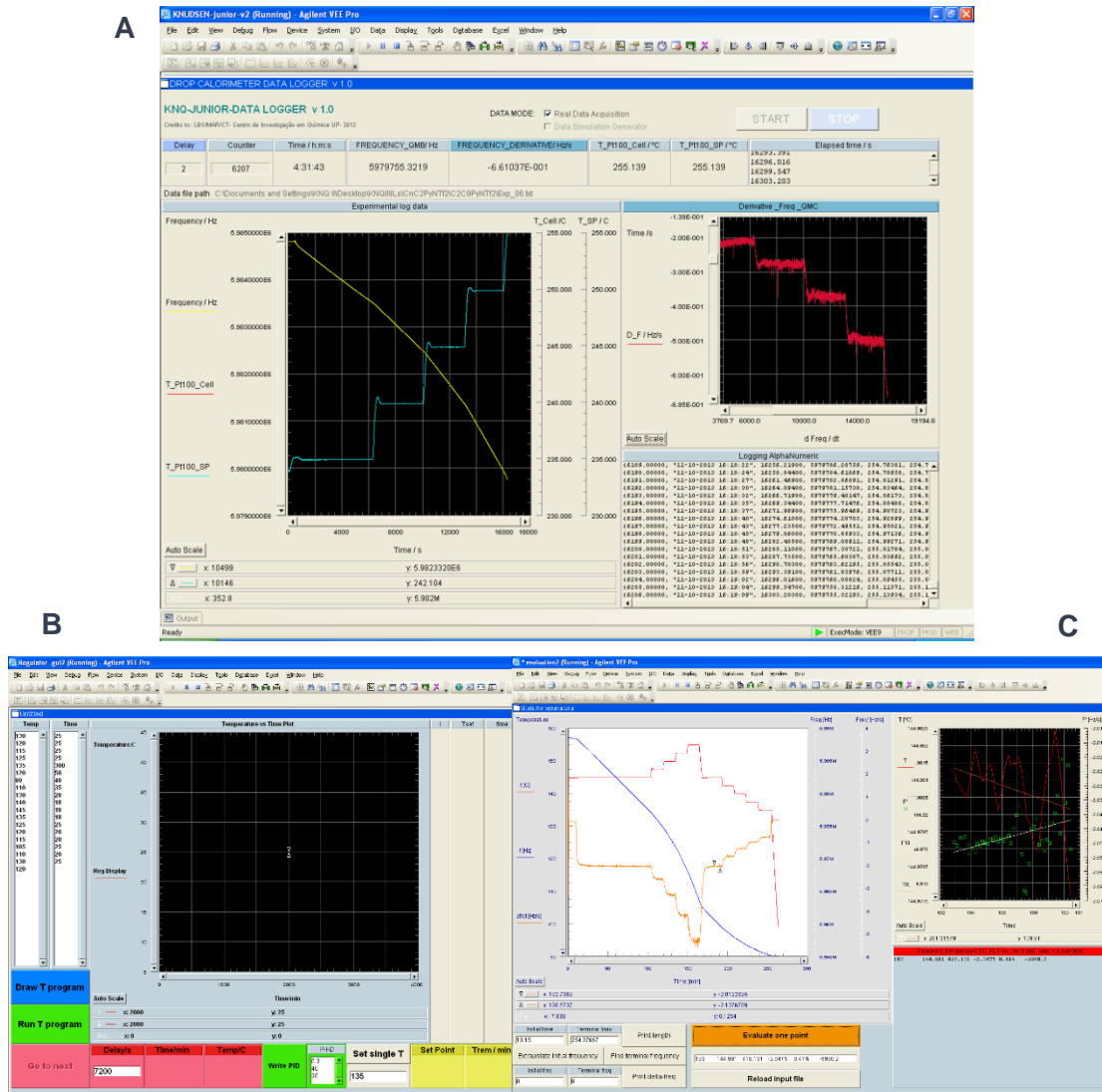


Figura 3.7. Imagens das interfaces do “software” utilizado no sistema KEQCM III. A: programa de aquisição de dados; B: programa de controlo de temperatura; C: programa de avaliação de dados.

3.2.7. Procedimento Experimental

- Iniciação da Experiência

A célula com amostra é rigorosamente pesada antes da experiência de efusão numa balança analítica (Mettler Toledo, modelo AT201) com uma resolução de $1 \cdot 10^{-2}$ mg e incerteza estimada de $\pm 2 \cdot 10^{-2}$ mg. Após a inserção da célula na câmara de vácuo, é criado um pré-vácuo (~ 500 Pa) de modo a preparar a câmara para as condições de trabalho, sendo que esta etapa é importante para a evacuação e desgaseificação da câmara e do cristal de quartzo, assim como para o isolamento do forno. Este último ponto é particularmente importante para a manutenção do sistema, dado que a transferência de calor para o exterior pode levar à destruição de certos elementos, como por exemplo, *o-rings*. Para além disso, o isolamento do forno é extremamente necessário para que haja um correto controlo da temperatura. A pressão de 500 Pa é adequada para o pré-vácuo pois permite a evacuação da câmara sem que ocorra a efusão de amostra.

Após o estabelecimento das condições de pré-vácuo, a temperatura do forno é gradualmente aumentada para a temperatura inicial desejada. Após a estabilização térmica da célula, fecha-se a conexão entre a câmara de vácuo e o sistema de pré-vácuo e é estabelecida a conexão com o sistema de bombeamento através da abertura de uma válvula. Considera-se que a experiência é iniciada quando a pressão do sistema é inferior a 1 Pa.

- Encerramento da Experiência

Para terminar a experiência de efusão, a conexão entre a câmara de vácuo e o sistema de bombeamento é interrompida pelo fecho de uma válvula e posteriormente é permitida a entrada de ar para o sistema, de modo a quebrar o vácuo criado, interrompendo assim a efusão da amostra. Em seguida, o forno é arrefecido até a temperatura ambiente pela passagem de ar comprimido. Por fim, a célula de Knudsen é retirada da câmara e é novamente pesada numa balança analítica, após a sua termoestatização.

3.2.8. Metodologias Experimentais

Este sistema, para além de permitir monitorizar a velocidade de efusão através da metodologia de QCM para diferentes temperaturas, possibilita também a execução de experiências em regime isotérmico, à semelhança dos sistemas tradicionais de efusão de Knudsen.

- Modo Isotérmico

No modo isotérmico é realizada uma experiência de efusão de Knudsen a temperatura constante. Nesta metodologia a determinação da massa efundida da célula de Knudsen é apenas realizada com base na pesagem da célula antes e após a experiência. Assim sendo, numa experiência isotérmica a pressão de vapor à temperatura experimental é relacionada com a duração temporal da experiência e a quantidade de massa efundida. Os valores obtidos por este procedimento são utilizados para validar o funcionamento da metodologia de QCM e verificar o coeficiente de sensibilidade, Q .

- Metodologia de Passos de Temperatura

Neste método são feitos pequenos passos isotérmicos de temperatura de forma sucessiva. Cada intervalo é mantido até se obter uma resposta estável do sinal de $\frac{\partial f}{\partial t}$, sendo que tipicamente isto é observado após um período de quinze minutos, sendo que usualmente a estabilidade do sinal é mais rapidamente atingida para temperaturas mais elevadas, dado que a pressão de vapor de um composto aumenta com a temperatura. Na figura 3.8 encontra-se um exemplo de uma experiência utilizando esta metodologia. Geralmente nesta metodologia é feita uma deposição inicial de composto para carregar a superfície do cristal com uma fina camada de composto, cuja espessura corresponde a uma diminuição de frequência de ressonância na ordem de 1-2 kHz para amostras líquidas e 2-10 kHz para amostras sólidas. Este procedimento aumenta a repetibilidade do coeficiente experimental efetivo de perda de massa, Q , e estabiliza o sinal de “background”. Em comparação com o modo isotérmico, este procedimento tem a vantagem de permitir a medição de pressões de vapor em função da temperatura num

intervalo de tempo menor, sendo que em cada experiência é possível determinar a pressão de vapor a diversas temperaturas.

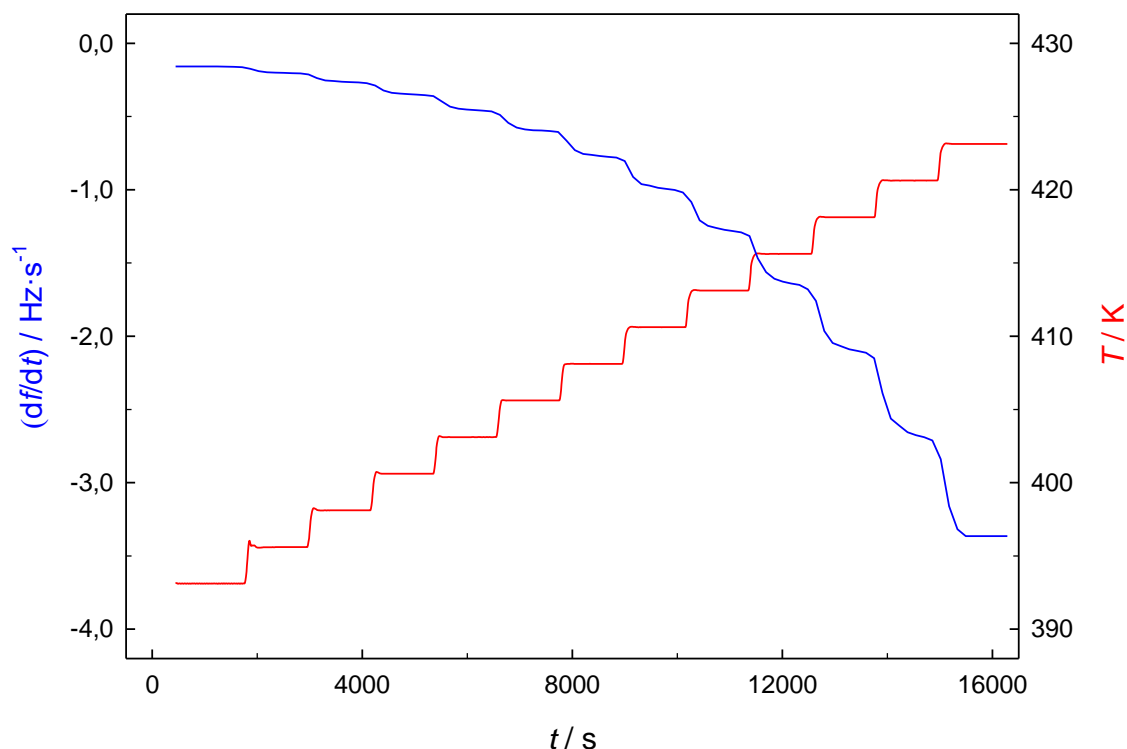


Figura 3.8. Experiência de “KEQCM” típica utilizando a metodologia de passos de temperatura. Derivada da frequência de ressonância do cristal com o tempo — ; temperatura — .

3.3. Purificação de 1,3,5-trifenilbenzeno

Previamente à execução de experiências de efusão de Knudsen, o 1,3,5-trifenilbenzeno (estrutura molecular apresentada na figura 3.9) obtido comercialmente (grau de pureza > 99%) foi purificado por sublimação com aquecimento em vácuo. Cada amostra de 1,3,5-trifenilbenzeno utilizada foi sublimada três vezes. O processo utilizado na purificação deste composto foi o seguinte:

- 1ª Sublimação a 443 K
- 2ª Sublimação a 443 K
- 3ª Sublimação a 433 K

A terceira sublimação foi efetuada a uma temperatura mais baixa de modo a garantir a purificação da amostra e possibilitar a separação de possíveis impurezas ligeiramente menos voláteis que o 1,3,5-trifenilbenzeno.

Ao longo das três etapas de sublimação descritas era visível a diminuição da tonalidade amarela exibida pela amostra comercial, o que indica a sua purificação. Após a purificação a pureza da amostra foi verificada por cromatografia gasosa.

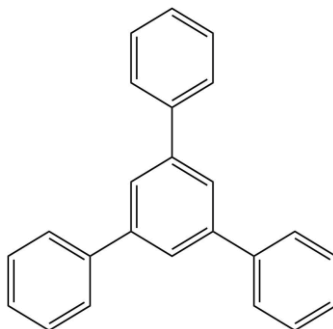


Figura 3.9. Estrutura molecular de 1,3,5-trifenilbenzeno.

3.4. Medição de Pressão de Vapor de 1,3,5-trifenilbenzeno

As pressões de vapor em função de temperatura para o composto 1,3,5-trifenilbenzeno foram medidas pela utilização das duas metodologias anteriormente apresentadas: efusão isotérmica e metodologia de passos de temperatura.

3.4.1. Metodologia de Efusão Isotérmica

Utilizando a metodologia de experiência de efusão isotérmica, foram determinadas as pressões de vapor do 1,3,5-trifenilbenzeno a nove temperaturas distintas distribuídas pelo intervalo de 408 a 428 K (135 a 155 °C). Os valores experimentais de pressão de vapor em função da temperatura obtidos para o composto 1,3,5-trifenilbenzeno com base em experiências de efusão isotérmicas encontram-se apresentados na tabela 3.1. Adicionalmente, nesta tabela são também apresentados o tempo de efusão e a quantidade de massa efundida correspondente a cada uma das experiências. Na figura 3.10, a linearização dos valores experimentais de pressão de vapor para cada uma das temperaturas são representados graficamente sob a forma do

logaritmo natural da pressão de vapor em função do inverso da temperatura. Os parâmetros de linearização correspondentes ao ajuste dos valores experimentais à equação de Clausius-Clapeyron são apresentados na tabela 3.2.

Tabela 3.1. Resultados experimentais de pressões de vapor para o composto 1,3,5-trifenilbenzeno obtidos através de experiências isotérmicas.

$\frac{T}{K}$	$\frac{p(T)}{Pa}$	$\frac{\Delta p}{Pa}$	$\frac{t_{\text{efusão}}}{s}$	$\frac{\Delta m}{mg}$
408,06	0,1427	0,0001	24859	14,50
410,59	0,1863	0,0008	26039	19,77
413,06	0,2362	-0,0026	21527	20,66
415,63	0,3078	-0,0023	15659	19,53
418,08	0,3948	-0,0016	14247	22,73
420,64	0,5153	0,0042	10784	22,38
423,06	0,6425	-0,0052	7915	20,42
425,58	0,8285	0,0021	6005	19,92
428,08	1,0450	-0,0041	4780	19,94

$\Delta p = p - p_{\text{cal}}$, onde p_{cal} é calculado pelo ajuste à equação de Clausius-Clapeyron.

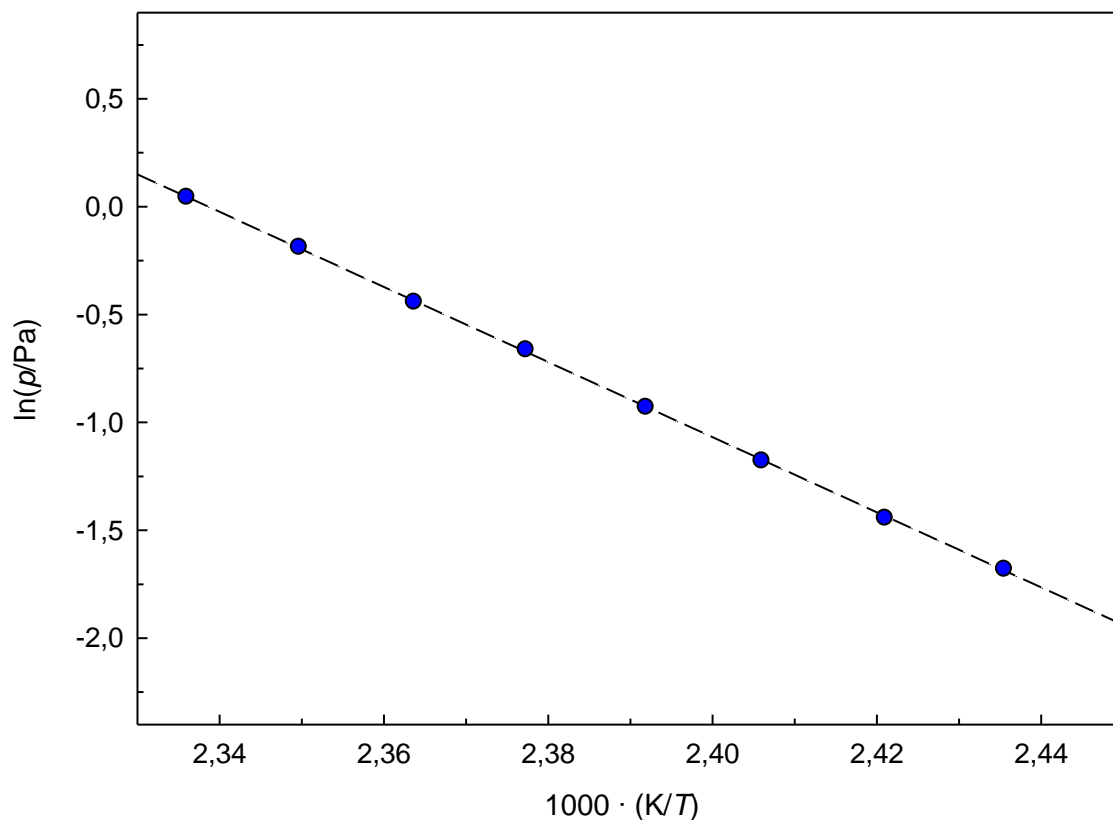


Figura 3.10. Representação gráfica de $\ln(p/Pa) = f[1000 (K/T)]$ para o composto 1,3,5-trifenilbenzeno, derivada das experiências utilizando metodologia de efusão isotérmicas.

Tabela 3.2. Parâmetros de linearização obtidos com base na aplicação da equação de Clausius-Clapeyron aos valores experimentais de pressões de vapor de 1,3,5-trifenilbenzeno medidos utilizando a metodologia de efusão isotérmica.

Intervalo de T K	a	$\frac{b}{K}$	r^2
408 - 428	$40,72 \pm 0,15$	-17411 ± 61	0,99991

As incertezas associadas aos parâmetros de linearização são o desvio padrão da média, calculado pelo desvio padrão do ajuste linear $\ln(p) = f(1/T)$.

Na figura 3.11 é apresentada a análise de resíduos dos resultados experimentais de pressão de vapor em função da temperatura, através da representação gráfica dos erros relativos para cada temperatura, calculados a partir do desvio entre os valores experimentais de pressão de vapor, p_{exp} , e os valores calculados pelo ajuste dos resultados experimentais à equação de Clausius-Clapeyron, p_{cal} (equação 3.1)

$$\text{Erro Relativo} / \% = \frac{p_{exp} - p_{cal}}{p_{cal}} \times 100 \quad (3.1)$$

Esta figura demonstra que os valores experimentais apresentam desvios iguais ou inferior a 1% em relação ao ajuste linear, o que demonstra a elevada precisão do sistema KEQCM III para a medição de pressões de vapor em função da temperatura de compostos orgânicos pouco voláteis.

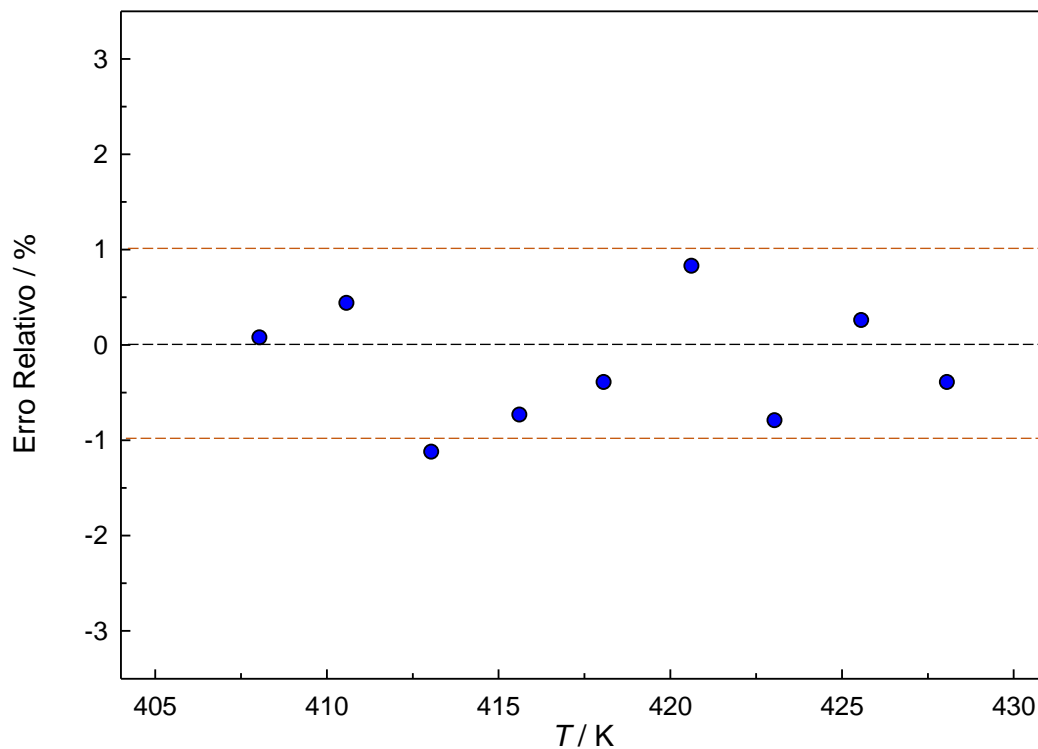


Figura 3.11. Representação gráfica dos desvios dos valores experimentais de pressão de vapor em função da temperatura (metodologia de efusão isotérmica) em relação ao ajuste da equação de Clausius-Clapeyron.

3.4.2. Metodologia de Passos de Temperaturas

Os valores experimentais de pressão de vapor em função da temperatura obtidos para o composto 1,3,5-trifenilbenzeno pela metodologia de passos de temperatura são apresentados na tabela 3.3. Nesta tabela, para cada uma das experiências realizadas, são também apresentados o tempo de efusão, quantidade de massa efundida, variação total da frequência de ressonância da QCM, assim como o coeficiente de sensibilidade, Q , calculado. Os valores de pressão de vapor apresentados foram calculados aplicando a expressão 2.26, onde esta propriedade é relacionada com a derivada da frequência do cristal de quartzo com o tempo, $\frac{\partial f}{\partial t}$. Os valores de $\frac{\partial f}{\partial t}$ obtidos experimentalmente foram corrigidos pela subtração do sinal correspondente ao efeito de fundo (*drift*). Nas experiências realizadas verificou-se que $\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{drift} = -0,010 \text{ Hz}\cdot\text{s}$. Na figura 3.12, encontram-se representadas graficamente as curvas resultantes da linearização dos resultados experimentais de cada um dos testes realizados.

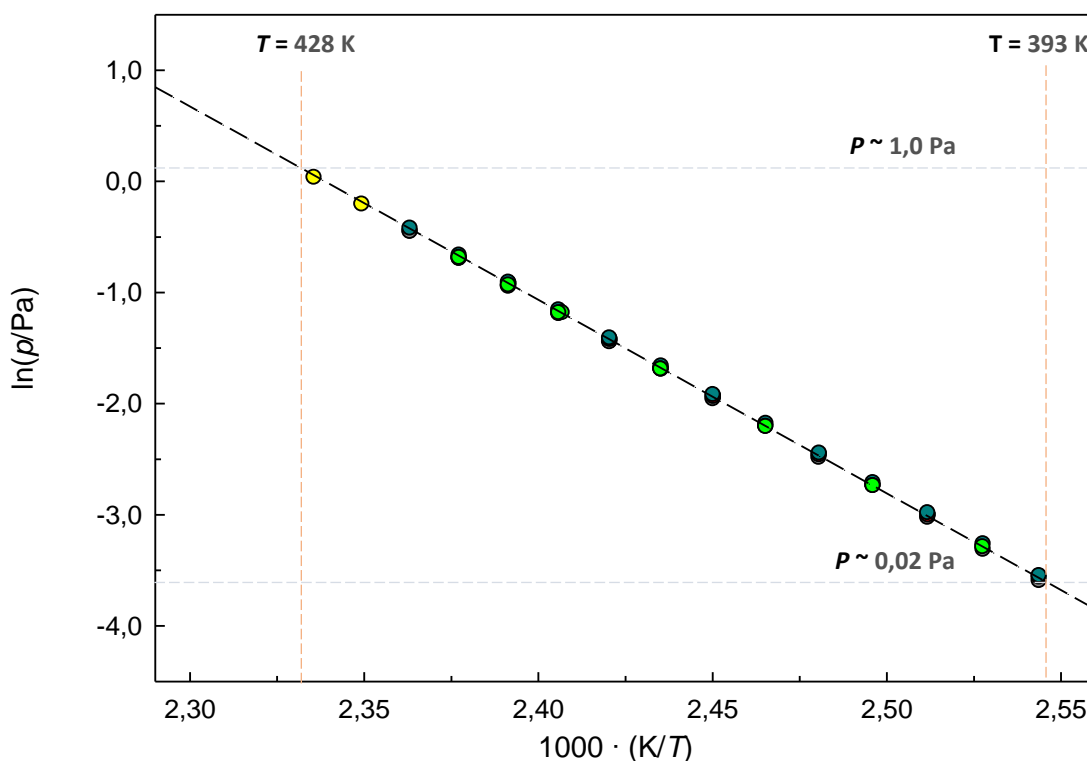


Figura 3.12. Representação gráfica de $\ln(p/\text{Pa}) = f[1000 (K/T)]$ para o composto 1,3,5-trifenilbenzeno utilizado a metodologia de passos de temperatura. Teste #1 ● ; Teste #2 ● ; Teste #3 ● ; Teste #4 ● ; Teste #5 ● ; Isotérmica ---.

Tabela 3.3. Resultados experimentais de pressões de vapor para o 1,3,5-trifenilbenzeno utilizando a metodologia de passos de temperaturas.

$\frac{T}{\text{K}}$	$\frac{p(T)}{\text{Pa}}$	$\frac{\Delta p}{\text{Pa}}$	$\frac{T}{\text{K}}$	$\frac{p(T)}{\text{Pa}}$	$\frac{\Delta p}{\text{Pa}}$
Teste #1					
408,12	0,1421	0,0007	418,14	0,3903	-0,0003
410,62	0,1835	0,0005	420,64	0,4991	-0,0005
413,12	0,2365	0,0003	423,14	0,6372	0,0001
415,62	0,3039	0,0000	425,64	0,8122	0,0020
418,13	0,3894	-0,0008	428,14	1,0337	0,0064
$t_{\text{fusão}} = 14640 \text{ s}$		$\Delta m = 26,03 \text{ mg}$	$\Delta f = 33586 \text{ Hz}$	$Q = 1293 \text{ Hz/mg}$	
Teste #2					
393,12	0,0274	-0,0004	410,63	0,1853	0,0026
395,61	0,0363	-0,0004	413,14	0,2350	-0,0012
398,12	0,0484	0,0000	415,64	0,3031	-0,0010
400,62	0,0648	0,0012	418,14	0,3874	-0,0029
403,13	0,0831	-0,0002	420,64	0,4979	-0,0015
405,63	0,1105	0,0019	423,15	0,6345	-0,0034
408,13	0,1407	-0,0004			
$t_{\text{fusão}} = 13240 \text{ s}$		$\Delta m = 11,09 \text{ mg}$	$\Delta f = 14098 \text{ Hz}$	$Q = 1277 \text{ Hz/mg}$	
Teste #3					
393,11	0,0283	-0,0001	408,12	0,1440	0,0003
398,11	0,0496	0,0002	413,12	0,2405	0,0002
398,11	0,0495	0,0001	413,12	0,2406	0,0003
403,11	0,0854	0,0006	418,13	0,3988	0,0014
403,12	0,0852	0,0004	418,13	0,3978	0,0004
408,12	0,1444	0,0007			
$t_{\text{fusão}} = 18518 \text{ s}$		$\Delta m = 17,91 \text{ mg}$	$\Delta f = 23260 \text{ Hz}$	$Q = 1304 \text{ Hz/mg}$	
Teste #4					
393,11	0,0287	-0,0003	410,63	0,1893	0,0000
395,61	0,0382	-0,0001	413,13	0,2437	-0,0005
398,12	0,0505	0,0000	415,64	0,3136	-0,0008
400,62	0,0663	0,0001	418,14	0,4025	-0,0005
403,12	0,0865	0,0001	420,64	0,5131	-0,0021
405,62	0,1129	0,0003	423,15	0,6535	-0,0039
408,13	0,1463	0,0000			
$t_{\text{fusão}} = 15959 \text{ s}$		$\Delta m = 15,32 \text{ mg}$	$\Delta f = 19561 \text{ Hz}$	$Q = 1282 \text{ Hz/mg}$	
Teste #5					
395,63	0,0372	0,0001	410,64	0,1844	0,0007
400,63	0,0645	0,0004	415,47	0,3056	0,0058
400,63	0,0645	0,0004	415,65	0,3056	0,0004
405,63	0,1100	0,0008	418,15	0,3920	0,0003
405,64	0,1098	0,0005	420,65	0,5025	0,0016
410,64	0,1844	0,0007	420,65	0,5020	0,0011
$t_{\text{fusão}} = 19420 \text{ s}$		$\Delta m = 22,00 \text{ mg}$	$\Delta f = 28314 \text{ Hz}$	$Q = 1291 \text{ Hz/mg}$	

$\Delta p = p - p_{\text{cal}}$, onde p_{cal} é calculado pelo ajuste à equação de Clausius-Clayperon. $\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{drift}} = -0,010 \text{ Hz}\cdot\text{s}$

De modo a avaliar o funcionamento da metodologia de efusão de Knudsen combinada com uma microbalança de quartzo, os resultados experimentais de pressão de vapor obtidos por esta metodologia foram comparados com os obtidos através do método isotérmico (experiência de efusão de Knudsen tradicional), apresentados anteriormente. Deste modo, na figura 3.13, são apresentados os desvios dos valores de pressão de vapor em função da temperatura obtidos pela metodologia de passos de temperatura, em relação à linearização dos resultados da metodologia de experiência de efusão isotérmica (equação 3.2).

$$\text{Erro Relativo} / \% = \frac{p_{\text{exp}} - p_{\text{isot}}}{p_{\text{isot}}} \times 100 \quad (3.2)$$

onde p_{exp} é o valor experimental de pressão de vapor a uma determinada temperatura, obtidos pela metodologia de passos de temperatura e p_{isot} é o valor de pressão de vapor para essa mesma temperatura calculado pelo ajuste dos resultados das experiências isotérmicas à equação de Clausius-Clapeyron.

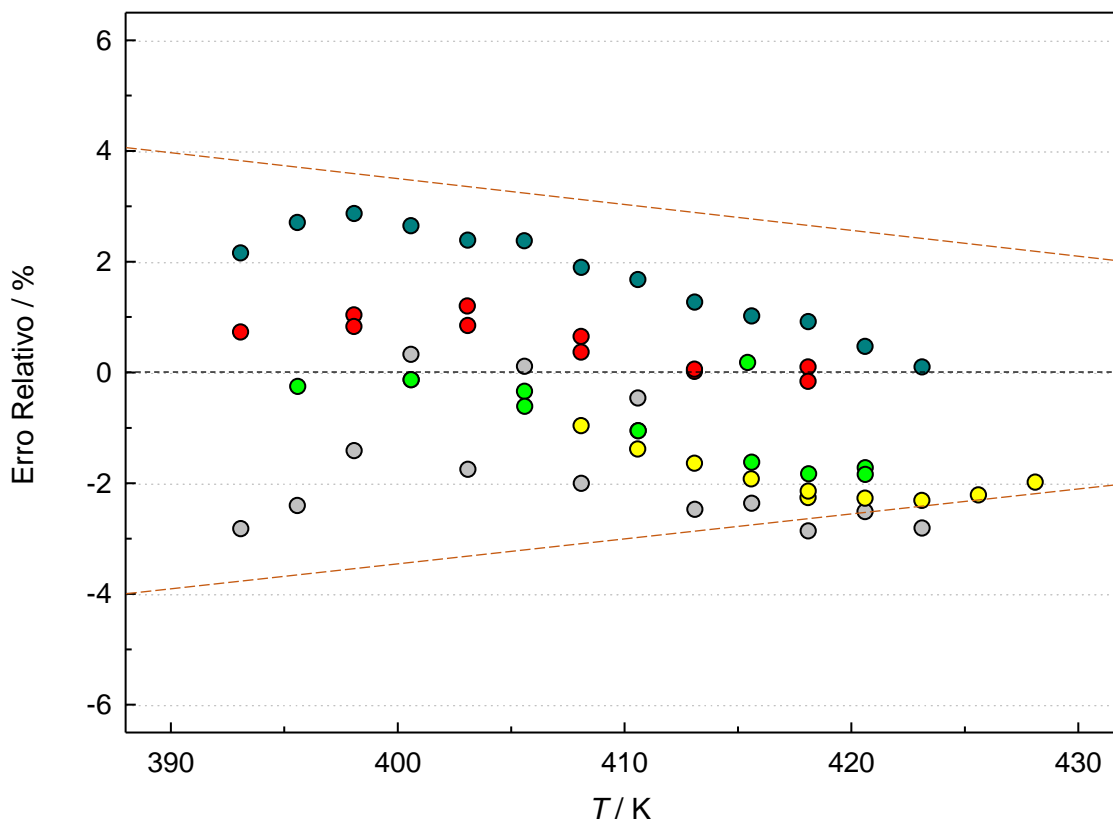


Figura 3.13. Representação gráfica dos desvios dos valores experimentais de pressão de vapor obtidos pela metodologia de passos de temperatura em relação aos resultados obtidos com base nas experiências isotérmicas. Teste #1 ● ; Teste #2 ● ; Teste #3 ● ; Teste #4 ● ; Teste #5 ● .

Os gráficos das figuras 3.12 e 3.13 descrevem uma boa concordância entre os valores experimentais de pressão de vapor obtidos pelas duas metodologias utilizadas, sendo que os valores obtidos pelas experiências de passos de temperatura apresentam um desvio de até $\pm 3\%$ em relação ao ajuste dos resultados das experiências isotérmicas à equação de Clausius-Clapeyron. Estes resultados em combinação com a excelente reprodutibilidade para o coeficiente de sensibilidade, Q , (tabela 3.5) descrevem o bom funcionamento desta metodologia em comparação com a metodologia convencional de uma experiência de efusão de Knudsen. Adicionalmente, na figura 3.13 a representação de erro relativo em função da temperatura descreve um afunilamento dos erros relativos com o aumento da temperatura. Esta observação reflete a contribuição da incerteza associada à determinação da derivada da frequência da QCM para valores baixos de pressão de vapor, condicionada pela sensibilidade do cristal à deposição de composto na sua superfície ³.

Na tabela 3.4, encontram-se os parâmetros de linearização obtidos com base no ajuste dos resultados experimentais à equação de Clausius-Clapeyron para cada uma das experiências.

Tabela 3.4. Parâmetros de linearização obtidos com base na aplicação da equação de Clausius-Clapeyron aos valores experimentais de pressões de vapor de 1,3,5-trifenilbenzeno medido utilizando a metodologia de passos de temperatura.

	$\frac{\text{Intervalo de } T}{K}$	a	$\frac{b}{K}$	r^2
Teste #1	408 – 428	$40,46 \pm 0,07$	-17311 ± 29	0,99998
Teste #2	393 – 423	$40,55 \pm 0,14$	-17349 ± 56	0,99989
Teste #3	393 – 418	$40,55 \pm 0,05$	-17341 ± 19	0,99999
Teste #4	393 – 423	$40,41 \pm 0,05$	-17277 ± 20	0,99998
Teste #5	396 – 421	$40,44 \pm 0,07$	-17302 ± 30	0,99997

As incertezas associadas aos parâmetros de linearização são o desvio padrão da média, calculado pelo desvio padrão do ajuste linear $\ln(p/Pa) = f(1/T)$.

3.5. Propriedades Termodinâmicas de Sublimação de 1,3,5-trifenilbenzeno

Tal como foi apresentado no capítulo 2, na secção referente à medição de pressões de vapor, é possível derivar a entalpia e entropia de sublimação através do ajuste dos resultados experimentais à equação de Clausius-Clapeyron (equação 2.9). Atendendo à relação entre a energia de Gibbs de sublimação de um composto e a sua pressão de vapor a uma determinada temperatura (equação 3.3) é possível calcular a energia de Gibbs molar padrão à temperatura média experimental, $\Delta_{cr}^g G_m^o(\langle T \rangle)$.

$$\Delta_{cr}^g G_m\{\langle T \rangle; p^o\} = -RT \ln \left(\frac{p(\langle T \rangle)}{p^o} \right) \quad (3.3)$$

Na tabela 3.5, encontram-se os valores de entalpia molar de sublimação à temperatura média experimental, $\Delta_s^g H_m^o(\langle T \rangle)$, e de entropia molar de sublimação à temperatura média e pressão à temperatura média, $\Delta_s^g S_m(\langle T \rangle, p(\langle T \rangle))$.

Dado que, contrariamente à entalpia e entropia de sublimação, os valores de energia de Gibbs são diretamente calculados a partir dos valores experimentais de pressão de vapor, a incerteza associada ao cálculo deste parâmetro termodinâmico é necessariamente relacionada com a incerteza associada à determinação dos valores de pressão de vapor. Num trabalho recente, Santos *et al.*³ estimaram a incerteza associada à determinação dos valores de pressão de vapor, $U_c(p/\text{Pa})$ para um sistema de KEQCM semelhante ao utilizado neste trabalho, tendo-se determinado que $U_c(p/\text{Pa})$ é linearmente dependente da pressão, podendo ser descrita por:

$$U_c(p/\text{Pa}) = 0,015 \cdot (p/\text{Pa}) + 0,001 \quad (3.4)$$

No entanto, dado que a relação entre a energia de Gibbs de sublimação e a pressão de vapor é descrita por uma função logarítmica (equação 3.3), é esperado que a propagação do erro de p para $\Delta_s^g G_m^o$ sofra uma atenuação. A incerteza associada a $\Delta_s^g G_m^o(\langle T \rangle)$ foi calculada com base na expressão 3.3 e considerado $p = 0,1 \text{ Pa}$, tendo sido estimado um erro de $\pm 0,2 \%$. Na tabela 3.5 encontram-se os valores de entalpia molar

de sublimação à temperatura média experimental, $\Delta_s^g H_m^o(\langle T \rangle)$, e de entropia molar de sublimação à temperatura média e pressão à temperatura média, $\Delta_s^g S_m(\langle T \rangle, p(\langle T \rangle))$, derivados a partir das linearizações obtidas para as experiências isotérmicas e de passos de temperatura.

Tabela 3.5. Propriedades termodinâmicas de sublimação de 1,3,5-trifenilbenzeno derivadas do ajuste dos valores experimentais de pressão de vapor à equação de Clausius-Clapeyron.

	$\frac{\langle T \rangle}{\text{K}}$	$\frac{p(\langle T \rangle)}{\text{Pa}}$	$\frac{\Delta_s^g H_m^o(\langle T \rangle)}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta_s^g S_m\{\langle T \rangle; p(\langle T \rangle)\}}{\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta_s^g G_m^o(\langle T \rangle)}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$
Teste #1	418,13	0,390	143,9 ± 0,2	344,2 ± 0,6	43,3
Teste #2	408,14	0,141	144,3 ± 0,5	353,4 ± 1,1	45,7
Teste #3	405,62	0,111	144,2 ± 0,2	355,4 ± 0,4	46,2
Teste #4	408,13	0,146	143,6 ± 0,2	351,9 ± 0,4	45,6
Teste #5	408,14	0,143	143,9 ± 0,2	352,4 ± 0,6	45,7
Isotérmica	418,09	0,396	144,8 ± 0,5	346,3 ± 1,2	43,2

A temperatura média de cada experiência, $\langle T \rangle$, é calculada pela média dos valores mínimo e máximo de temperatura para cada um dos testes realizados. $p(\langle T \rangle)$ é a pressão à temperatura média, $\langle T \rangle$, calculada através do ajuste linear dos valores experimentais. As incertezas associadas à entalpia e entropia de sublimação foram calculadas com base no desvio padrão do ajuste linear $\ln(p) = f(1/T)$ pela aplicação da propagação de incerteza. Os erros associados a $\Delta_{cr}^g G_m^o(\langle T \rangle)$ foram estimados como sendo igual a ± 0,2 %.

Os valores de entalpia, entropia e energia de Gibbs molares padrão ($p = 10^5$ Pa) à temperatura de referência, $T = 298,15$ K, são apresentados na tabela 3.6. As correções de temperatura e pressão para as propriedades termodinâmicas de sublimação foram efetuadas atendendo às equações 2.13, 2.14 e 2.15 apresentadas no capítulo 2. Para estes cálculos considerou-se $\Delta_s^g C_{p,m}^o = -28 \pm 8 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$. Este valor foi estimado com base nos valores de capacidade calorífica do 1,3,5-trifenilbenzeno no estado sólido, $C_{p,m}^o(s) = 361 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ⁶, a 298,15 K, e em fase gasosa, $C_{p,m}^o(g) = 333 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ (valor derivado a partir de termoquímica computacional ²). Tendo em conta que se trata de uma extrapolação, o erro associado a $\Delta_s^g G_m^o(298,15 \text{ K})$ foi estimado com base no cálculo mais conservador, considerando a combinação dos erros derivados para $\Delta_s^g H_m^o(298,15 \text{ K})$ e $\Delta_s^g S_m^o(298,15 \text{ K})$, através da aplicação da propagação de incerteza.

Tabela 3.6. Valores de entalpia, entropia e energia de Gibbs molares padrão ($p = 10^5$ Pa) de sublimação para o 1,3,5-trifenilbenzeno à temperatura de referência $T = 298,15$ K.

	Passos / Pontos	$\frac{\Delta_S^g H_m^0}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta_S^g S_m^0}{\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta_S^g G_m^0}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$
Teste #1	10	$147,3 \pm 1,0$	$250,1 \pm 2,8$	$72,7 \pm 1,3$
Teste #2	13	$147,3 \pm 1,0$	$250,2 \pm 2,8$	$72,7 \pm 1,3$
Teste #3	11	$147,2 \pm 0,9$	$250,1 \pm 2,5$	$72,6 \pm 1,1$
Teste #4	13	$146,7 \pm 0,9$	$249,0 \pm 2,5$	$72,5 \pm 1,2$
Teste #5	12	$146,9 \pm 0,9$	$249,4 \pm 2,6$	$72,6 \pm 1,2$
Isotérmica	9	$148,1 \pm 1,1$	$252,3 \pm 3,0$	$72,9 \pm 1,4$

As correções dos valores das propriedades termodinâmicas de sublimação foram efetuadas utilizando $\Delta_S^g C_{p,m} = -28 \pm 8 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$. As incertezas associadas foram calculadas pela aplicação da propagação de incerteza às correções de pressão e temperatura. As incertezas associadas a $\Delta_{cr}^g G_m^0$ foram derivadas a partir da incerteza da pressão através da combinação dos erros estimados para os termos entálpico e entrópico.

Os valores dos parâmetros de sublimação da tabela 3.8 refletem novamente a boa concordância entre os resultados obtidos pelas duas metodologias implementadas.

3.6. Comparação com Resultados da Literatura

Nas secções anteriores foram apresentados os resultados de pressão de vapor em função da temperatura e as propriedades termodinâmicas de sublimação derivadas a partir da medição desta propriedade para o material de referência 1,3,5-trifenilbenzeno utilizando o sistema KEQCM III. Nesta secção os resultados experimentais obtidos neste trabalho são comparados com os valores encontrados na literatura.

Na figura 3.14 é graficamente representada a comparação entre resultados experimentais de pressão de vapor em função da temperatura obtidos neste trabalho nos testes 1 a 5 e os dados encontrados na literatura. De forma análoga ao que foi feito na secção anterior, os valores $p(T)$ são representados sobre a forma de desvio percentual em relação ao ajuste linear dos resultados experimentais das experiências isotérmicas. Esta representação gráfica evidencia a boa concordância entre os resultados experimentais e os resultados medidos por Santos *et al.*²⁻³ utilizando outros sistemas de KEQCM e por Ribeiro da Silva *et al.*⁴ através da utilização de um sistema de efusão de Knudsen com nove células de efusão (NECKA); sendo que isto é

especialmente observado para as temperatura mais elevadas. Por outro lado, a comparação gráfica demonstra um desvio superior a $\pm 20\%$ para os resultados publicados por Malaspina *et al.*⁷ e Verevkin *et al.*⁸ em relação à referência considerada.

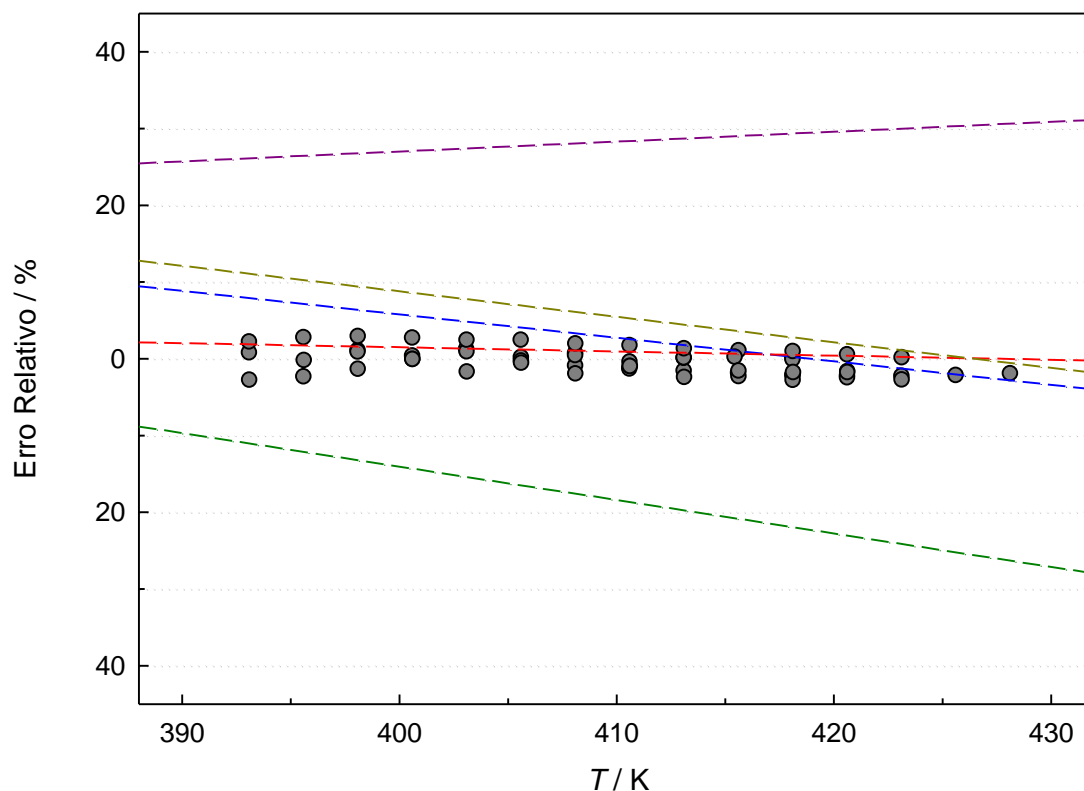


Figura 3.14. Comparação gráfica entre os resultados experimentais de $p(T)$ para 1,3,5-trifenilbenzeno obtidos utilizando o sistema “KEQCM III” e os dados encontrados na literatura. Este trabalho: ●. Literatura: Santos *et al.*, 2011² --- ; Santos *et al.*, 2018³ --- ; Ribeiro da Silva *et al.*, 2006⁴ --- ; Malaspina *et al.*, 1974⁷ --- ; Verevkin *et al.*, 1997⁸ --- .

Na tabela 3.7 é apresentada uma compilação de valores de entalpia, entropia e energia de Gibbs de sublimação para 1,3,5-trifenilbenzeno encontrados na literatura, em conjunto com os resultados obtidos neste trabalho. De modo a facilitar a comparação dos dados apresentados, todos os valores apresentados nesta tabela foram corrigidos para a temperatura de referência ($T = 298,15\text{ K}$) utilizando $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} C_{\text{p,m}}^{\circ} = -28 \pm 8\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Tabela 3.7. Valores de entalpias, entropias e energia de Gibbs molar padrão ($p = 10^5$ Pa) à temperatura de referência $T = 298,15$ K para o 1,3,5-trifenilbenzeno, obtidos neste trabalho e encontrados na literatura.

Fonte	Método	$\frac{\text{Int. } T}{\text{K}}$	$\frac{\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^{\circ}}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} S_{\text{m}}^{\circ}}{\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} G_{\text{m}}^{\circ}}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$
Este Trabalho	KEQCM	408 - 428	$147,3 \pm 1,0$	$250,1 \pm 2,8$	$72,7 \pm 1,3$
		393 - 423	$147,3 \pm 1,0$	$250,2 \pm 2,8$	$72,7 \pm 1,3$
		393 - 418	$147,2 \pm 0,9$	$250,1 \pm 2,5$	$72,6 \pm 1,1$
		393 - 423	$146,7 \pm 0,9$	$249,0 \pm 2,5$	$72,5 \pm 1,2$
		396 - 421	$146,9 \pm 0,9$	$249,4 \pm 2,6$	$72,6 \pm 1,2$
	KEQCM (isot)	408 - 428	$148,1 \pm 1,1$	$252,3 \pm 3,0$	$72,9 \pm 1,4$
Santos <i>et al.</i> ^a	KEQCM	408 - 428	$145,2 \pm 1,0$	$245,7 \pm 2,8$	$72,0 \pm 1,3$
		408 - 428	$143,6 \pm 1,3$	$241,6 \pm 3,5$	$71,6 \pm 0,6$
		408 - 428	$142,9 \pm 1,3$	$239,9 \pm 3,5$	$71,4 \pm 0,6$
		407 - 428	$146,6 \pm 1,0$	$248,7 \pm 2,8$	$72,4 \pm 1,3$
Santos <i>et al.</i> ^b	KEQCM	404 - 428	$146,8 \pm 1,1$	$249,2 \pm 3,0$	$72,5 \pm 1,4$
		405 - 426	$147,3 \pm 1,0$	$250,3 \pm 2,8$	$72,7 \pm 1,3$
		408 - 428	$148,4 \pm 1,0$	$252,8 \pm 2,8$	$73,0 \pm 1,3$
		407 - 428	$146,6 \pm 1,0$	$248,7 \pm 2,8$	$72,4 \pm 1,3$
Ribeiro da Silva <i>et al.</i> ^c	NECKA	407 - 425	$144,5 \pm 1,2$	$244,3 \pm 3,4$	$71,7 \pm 1,6$
Malaspina <i>et al.</i> ^d	KE	410 - 444	$145,6 \pm 1,8$	$242,9 \pm 4,5$	$73,2 \pm 2,2$
Verevkin <i>et al.</i> ^e	TM	379 - 388	$147,7 \pm 1,1$	$253,3 \pm 3,0$	$72,2 \pm 1,4$
Wakayama <i>et al.</i> ^f	KE	370 - 448	$145,7 \pm 0,9$	$242,5 \pm 2,5$	$73,4 \pm 1,2$

Literatura: a) Santos *et al.*²; b) Santos *et al.*³; c) Ribeiro da Silva *et al.*⁴; d) Malaspina *et al.*⁷; e) Verevkin *et al.*⁸; f) Wakayama *et al.*⁹.

KEQCM – Sistema de efusão de Knudsen combinado com uma microbalança de cristal de quartzo; NECKA – Sistema de efusão de Knudsen de nove células; KE – Efusão de Knudsen; TM – Método de transpiração. Os valores apresentados foram corrigidos para a temperatura de referência de 298,15 K utilizando $\Delta_{\text{s}}^{\text{g}} C_{\text{p,m}}^{\circ} = -28 \pm 8 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

A boa concordância entre os resultados experimentais de pressão de vapor e de propriedades termodinâmicas de sublimação para o 1,3,5-trifenilbenzeno obtidos neste trabalho e dados encontrados na literatura sugerem o bom funcionamento do sistema KEQCM III. Com base na boa concordância entre os resultados experimentais obtidos neste trabalho e dados encontrados na literatura e atendendo à comparação entre os resultados obtidos com o sistema KEQCM III utilizando as metodologias de experiência

de isotérmica e de experiência de passos de temperatura, é possível retirar as seguintes conclusões acerca do funcionamento do sistema KEQCM III:

- O sistema KEQCM III é um instrumento viável e de elevada precisão para a medição de pressões de vapor em função da temperatura e derivação de propriedades termodinâmicas de vaporização/sublimação de compostos pouco voláteis numa gama de temperaturas moderadamente elevadas.
- O sistema KEQCM III apresenta uma excelente reprodutibilidade para o coeficiente de sensibilidade da microbalança de cristal de quartzo.
- A determinação da massa efundida recorrendo à utilização da microbalança de cristal de quartzo (metodologia de passos de temperatura) produz resultados de qualidade semelhante aos obtidos pela determinação gravimétrica de massa efundida (metodologia de experiências isotérmicas).

3.7. Aplicabilidade do Sistema KEQCM III para a Medição de Pressões de Vapor de Líquidos Iônicos

Após ter sido testado e avaliado o funcionamento de KEQCM III, testou-se a aplicabilidade deste sistema para a medição de pressões de vapor de líquidos iónicos. Atualmente nenhum líquido iónico é considerado como material de referência para a medição de pressões de vapor em função da temperatura. Deste modo, a aplicabilidade do sistema KEQCM III para líquidos iónicos foi testada com o bis(trifluorometanosulfonil)imida 1-etil-3-metilimidazólio, $[C_2C_{1im}][NTf_2]$, um líquido iónico comum cujo estudo de volatilidade já foi reportado em diversas publicações.

No entanto, tal como foi referido no capítulo 2, no decorrer das experiências de efusão verificou-se a ocorrência de um problema técnico relacionado com o forno que impossibilitou a aplicação deste sistema para o estudo da volatilidade de LIs. Durante as experiências foi observado que os valores registados de derivada de frequência de ressonância do cristal com o tempo, $\frac{\partial f}{\partial t}$, eram muito baixos, indicando que a efusão de composto da célula e a sua deposição na superfície de cristal não estavam a ocorrer

conforme era esperado. Após a experiência, no interior da célula foram encontrados sinais de condensação de amostra na tampa da célula, levando à obstrução do orifício de efusão, impedindo assim a passagem do vapor (figura 3.15). A condensação de amostra na tampa da célula de Knudsen em experiências de efusão com líquidos iónicos já foi reportada e descrita na literatura ³. Este fenómeno está associado ao desenho destes sistemas, dado que a fonte de aquecimento é usualmente localizada por baixo da célula de efusão. Como consequência, a parte superior da célula apresenta um menor contacto térmico efetivo com o bloco de aquecimento, o que leva à presença de um gradiente de temperatura entre as partes superior e inferior da célula de Knudsen.



Figura 3.15. Imagens da célula de Knudsen após uma experiência de efusão de um líquido iónico.

Apesar do sistema de aquecimento do forno estar programado com um gradiente de potência entre a parte superior e inferior na tentativa de cancelar o efeito do gradiente de temperatura, é verificada a ocorrência de condensação da amostra no topo da célula, o que sugere a presença de outro fator que leva ao arrefecimento da parte superior em relação à parte inferior. Mais tarde foi verificado que este efeito estará relacionado com a localização dos canais destinados à refrigeração do forno, tal como é demonstrado na figura 3.16. A presença dos canais de refrigeração na superfície superior do forno dificulta a condução de calor entre as resistências elétricas e a região junto à cavidade onde a célula é colocada, levando a um arrefecimento indesejado nesta zona do forno. Esta figura demonstra também que o instrumento de medição de temperatura (Pt100) está em contacto com a parte inferior da célula, onde é estabelecido um bom contacto térmico entre o bloco de aquecimento e célula de efusão, pelo que a temperatura medida nesta localização corresponde à temperatura programada, ao contrário do que acontece na parte superior do bloco. Na figura 3.16 é descrita a posição relativa destes elementos

no bloco de alumínio, adicionalmente é apresentada uma esquematização gráfica da distribuição de temperatura ao longo do bloco de aquecimento.

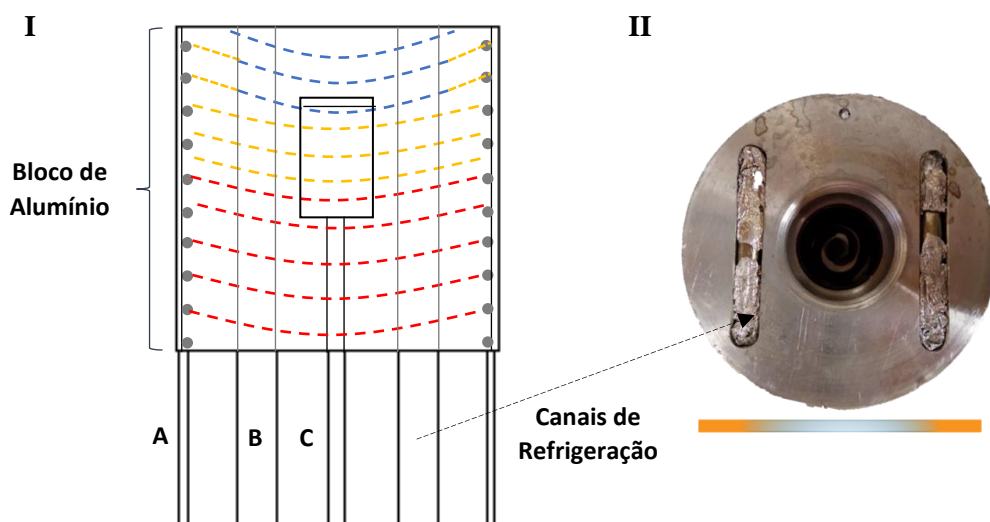


Figura 3.16. Representação esquemática da distribuição de temperatura no forno durante a experiência de efusão. I) Diagrama esquemático do forno do sistema KEQCM III; A: resistências elétricas; B: canais de refrigeração; C: Pt100 (instrumento de medição de temperatura); II) Imagem real da superfície superior do forno.

A solução deste problema passa pela alteração da posição dos canais de refrigeração, afastando-os da superfície superior do bloco de alumínio ou pela implementação de um segundo forno, próximo da parte superior da célula de Knudsen. A aplicação desta última abordagem já foi reportada na literatura para um outro sistema de KEQCM, sendo que a ocorrência da condensação de amostra no topo da célula de efusão foi anulada com sucesso ³.

Referências Bibliográficas

1. Sabbah , R.; Xu-wu , A.; Chickos , J. S.; Leitão , M. L. P.; Roux , M. V.; Torres , L. A., Reference materials for calorimetry and differential thermal analysis. *Thermochimica Acta* \$V 331 **1999**, (2), 93-204.
2. Santos, L. M. N. B. F.; Lima, L. M. S. S.; Lima, C. F. R. A. C.; Magalhães, F. D.; Torres, M. C.; Schröder, B.; Ribeiro da Silva, M. A. V., New Knudsen effusion apparatus with simultaneous gravimetric and quartz crystal microbalance mass loss detection. *The Journal of Chemical Thermodynamics* **2011**, 43 (6), 834-843.
3. Santos, L. M. N. B. F.; Ferreira, A. I. M. C. L.; Štejfa, V.; Rodrigues, A. S. M. C.; Rocha, M. A. A.; Torres, M. C.; Tavares, F. M. S.; Carpinteiro, F. S., Development of the Knudsen effusion methodology for vapour pressure measurements of low volatile liquids and solids based on a quartz crystal microbalance. *The Journal of Chemical Thermodynamics* **2018**, 126, 171-186.
4. Ribeiro da Silva, M. A. V.; Monte, M. J. S.; Santos, L. M. N. B. F., The design, construction, and testing of a new Knudsen effusion apparatus. *The Journal of Chemical Thermodynamics* **2006**, 38 (6), 778-787.
5. *Agilent VEE Pro*, Agilent Technologies: Inc., Santa Clara, CA.
6. Lebedev, B. V.; Bykova, T. A.; Smirnova, N. N.; Kulagina, T. G., *Thermodynamics of phenylacetylene, its cyclotrimerization, and the resulting 1,3,5-triphenylbenzene at 0-480 K*. 1982; Vol. 52, p 2630-2636.
7. Malaspina, L.; Bardi, G.; Gigli, R., Simultaneous determination by knudsen-effusion microcalorimetric technique of the vapor pressure and enthalpy of vaporization of pyrene and 1,3,5-triphenylbenzene. *The Journal of Chemical Thermodynamics* **1974**, 6 (11), 1053-1064.
8. Verevkin, S. P., Thermochemistry of substituted benzenes. Experimental standard molar enthalpies of formation of o-, m-, and p-terphenyls and 1,3,5-triphenylbenzene. *The Journal of Chemical Thermodynamics* **1997**, 29 (12), 1495-1501.
9. Nobuko, W.; Hiroo, I., Heats of Sublimation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Their Molecular Packings. *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **1967**, 40 (10), 2267-2271.

Capítulo 4 - Estudo do Efeito da Metilação na Posição C2 do Anel de Imidazólio em Líquidos Iónicos Baseados no Anião Trifluorometanosulfonato

4.1. Contextualização

4.2. Estudo do Equilíbrio Sólido-Líquido

4.3. Estudo da Estabilidade Térmica

4.4. Medição de Capacidade Calorífica Isobárica

4.5. Medição de Pressão de Vapor

4.6. Racionalização da Natureza do Efeito da Metilação na Posição C2 do Anel de Imidazólio

4.1. Contextualização

Neste capítulo será abordado o estudo do efeito da metilação na posição C2 do anel de imidazólio em algumas propriedades químico-físicas de líquidos iônicos. Neste capítulo serão apresentados estudos para os líquidos iônicos, trifluorometanosulfonato de 1-etil-2,3-dimetilimidazólio, $[^1\text{C}_2^2\text{C}_1^3\text{C}_1\text{im}][\text{OTf}]$ e trifluorometanosulfonato de 1-butil-2,3-dimetilimidazólio, $[^1\text{C}_4^2\text{C}_1^3\text{C}_1\text{im}][\text{OTf}]$ (figura 4.1), referente às seguintes propriedades:

- Comportamento térmico
- Capacidades caloríficas isobáricas
- Volatilidade
- Estabilidade térmica

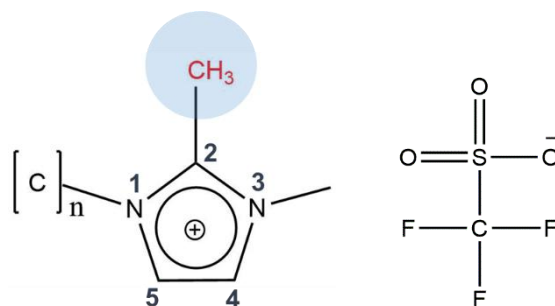


Figura 4.1. Estrutura molecular de trifluorometanosulfonato de 1-alkil-2,3-dimetilimidazólio, $[^1\text{C}_n^2\text{C}_1^3\text{C}_1\text{im}][\text{OTf}]$ (destaque para a metilação na posição C2 do anel de imidazólio).

O efeito da metilação será avaliado e analisado com base na diferenciação das propriedades referidas, entre os LIs metilados indicados e os seus análogos não metilados, trifluorometanosulfonato de 1-etil-3-metilimidazólio, $[^1\text{C}_2^2\text{C}_1^3\text{C}_1\text{im}][\text{OTf}]$ e trifluorometanosulfonato de 1-butil-3-metilimidazólio, $[^1\text{C}_4^2\text{C}_1^3\text{C}_1\text{im}][\text{OTf}]$.

Adicionalmente, os resultados obtidos serão comparados com estudos deste efeito para líquidos iônicos da série bis(trifluorometanosulfonyl)amida 1-alkil-2,3-dimetilimidazólio, $[^1\text{C}_n^2\text{C}_1^3\text{C}_1\text{im}][\text{OTf}]$, de modo a investigar a influência do anão da alteração das propriedades químico-físicas de líquidos iônicos devido ao efeito da metilação na posição C2 do anel de imidazólio do catião.

4.2. Estudo do Equilíbrio Sólido-Líquido (SLE)

4.2.1. Termogramas

$[^1\text{C}_2^2\text{C}_1^3\text{C}_1\text{im}][\text{OTf}]$ e $[^1\text{C}_4^2\text{C}_1^3\text{C}_1\text{im}][\text{OTf}]$ são sólidos à temperatura ambiente, logo as experiências de análise de comportamento térmico foram iniciadas com o aquecimento da amostra até se atingir a fase líquida. Para ambos os LIs foi seguido o procedimento descrito anteriormente no capítulo 2.

$[^1\text{C}_2^2\text{C}_1^3\text{C}_1\text{im}][\text{OTf}]$ apresenta um equilíbrio sólido-líquido simples. Sendo que as transições de fusão e cristalização são caracterizadas por picos únicos e bem definidos. Não foi evidenciada a formação de um estado vítreo, mesmo a velocidades de arrefecimento de $50 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$, sendo que o arrefecimento deste composto resulta sempre na sua cristalização. O processo de fusão foi detetado a 385 K ($112 \text{ }^\circ\text{C}$), sendo que durante o arrefecimento da amostra, a cristalização ocorre também nesta zona de temperaturas, não mostrando sinais de subarrefecimento. O elevado ponto de fusão e a forte tendência que este LI apresenta para se organizar em sólidos cristalinos são associados a um destes efeitos: estabilização da fase sólida ou destabilização da fase líquida. O termograma de $[^1\text{C}_2^2\text{C}_1^3\text{C}_1\text{im}][\text{OTf}]$ é apresentado na figura 4.2.

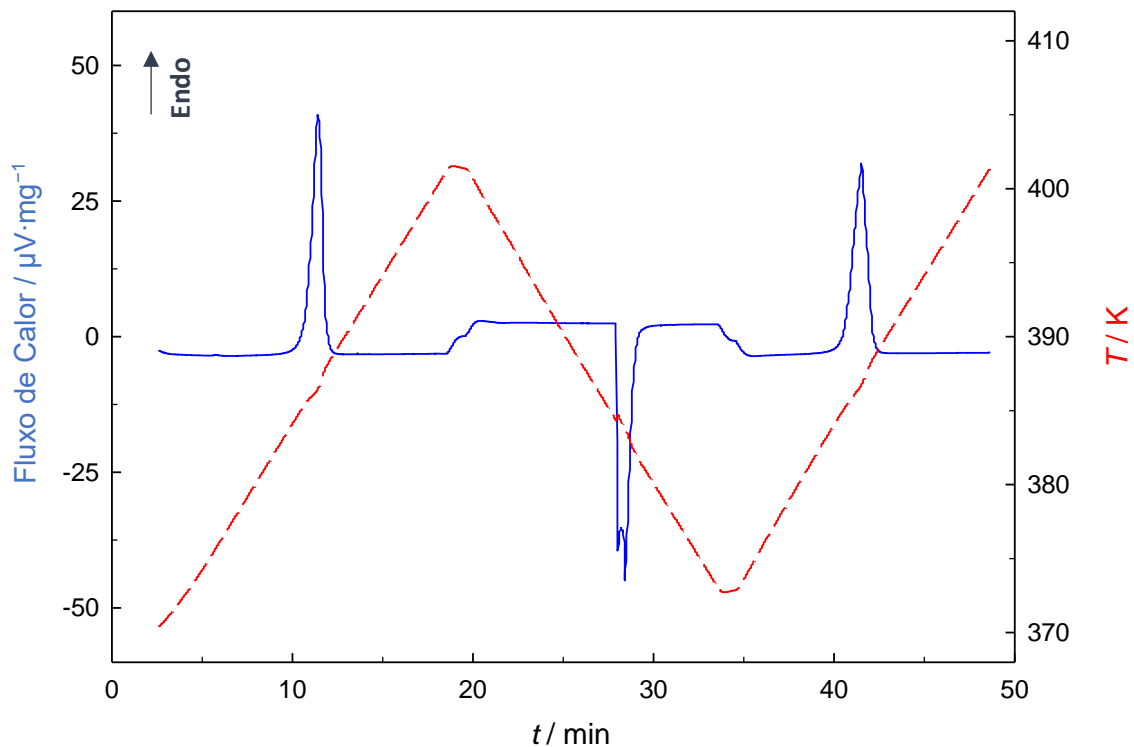


Figura 4.2. Termograma de DSC de $[^1\text{C}_2^2\text{C}_1^3\text{C}_1\text{im}][\text{OTf}]$. Linha azul contínua: fluxo de calor em função do tempo; Linha vermelha tracejada: temperatura em função do tempo.

Em contraste com o que foi observado para o líquido iónico anterior, natureza do sólido de $[^1\text{C}_4^2\text{C}_1^3\text{C}_1\text{im}][\text{OTf}]$ formado no arrefecimento da amostra é dependente da velocidade de varrimento. Enquanto que um arrefecimento lento ($5 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$) leva à formação de uma fase cristalina (figura 4.3), a diminuição brusca de temperatura ($30 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$) resulta na formação de um estado vítreo. Na figura 4.4 é apresentado o comportamento térmico de $[^1\text{C}_4^2\text{C}_1^3\text{C}_1\text{im}][\text{OTf}]$ no intervalo de temperaturas entre 183 K a 333 K (-90 a $60 \text{ }^\circ\text{C}$), após ter sido sujeito a um arrefecimento a $30 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$. Neste segmento é observada a transição vítrea, “a”, a 202 K ($-71 \text{ }^\circ\text{C}$), seguida pela cristalização a frio, “b”, a 228 K ($-45 \text{ }^\circ\text{C}$). Com base, nos termogramas obtidos é evidenciado que esta última transição é composta por dois passos, sendo observado um segundo pico a 245 K ($-28 \text{ }^\circ\text{C}$). A zona denotada por “c” na figura 4.4 é relativa ao processo de fusão, sendo que a linha tracejada representa um aumento constante da temperatura, enquanto a linha contínua corresponde a um aumento de temperatura após um período de *annealing* (período onde a amostra é deixada a uma determinada temperatura de modo a permitir que as molécula adotem uma organização mais favorável) a 293 K ($20 \text{ }^\circ\text{C}$) durante 30 minutos. Tal observação, sugere a existência de um fator cinético no processo de empacotamento da fase cristalina.

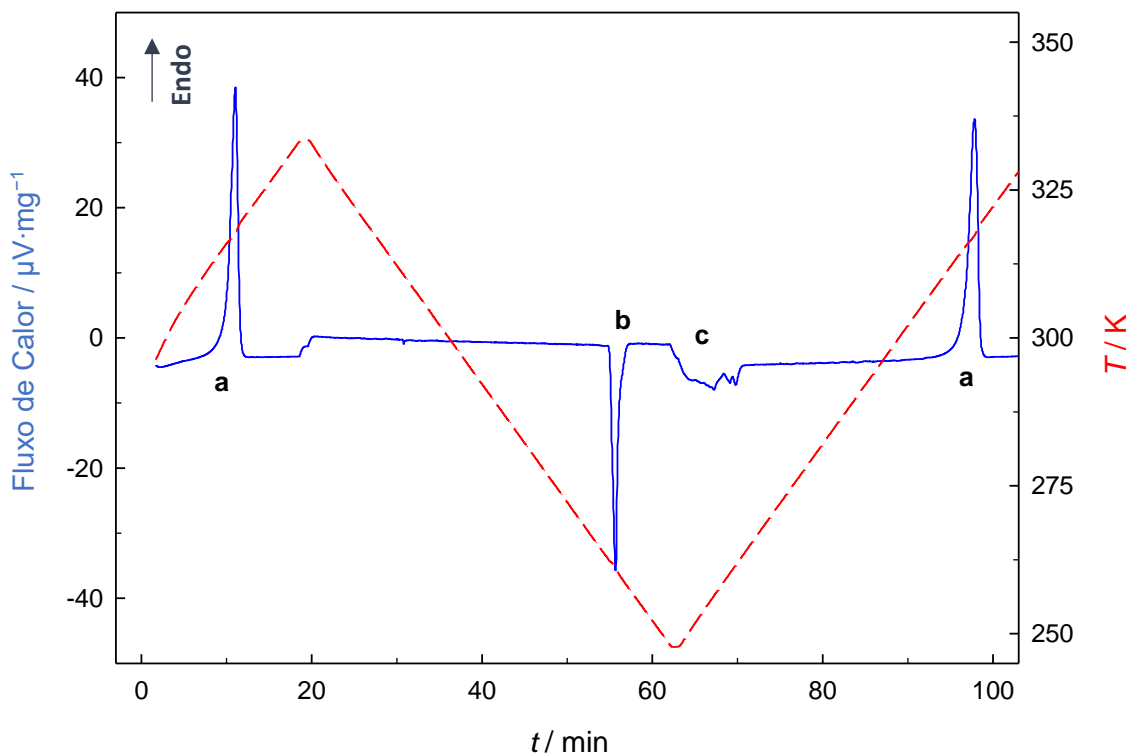


Figura 4.3. Termograma de DSC de $[^1\text{C}_4^2\text{C}_1^3\text{C}_1\text{im}][\text{OTf}]$. Linha azul contínua: fluxo de calor em função do tempo; Linha vermelha tracejada: temperatura em função do tempo. Transições: a) fusão; b) cristalização, c) cristalização a frio.

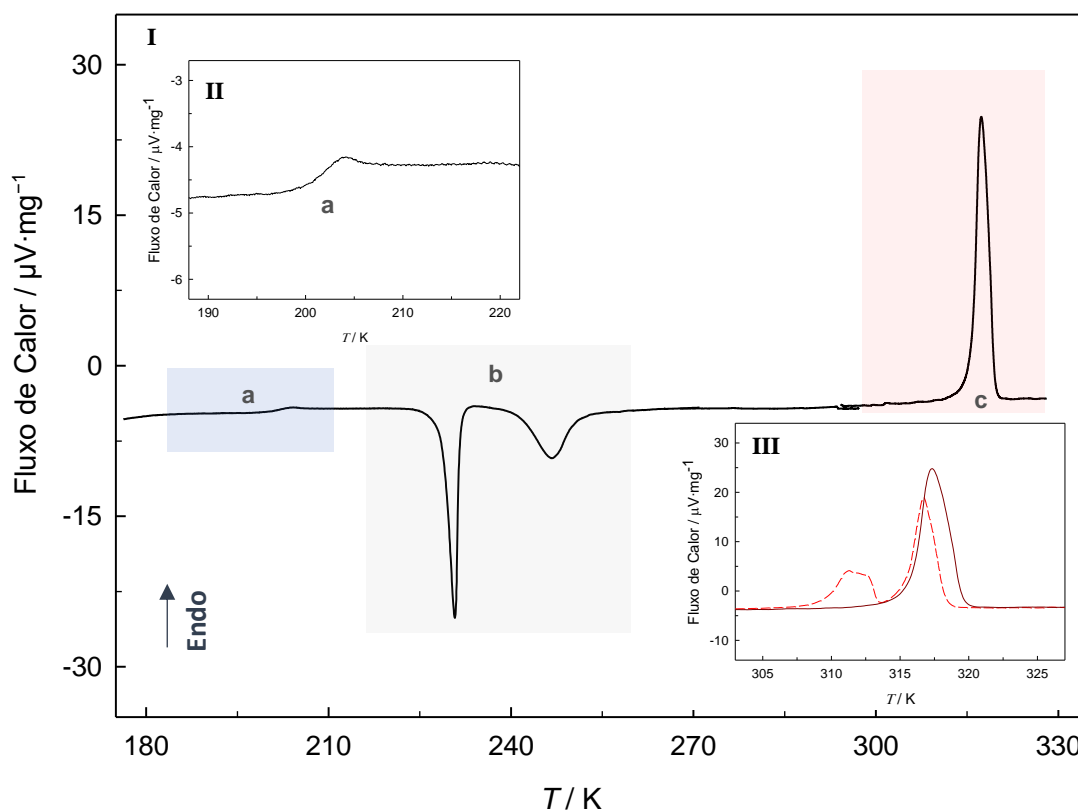


Figura 4.4. Termograma de $[^1C_4^2C_1^3C_1im][OTf]$ representado sobre a forma de fluxo de calor em função da temperatura. I) Intervalo entre 183 e 333 K (−90 e 60 °C); II) Ampliação para o intervalo entre 188 a 213 K (−85 e −60 °C); III) Ampliação de o intervalo entre 303 e 328 K (30 e 55 °C), linha contínua: fusão após *annealing*, linha tracejada: fusão sem *annealing*. Transições de fase: transição vítrea “a”; cristalização a frio “b”; fusão “c”.

Na figura 4.5. é apresentado o termograma de DSC do líquido iónico trifluorometanosulfonato de 1-etil-3-metilimidazólio $[C_2C_1im][OTf]$. Dado que o líquido iónico $[C_2C_1im][NTf_2]$ é líquido à temperatura ambiente, a amostra foi inicialmente arrefecida rapidamente ($30 K \cdot min^{-1}$) até 143 K (−130 °C) de modo a forçar a formação de um sólido amorfo. Aquando um primeiro aquecimento a $2 K \cdot min^{-1}$ (linha azul) foi observado a ocorrência de uma transição vítrea (A) no intervalo entre 173 e 183 K (−100 e −90 °C) o que comprova a formação de um estado vítreo durante o período de arrefecimento. A cristalização fria (B) foi encontrada a 204 K (−69°C). Após a cristalização procedeu-se novamente a um arrefecimento rápido seguido por um segundo aquecimento (linha vermelha). A ausência da transição vítrea nesta linha indica a cristalização total da amostra. A fusão (C) do composto foi observada a 259 K (−14 °C), tendo sido observado um pico de “pré-fusão” por volta de 252 K (−14 °C).

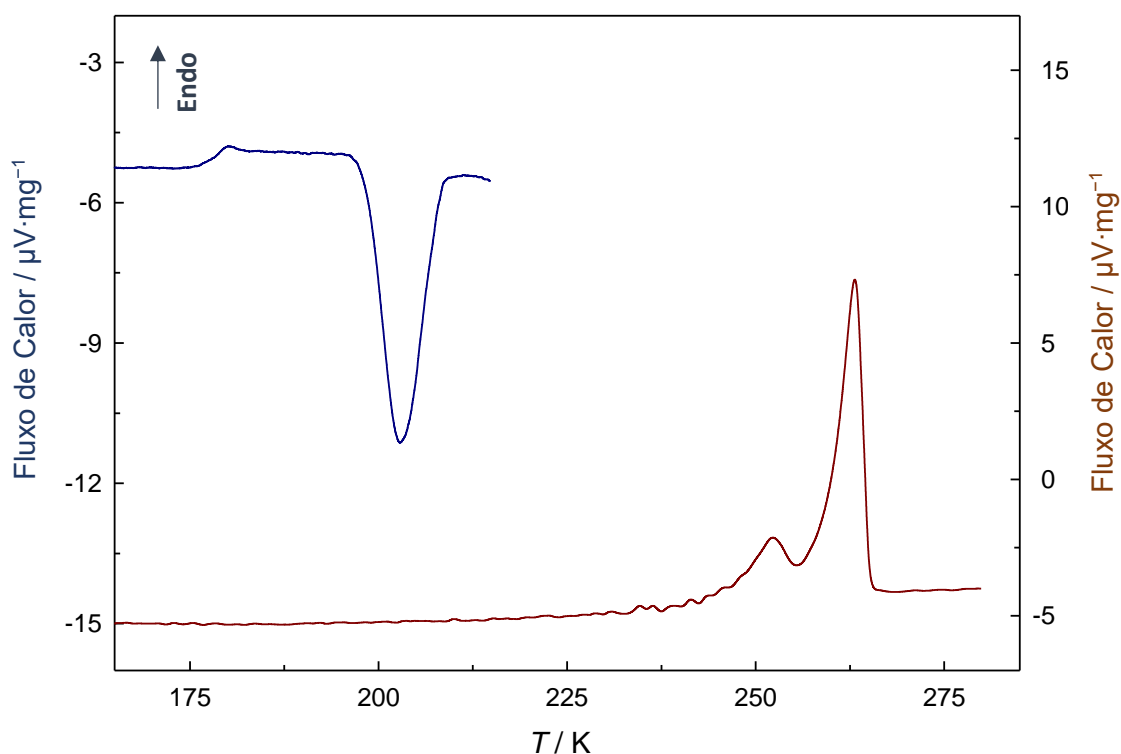


Figura 4.5. Termograma de DSC (fluxo de calor em função da temperatura) obtido para $[C_2C_{1im}][OTf]$. **Azul:** primeiro aquecimento; **Vermelho:** segundo aquecimento.

4.1.1. Propriedades Termodinâmicas de Equilíbrio Sólido-Líquido

Na tabela 4.1 são apresentados os valores experimentais de temperatura determinados e correspondentes às transições observadas para $[^1C_2^2C_1^3C_{1im}][OTf]$ e $[^1C_4^2C_1^3C_{1im}][OTf]$. Para facilitar análise comparativa dos resultados, estes são graficamente apresentados a figura 4.6. Adicionalmente, estes resultados são comparados com os valores de temperatura de fusão dos seus análogos baseados no anião $[NTf_2]^-$, retirados da literatura.

Tabela 4.1. Valores experimentais para as temperaturas referentes às transições fásicas observadas para os líquidos iónicos $[{}^1\text{C}_2{}^2\text{C}_1{}^3\text{C}_1\text{im}][\text{OTf}]$ e $[{}^1\text{C}_4{}^2\text{C}_1{}^3\text{C}_1\text{im}][\text{OTf}]$. Temperatura de transição vítrea (T_g), temperatura de fusão (T_m), temperatura de cristalização a frio (T_{cc}) e temperatura de cristalização (T_c).

Líquido Iónico	T_g / K	T_m / K	T_g / T_m	T_{cc} / K	T_c / K
$[{}^1\text{C}_2{}^2\text{C}_1{}^3\text{C}_1\text{im}][\text{OTf}]$	-----	$385,4 \pm 0,5$ 382^b	-----	-----	384 ± 1
$[{}^1\text{C}_4{}^2\text{C}_1{}^3\text{C}_1\text{im}][\text{OTf}]$	201 ± 1	$315,5 \pm 0,5$ $315,3 \pm 0,2^c$	0,64	228 ± 1 245 ± 1	254 ± 1
$[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{OTf}]$	177 ± 1	$259,3 \pm 0,5$ 264^b	0,68	201 ± 1	-----
$[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}][\text{OTf}]$	-----	$284,3 \pm 0,5^a$ 286^d $290,98^e$ 289^b	-----	-----	-----

a) Resultados não publicados. b) Bonhôte *et al.* ¹; c) Salgado *et al.* ²; d) Fredlake *et al.* ³; e) Kabo *et al.* ⁴.

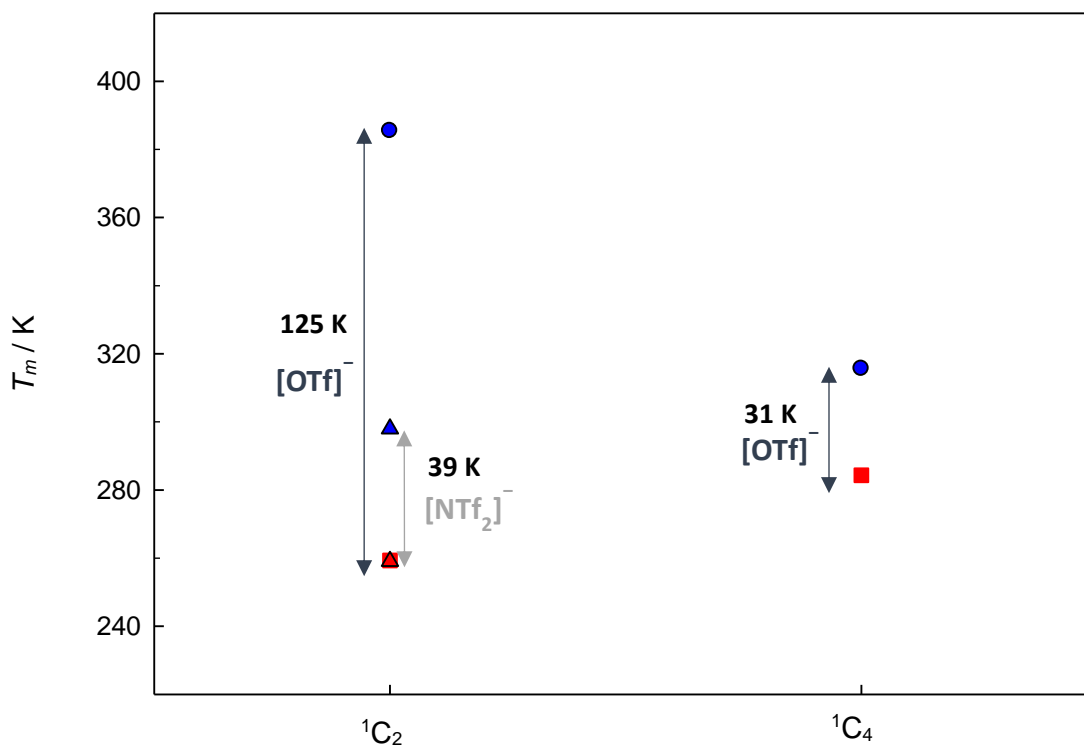


Figura 4.6. Comparação entre temperaturas de fusão dos compostos baseados em $[\text{OTf}]^-$ estudados e dos seus análogos baseados em $[\text{NTf}_2]^-$. $[\text{C}_n\text{C}_1\text{C}_1\text{im}][\text{OTf}]$ ● ; $[\text{C}_n\text{C}_1\text{im}][\text{OTf}]$ ■ ; $[\text{C}_n\text{C}_1\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2]$ ▲ ; $[\text{C}_n\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2]$ ▲ .

Com base nestes resultados é verificado que a metilação da posição C2 do anel de imidazólio conduz a um aumento da temperatura de fusão, tal como já foi reportado efeito da metilação na literatura para LIs imidazólio com diferentes aniões ^{1, 5, 6}. Adicionalmente, é observado que este efeito é mais pronunciado em líquidos iónicos baseados no anião de [OTf]⁻. Tal observação, sugere que a natureza do anião influencia a extensão do efeito da metilação na posição C2 nas propriedades térmicas dos líquidos iónicos, sendo que neste caso particular, a razão para esta diferenciação deverá estar relacionada com as dimensões relativas destes dois aniões. A inserção do grupo metilo no anel de imidazólio deverá induzir um efeito mais significativo na proporção entre os volumes do catião e do anião [OTf]⁻, dado a menor dimensão deste anião em relação ao [NTf₂]⁻. A figura 4.4. evidencia ainda uma diferenciação do efeito de metilação para os tamanhos de cadeia alquílica na posição 1 do anel de imidazólio, sendo que o aumento da temperatura de fusão com a metilação em C2 é mais significativo para LIs com cadeia de etilo do que em líquidos iónicos de cadeia de butilo. Resultados semelhantes foram previstos por simulação de dinâmica molecular para LIs baseados no anião de hexafluorofosfato [PF₆]⁻ ⁷. Adicionalmente os valores de temperatura de fusão para os líquidos iónicos estão de acordo com os encontrados na literatura.

Tal como foi abordado no capítulo 2, a temperatura de fusão de um composto é caracterizada pelo equilíbrio entre as energias de Gibbs das fases líquida e sólida, pelo que a temperatura de fusão de um composto é definida pela razão entre as entalpia e entropia de fusão. Na tabela 4.2 encontram-se os valores das propriedades termodinâmicas associadas à transição vítrea e à fusão derivados a partir das alterações de fluxo de calor.

Tabela 4.2. Valores experimentais de variação de capacidade calorífica associados aos processos de transição vítrea, $\Delta_s^l C_{p,m}^o$, entalpia, $\Delta_s^l H_m^o$, e entropia, $\Delta_s^l S_m^o$ de fusão molar padrão à temperatura de fusão.

Líquido Iónico	$\frac{\Delta_{gl}^l C_{p,m}^o}{J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}}$	$\frac{\Delta_s^l H_m^o}{kJ \cdot mol^{-1}}$	$\frac{\Delta_s^l S_m^o}{J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}}$
[¹ C ₂ ² C ₁ ³ C ₁ im][OTf]	n/d	19,2 ± 1,0	49,9 ± 2,6
[¹ C ₄ ² C ₁ ³ C ₁ im][OTf]	122 ± 20	23,2 ± 1,0	73,6 ± 3,2
[C ₂ C ₁ im][OTf]	86 ± 20	14,0 ± 1,0	53,9 ± 3,9
[C ₄ C ₁ im][OTf] ^a	n/d	19,0 ± 1,0	66,7 ± 3,5

A notação n/d indica que a transição em causa não foi observada. A incerteza associada a $\Delta_s^l S_m^o$ foi estimada com base na equação $\Delta_s^l S_m^o = \Delta_s^l H_m^o / T_m$. a) Resultados não publicados.

De modo a facilitar a interpretação dos resultados apresentados na tabela anterior, os valores de entalpia e entropia molares padrão de fusão são respetivamente apresentadas as figuras 4.7 e 4.8.

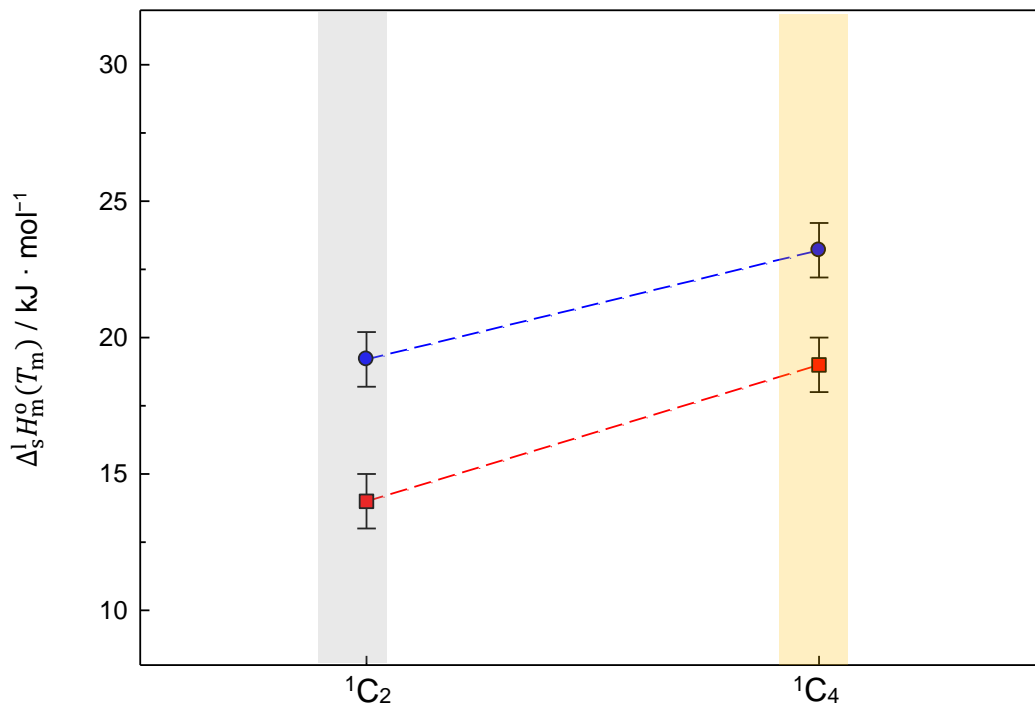


Figura 4.7. Comparação gráfica de entalpia de fusão molar padrão à temperatura de fusão, $\Delta_s^l H_m^o(T_m)$, entre os líquidos iónicos metilados estudados ● e seus análogos protonados ■.

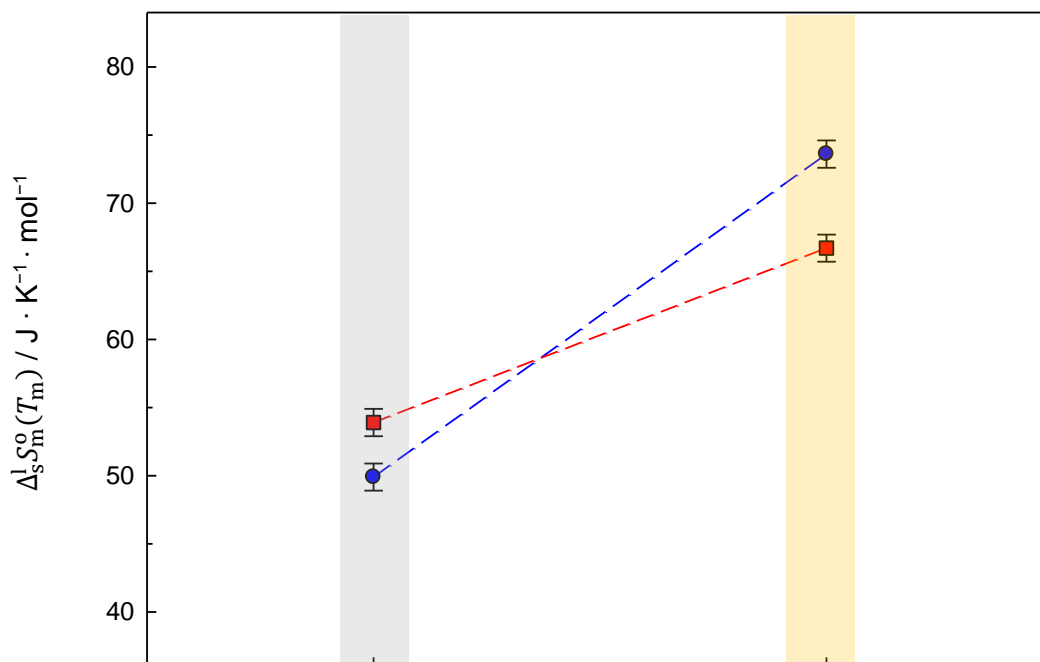


Figura 4.8. Comparação gráfica de entropia de fusão molar padrão à temperatura de fusão, $\Delta_s^l S_m^o(T_m)$, entre os líquidos iónicos metilados estudados ● e seus análogos protonados ■.

Contudo, tal como foi demonstrado no capítulo 2 a temperatura apresenta um efeito significativo na entalpia e entropia. De modo a cancelar este efeito os valores de, $\Delta_s^1 H_m^o$ e $\Delta_s^1 S_m^o$, foram corrigidos para a temperatura de referência, $T = 298,15$ K. A correção foi efetuada tal como descrito no capítulo 2 e considerando a diferença entre as capacidades caloríficas isobáricas das fases líquida e sólida, $\Delta_s^1 C_{p,m}^o$. Para esta correção utilizou-se $\Delta_s^1 C_{p,m}^o = 54,4 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ (valor recomendado por Chickos ⁸). Este valor é frequentemente reportado a literatura como valor expectado para compostos orgânicos. Os valores de entalpia e entropia de fusão corrigido para a temperatura de referência são apresentados na tabela 4.3. As comparações gráficas dos valores de $\Delta_s^1 H_m^o$ (298,15 K) e $\Delta_s^1 S_m^o$ (298,15 K) entre os líquidos iônicos metilados e protonados são respetivamente apresentadas as figuras 4.9 e 4.10.

Tabela 4.3. Entalpias e entropias de fusão molares padrão a 298,15 K para os líquidos iônicos estudados.

Líquido Iônico	$\frac{\Delta_s^1 H_m^o (298,15 \text{ K})}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta_s^1 S_m^o (298,15 \text{ K})}{\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}}$
[¹ C ₂ ² C ₁ ³ C ₁ im][OTf]	14,5 ± 1,0	35,9 ± 3,4
[¹ C ₄ ² C ₁ ³ C ₁ im][OTf]	22,3 ± 1,0	70,5 ± 3,4
[C ₂ C ₁ im][OTf]	16,1 ± 1,0	61,5 ± 3,4
[C ₄ C ₁ im][OTf] ^a	19,8 ± 1,0	69,3 ± 3,4

As correções de temperatura foram efetuada utilizando $\Delta_s^1 C_{p,m}^o = 54,4 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ⁸. A incerteza de $\Delta_s^1 S_m^o$ foi estimada com base na equação $\Delta_s^1 S_m^o = \Delta_s^1 H_m^o / T_m$. A incerteza associada a $\Delta_s^1 C_{p,m}^o$ não foi considerada para as incertezas de $\Delta_s^1 H_m^o$ (298,15 K) e $\Delta_s^1 S_m^o$ (298,15 K). a) Resultados não publicados.

Com base nos resultados apresentados nas figuras 4.8 e 4.9 é evidenciado que o aumento da temperatura de fusão para [¹C₂²C₁³C₁im][OTf] é associado a uma sobrecompensação de um efeito entrópico ($\Delta\Delta_s^1 S(H - CH_3) = -25,8 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$) em relação a uma contribuição entálpica ($\Delta\Delta_s^1 H(H - CH_3) = -1,7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). Por outro lado, o aumento da temperatura de fusão para [¹C₄²C₁³C₁im][OTf] é resultante de um efeito entálpico, dado que as entropias de fusão calculadas [¹C₄²C₁³C₁im][OTf] e [C₄C₁im][OTf] são idênticas, sendo que a diferença entre estas quantidades termodinâmicas está inserida no intervalo associado ao erro instrumental.

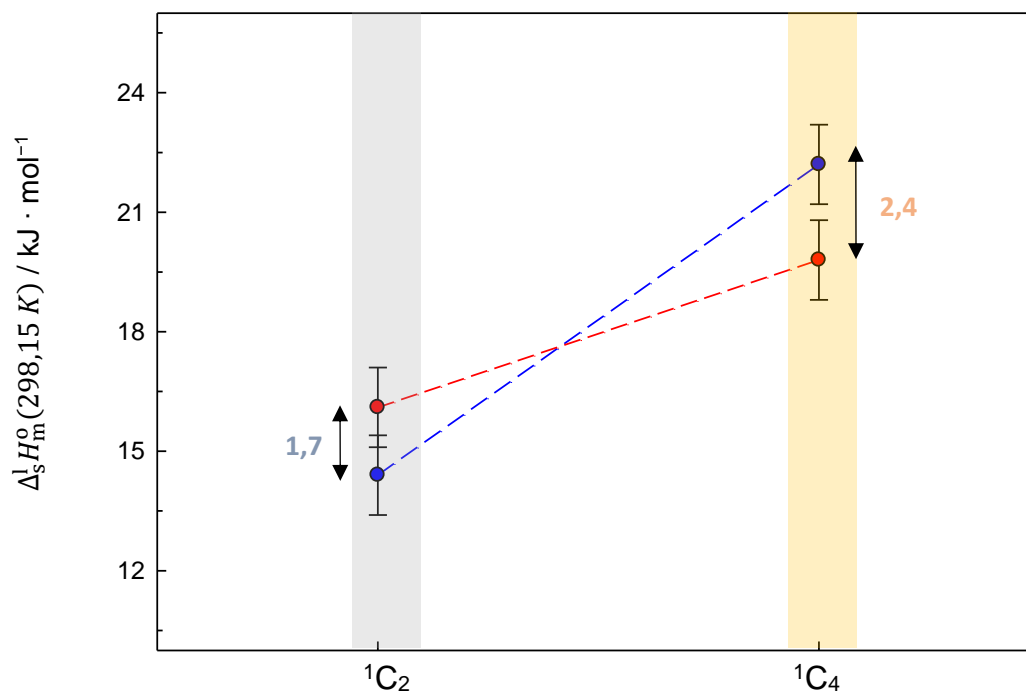


Figura 4.9. Comparação gráfica de entalpia de fusão molar padrão a 298,15 K, $\Delta_s^l H_m^o(298,15\text{ K})$, entre os líquidos iônicos metilados estudados ● e seus análogos protonados ■.

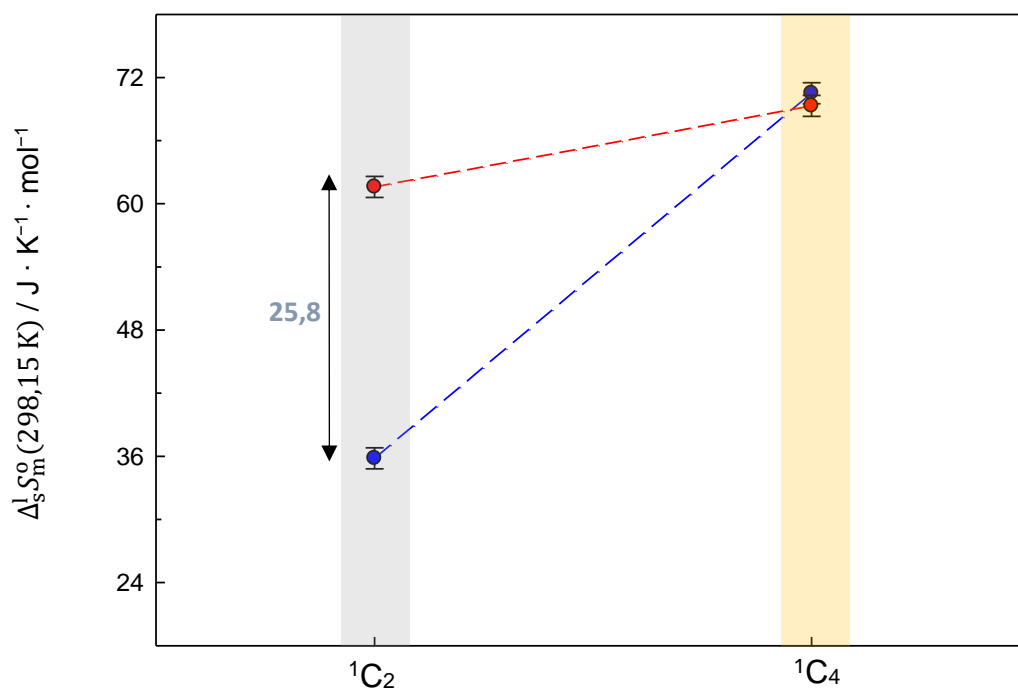


Figura 4.10. Comparação gráfica de entropia de fusão molar padrão a 298,15 K, $\Delta_s^l S_m^o(298,15\text{ K})$, entre os líquidos iônicos metilados estudados ● e seus análogos protonados ■.

Os resultados apresentados na figura 4.9 sugerem um efeito surpreendente da metilação na posição C2 na entropia de fusão, descrito por uma diminuição drástica desta propriedade termodinâmica para os LIs com cadeia ${}^1\text{C}_2$ ($\Delta\Delta S({}^1\text{C}_2) = -25,8 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$), enquanto foram encontradas diferenças significativas de entalpia de fusão entre os compostos com cadeia de butilo. O valor de $\Delta_s^l S_m^o$ determinado para $[{}^1\text{C}_2{}^2\text{C}_1{}^3\text{C}_1\text{im}][\text{OTf}]$, é surpreendentemente baixo, sendo que normalmente valores de entropia desta grandeza não são associados à transformação de um estado organizado (sólido) para um estado desorganizado (líquido). Esta observação levanta a possibilidade desta transição corresponder, na verdade, à transformação de um estado com um grau de organização intermédia entre as fases sólida e líquida (crystal líquido) para um líquido isotrópico. Para verificar esta possibilidade, repetiu-se a análise do comportamento térmico deste líquido iónico para um intervalo de temperatura mais abrangente, 173 a 403 K (-100 a 130 °C), de modo a averiguar a presença de evidências de ocorrência de formação de crystal líquido. No entanto, foram novamente, apenas observadas a cristalização e a fusão da amostra, conforme já foi apresentado na figura 4.2.

Os resultados experimentais indicam que para $[{}^1\text{C}_2{}^2\text{C}_1{}^3\text{C}_1\text{im}][\text{OTf}]$ que o efeito da metilação no equilíbrio sólido-líquido é governado por um balanço entre os termos entálpico e entrópico, sendo que este último supera o primeiro. Este efeito foi já observado para líquidos iónicos de imidazólio baseados nos aniões Cl^- , Br^- e $[\text{PF}_6]^-$ por trabalhos experimentais ⁶ e computacionais ⁷. Por outro lado, os resultados obtidos neste trabalho indicam que no caso de $[{}^1\text{C}_4{}^2\text{C}_1{}^3\text{C}_1\text{im}][\text{OTf}]$ o aumento da temperatura de fusão é unicamente resultado de um efeito entálpico, visto que não foram encontradas diferenças significativas entre $\Delta_s^l S_m^o$ de $[{}^1\text{C}_4{}^2\text{C}_1{}^3\text{C}_1\text{im}][\text{OTf}]$ e $[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}][\text{OTf}]$. Dado que, $\Delta_s^l S_m^o = S_m^o(l) - S_m^o(s)$, uma diminuição de entropia de fusão pode ser interpretada como sendo o resultado de um aumento de entropia absoluta da fase sólida, $S_m^o(l)$, ou uma diminuição de entropia absoluta da fase líquida, $S_m^o(s)$. A comparação entre a variação de entropia de fusão dos LIs com cadeia de etilo e LIs com cadeia de butilo pode ajudar a racionalização destas hipóteses. Atendendo a que $\Delta_s^l S_m^o ([\text{C}_4\text{C}_1\text{im}][\text{OTf}] \sim [{}^1\text{C}_4{}^2\text{C}_1{}^3\text{C}_1\text{im}][\text{OTf}])$, é mais provável que o facto da diminuição de entropia de fusão com a metilação em C2 não ser observada para LIs com ${}^1\text{C}_4$, deve-se a uma diminuição da entropia da fase sólida de $[{}^1\text{C}_4{}^2\text{C}_1{}^3\text{C}_1\text{im}][\text{OTf}]$ em comparação com $[{}^1\text{C}_2{}^2\text{C}_1{}^3\text{C}_1\text{im}][\text{OTf}]$. Deste modo, é plausível racionalizar a diferenciação dos resultados de entropia com base no tamanho relativo dos iões. Sendo que o incremento de entropia da fase sólida de $[{}^1\text{C}_2{}^2\text{C}_1{}^3\text{C}_1\text{im}][\text{OTf}]$ deverá estar relacionada com o desequilíbrio da razão entre as dimensões do anião e catião, devido à introdução do grupo metilo na posição 2 do anel

de imidazólio. Esta hipótese é também suportada pela diferenciação do efeito da metilação nas temperaturas de fusão entre LIs de $[\text{OTf}]^-$ e $[\text{NTf}_2]^-$ (figura 4.6), dado às maiores dimensões do último anião em relação ao primeiro. Por fim, apesar da diferença entre as entalpias de fusão de $[\text{}^1\text{C}_2\text{}^2\text{C}_1\text{}^3\text{C}_1\text{im}][\text{OTf}]$ e $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{OTf}]$ ser pouco significativa ($\Delta\Delta H = -1,7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), em termos relativos esta variação reflete a diferenciação da entropia da fase sólida, dado que um maior grau de desordem da estrutura cristalina está associado a um empacotamento com uma energia coesiva inferior consequentemente a valores inferiores de entalpia de fusão.

4.3. Estudo da Estabilidade Térmica

Nas figuras 4.11 e 4.12 são apresentados os termogramas de análise por termogravimetria (TGA) para os líquidos iónicos $[\text{}^1\text{C}_2\text{}^2\text{C}_1\text{}^3\text{C}_1\text{im}][\text{OTf}]$ e $[\text{}^1\text{C}_4\text{}^2\text{C}_1\text{}^3\text{C}_1\text{im}][\text{OTf}]$, respetivamente. Nestes termogramas são apresentadas simultaneamente as curva de perda de massa e a sua derivada. A figura 4.13 as curvas de perda de massa em função da temperatura são comparadas com as obtidos para os seus análogos protonados $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{OTf}]$ e $[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}][\text{OTf}]$. Os resultados experimentais de temperatura de decomposição e percentagem de massa perdida são apresentados na tabela 4.4.

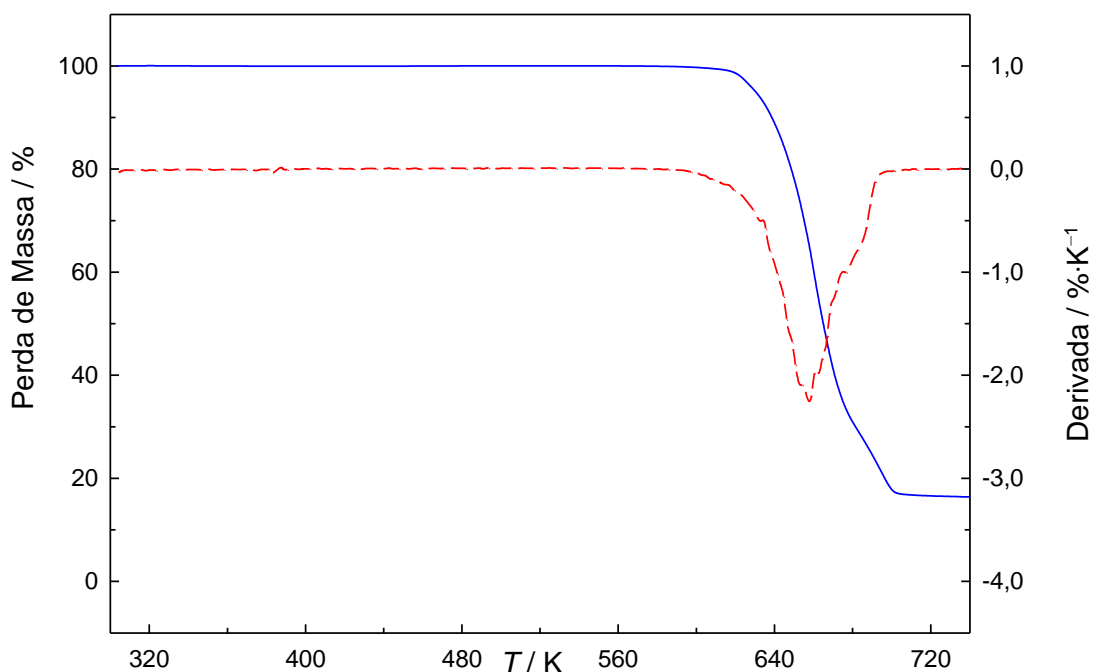


Figura 4.11. Curvas de perda de massa — e sua derivada — em função da temperatura para $[\text{}^1\text{C}_2\text{}^2\text{C}_1\text{}^3\text{C}_1\text{im}][\text{OTf}]$. Condições experimentais: $T_i = 303 \text{ K}$ (30 °C), $T_f = 743 \text{ K}$ (470 °C). Velocidade de varrimento, $\beta = 2 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$.

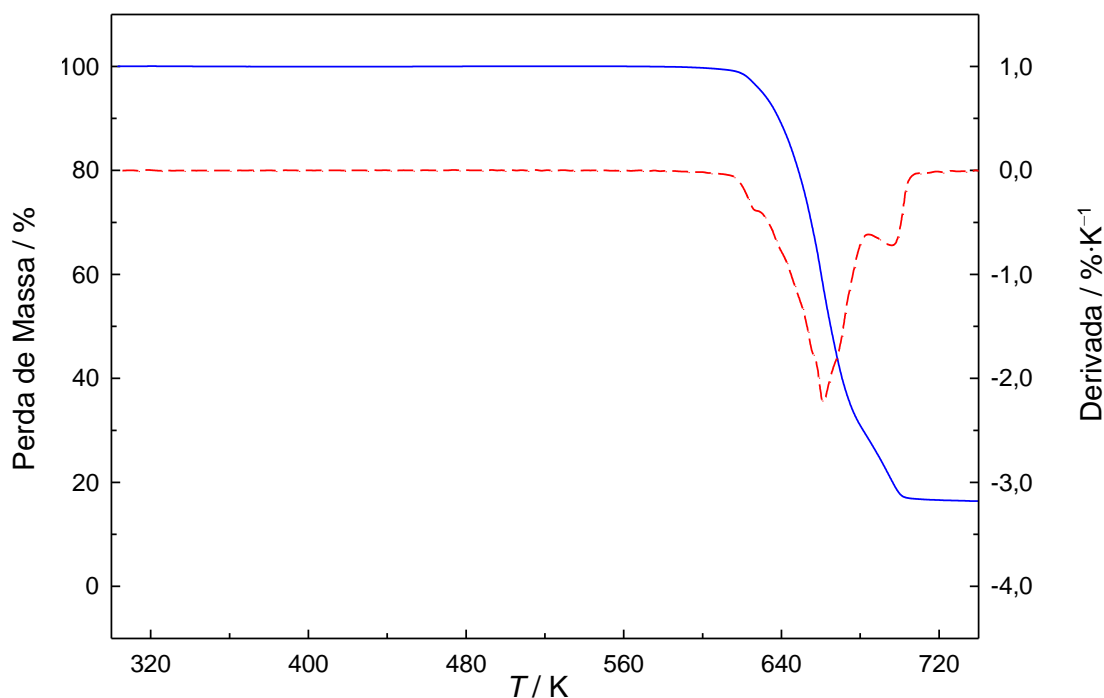


Figura 4.12. Curvas de perda de massa — e sua derivada - - - em função da temperatura para [1C₄²C₁³C₁im][OTf]. Condições experimentais: T_i = 303 K (30 °C), T_f = 743 K (470 °C). Velocidade de varrimento, β = 2 K·min⁻¹.

As curvas de derivada de TGA para os líquidos iónicos [1C₂²C₁³C₁][OTf] e [1C₄²C₁³C₁][OTf] sugerem que o processo de decomposição térmica é dado em dois passos, sendo isto mais evidenciado para [1C₄²C₁³C₁][OTf]. Estes resultados evidenciam que as curvas de perda de massa para os LIs metilados apresentam valores de temperatura de “onset” superiores às dos seus análogos protonados, o que sugere que a remoção do hidrogénio ácido ligado ao carbono da posição 2 do anel de imidazólio melhora a estabilidade térmica destes líquidos iónicos. Apesar dos resultados experimentais indicarem que este efeito é pouco significativo (variações T_d inferiores a 10 K), estas observações estão de acordo com a literatura, sendo que o aumento da estabilidade térmica com a metilação do anel de imidazólio já foi reportado⁹⁻¹¹.

Tabela 4.4. Resultados de análise por termogravimetria (temperatura de decomposição, T_d, e percentagem de massa perdida).

Líquido Iónico	T _d / K	Perda de Massa / %
[1C ₂ ² C ₁ ³ C ₁ im][OTf]	637	81
[1C ₄ ² C ₁ ³ C ₁ im][OTf]	636	83
[C ₂ C ₁ im][OTf] ^a	629	80
[C ₄ C ₁ im][OTf] ^a	629	84

T_d corresponde à temperatura de “onset”. a) Resultados não publicados. Incertezas estimadas: temperatura (± 3 K); perda de massa (± 2%).

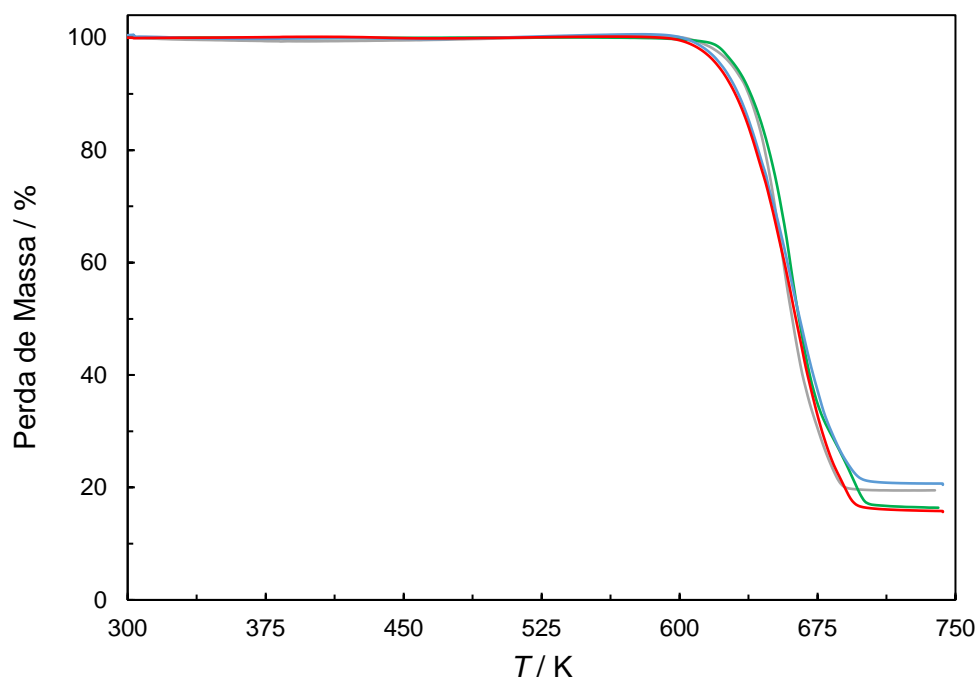


Figura 4.13. Curva de perda de massa em função da temperatura para $[{}^1\text{C}_2{}^2\text{C}_1{}^3\text{C}_1\text{im}][\text{OTf}]$ —; $[{}^1\text{C}_4{}^2\text{C}_1{}^3\text{C}_1\text{im}][\text{OTf}]$ —; $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{OTf}]$ — e $[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}][\text{OTf}]$ —.

4.4. Medição de Capacidades Caloríficas Isobáricas

4.4.1. Resultados Experimentais

Os resultados experimentais relativos à determinação de capacidades caloríficas isobáricas de $[{}^1\text{C}_2{}^2\text{C}_1{}^3\text{C}_1\text{im}][\text{OTf}]$ e $[{}^1\text{C}_4{}^2\text{C}_1{}^3\text{C}_1\text{im}][\text{OTf}]$ por calorimetria “Drop-Cp” são apresentados nas tabelas 4.3 e 4.4. Nas tabelas 4.3 e 4.4, encontram-se informações relativas às experiências de *drop*, ampola utilizada, massa de amostra, número de *drops*, temperatura média do forno, temperatura média do calorímetro e o valor médio das áreas dos picos normalizado à diferença entre as temperaturas do forno e do calorímetro. Na tabela 4.4, são apresentados os valores experimentais de capacidade calorífica molar ($C_{p,m}^0$), mássica (c_p^0). Não foram encontrados na literatura quaisquer informações acerca da densidade de $[{}^1\text{C}_2{}^2\text{C}_1{}^3\text{C}_1\text{im}][\text{OTf}]$ e $[{}^1\text{C}_4{}^2\text{C}_1{}^3\text{C}_1\text{im}][\text{OTf}]$. Assim sendo, não foi possível calcular os valores de capacidade calorífica volúmica destes LIs. Os valores de c_p^0 foram calculados através de $C_{p,m}^0$ e atendendo à massa molar dos LIs estudados.

Tabela 4.5. Informações relativas às experiências de calorimetria de drop efetuadas para a determinação de capacidades caloríficas dos líquidos iónicos [¹C₂²C₁³C₁im][OTf] e [¹C₄²C₁³C₁im][OTf].

Série	Ampola	$\frac{m_{amostra}}{g}$	N_{drop}	$\frac{\langle T_{forno} \rangle}{K}$	$\frac{\langle T_{calorimetro} \rangle}{K}$	$\frac{A/\Delta T}{V \cdot s \cdot K^{-1}}$
[¹ C ₂ ² C ₁ ³ C ₁ im][OTf]						
1	3S	0,18808	42	303,22	293,17	0,24867 ± 0,00006
2	3S	0,16479	11	303,35	293,17	0,24542 ± 0,00011
3	2S	0,13924	18	303,26	293,18	0,24580 ± 0,00010
[¹ C ₄ ² C ₁ ³ C ₁ im][OTf]						
1	2S	0,26125	48	303,22	293,17	0,27376 ± 0,00008
2	3S	0,42242	4	303,27	293,18	0,30101 ± 0,00055
3	3S	0,34148	8	303,37	293,17	0,28555 ± 0,00051
4	2S	0,43100	7	303,35	293,17	0,30571 ± 0,00059
$A/\Delta T_{ampola} (2S) = 0,21990 \pm 0,00007 \text{ V} \cdot \text{s} \cdot \text{K}^{-1}$				$\epsilon (2S) = 6,6525 \pm 0,0159 \text{ W} \cdot \text{V}^{-1}$		
$A/\Delta T_{ampola} (3S) = 0,21402 \pm 0,00009 \text{ V} \cdot \text{s} \cdot \text{K}^{-1}$				$\epsilon (3S) = 6,6563 \pm 0,0170 \text{ W} \cdot \text{V}^{-1}$		

$\langle T_{forno} \rangle$, temperatura média do forno; $\langle T_{calorimetro} \rangle$; temperatura média do calorímetro; $A/\Delta T$, área do pico normalizada para o intervalo de temperatura experimental. $A/\Delta T_{ampola}$; área do pico para uma experiência com ampola vazia normalizada para o intervalo de temperatura experimental; ϵ , constante de calibração.

Tabela 4.6. Valores experimentais de capacidade calorífica molar a pressão constante, $C_{p,m}^o$, e capacidade calorífica específica a pressão constante, c_p^o , para os líquidos iónicos [¹C₂²C₁³C₁im][OTf] e [¹C₄²C₁³C₁im][OTf].

Série	$\frac{C_{p,m}^o}{J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}}$	$\frac{c_p^o}{J \cdot K^{-1} \cdot g^{-1}}$
[¹ C ₂ ² C ₁ ³ C ₁ im][OTf]		
1	336,3 ± 1,3	1,2263 ± 0,0049
2	347,9 ± 1,8	1,2683 ± 0,0066
3	339,4 ± 1,8	1,2374 ± 0,0065
Média	338,9 ± 1,5	1,2356 ± 0,0056
[¹ C ₄ ² C ₁ ³ C ₁ im][OTf]		
1	414,6 ± 1,4	1,3715 ± 0,0043
2	414,4 ± 2,9	1,5988 ± 0,0095
3	421,5 ± 3,2	1,5821 ± 0,0107
4	417,9 ± 3,1	1,5646 ± 0,0101
Média	415,8 ± 1,8	1,3753 ± 0,0059

Os resultados de capacidade calorífica obtidos para $[^1\text{C}_2^2\text{C}_1^3\text{C}_{1\text{im}}][\text{OTf}]$ e $[^1\text{C}_4^2\text{C}_1^3\text{C}_{1\text{im}}][\text{OTf}]$ são comparados com os valores dos seus análogos protonados $[\text{C}_2\text{C}_{1\text{im}}][\text{OTf}]$ e $[\text{C}_4\text{C}_{1\text{im}}][\text{OTf}]$. Contudo dado que à temperatura de medição de capacidade calorífica, 298,15 K, os LI metilados encontram-se no estado sólido enquanto os compostos protonados são líquidos a esta temperatura, a comparação direta destes resultados experimentais não é viável, pois os compostos líquidos apresentam uma capacidade calorífica superior associado à existência de um maior número de modos vibracionais, devido à inibição de movimentos translacionais e rotacionais das moléculas a fase cristalina ¹². De modo a contornar este problema, os valores de capacidade calorífica de fase líquida, $C_{p,m}^0(l)$, dos LIs metilados foram estimados de duas formas:

1. com base nos valores experimentais $C_{p,m}^0(l)$ dos seus análogos não metilados;
2. pela aplicação de métodos de contribuição de grupos.

Para o método 1 os valores estimados de $C_{p,m}^0(l)$ para os LIs metilados foram calculados a partir dos valores experimentais $C_{p,m}^0(l)$ dos seus análogos não metilados e contribuição de capacidade calorífica associada à substituição de um átomo de hidrogénio por um grupo metilo, $\Delta C_p (H \rightarrow \text{CH}_3)$. O valor desta contribuição já foi experimentalmente calculado para diversas séries homólogas de líquidos iónicos sendo o valor média igual a $32,1 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ a $T = 298,15 \text{ K}$ ¹³.

$$C_{p,m}^0([^1\text{C}_n^2\text{C}_1^3\text{C}_{1\text{im}}][\text{OTf}]) = C_{p,m}^0([\text{C}_n\text{C}_{1\text{im}}][\text{OTf}]) + \Delta C_p (H \rightarrow \text{CH}_3) \quad (4.1)$$

Para o método 2 os valores estimados de $C_{p,m}^0(l)$ foram calculados pela aplicação de um método de contribuição de grupos publicado por Sattari *et al.* ¹⁴. O modelo apresentado permite a previsão dos valores de $C_{p,m}^0(l)$ em função da temperatura para líquidos iónicos através da seguinte relação:

$$C_{p,m}^0(l) = A + BT + CT^2 \quad (4.2)$$

onde A, B e C são calculados com base em diversos parâmetros associados à estrutura e composição dos líquidos iônicos.

A viabilidade deste método para os líquidos iônicos em estudo, foi verificada pela comparação com os valores experimentais para [C₂C₁im][OTf] e [C₄C₁im][OTf], tendo-se obtido uma boa concordância. Adicionalmente, foi calculado o valor da contribuição por grupo metileno para a capacidade calorífica ΔC_p (H → CH₃) previsto por este método, tendo sido obtido um valor próximo do referido anteriormente.

Na tabela 4.7, são apresentados os valores experimentais de capacidade calorífica na fase sólida, $C_{p,m}^o(s)$ para os LI metilados, os valores de $C_{p,m}^o(l)$ para os LI metilados estimados pelos dois métodos apresentados e ainda os valores experimentais de $C_{p,m}^o(l)$ para [C₂C₁im][OTf] e [C₄C₁im][OTf], obtidos por outro investigador e utilizados nesta dissertação como objeto de comparação. A relação entre os valores experimentais de capacidade calorífica dos LIs metilados e não metilados e os valores estimados com base na contribuição associada à introdução do grupo “-CH₃” é apresentada na figura 4.14. Estes resultados são representados graficamente nas figuras 4.15 (capacidades caloríficas molares) e 4.15 (capacidades caloríficas específicas).

Tabela 4.7. Valores de capacidade calorífica molar, $C_{p,m}^o(298,15\text{ K})$ e capacidade calorífica específica, $c_p^o(298,15\text{ K})$ para LIs metilados e protonados baseados em [OTf]⁻.

Líquido Iónico	$\frac{C_{p,m}^o(298,15\text{ K})}{\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$\frac{c_p^o(298,15\text{ K})}{\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}}$
[C ₂ C ₁ im][OTf]	338,9 ± 1,5 ^a	1,236 ± 0,0055 ^a
	395,6 ^b	1,442 ^b
	388,3 ^c	1,416 ^c
[C ₄ C ₁ im][OTf]	415,8 ± 1,8 ^a	1,376 ± 0,0060 ^a
	463,5 ^b	1,533 ^b
	446,5 ^c	1,477 ^c
[C ₂ C ₁ im][OTf] ^d	365,6 ± 1,4	1,405 ± 0,0054
[C ₄ C ₁ im][OTf] ^d	433,5 ± 1,4	1,504 ± 0,0049

a) Capacidade calorífica de fase sólida experimental; b) Capacidade calorífica de fase líquida estimada pelo método 1; c) Capacidade calorífica estimada pelo método 2; d) resultados não publicados.

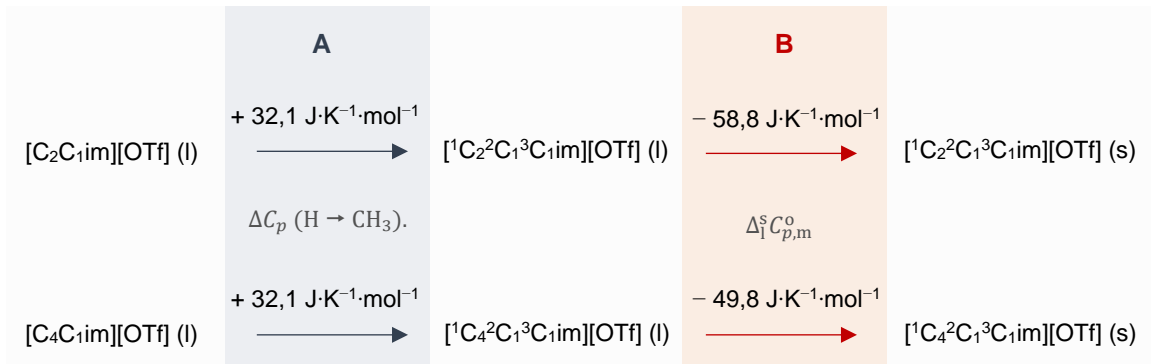


Figura 4.14. Esquemática da previsão dos valores de capacidade calorífica para a fase líquida de $[^1C_2^2C_1^3C_1im][OTf]$ e $[^1C_4^2C_1^3C_1im][OTf]$. A: Incremento por grupo metilo para a capacidade calorífica. B: Diferença entre o valor experimental de $C_{p,m}^o(s)$ e o valor estimado de $C_{p,m}^o(l)$.

A figura 4.15 demonstra que a diferença entre o valor de capacidade calorífica previsto para a fase líquida dos LIs metilados e o valor experimental de $C_{p,m}^o$ para a fase sólida estão de acordo com o valor de $\Delta_1^s C_{p,m}^o = 55,4 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ tipicamente observado para compostos orgânicos⁸. A reprodutibilidade desta estimativa para $[^1C_2^2C_1^3C_1im][OTf]$ e $[^1C_4^2C_1^3C_1im][OTf]$, sugere um comportamento regular da fase sólida, o que aparentemente desprova a possibilidade de $[^1C_2^2C_1^3C_1im][OTf]$ exibir um comportamento característico de cristal líquido, referida na secção referente à análise do comportamento térmico.

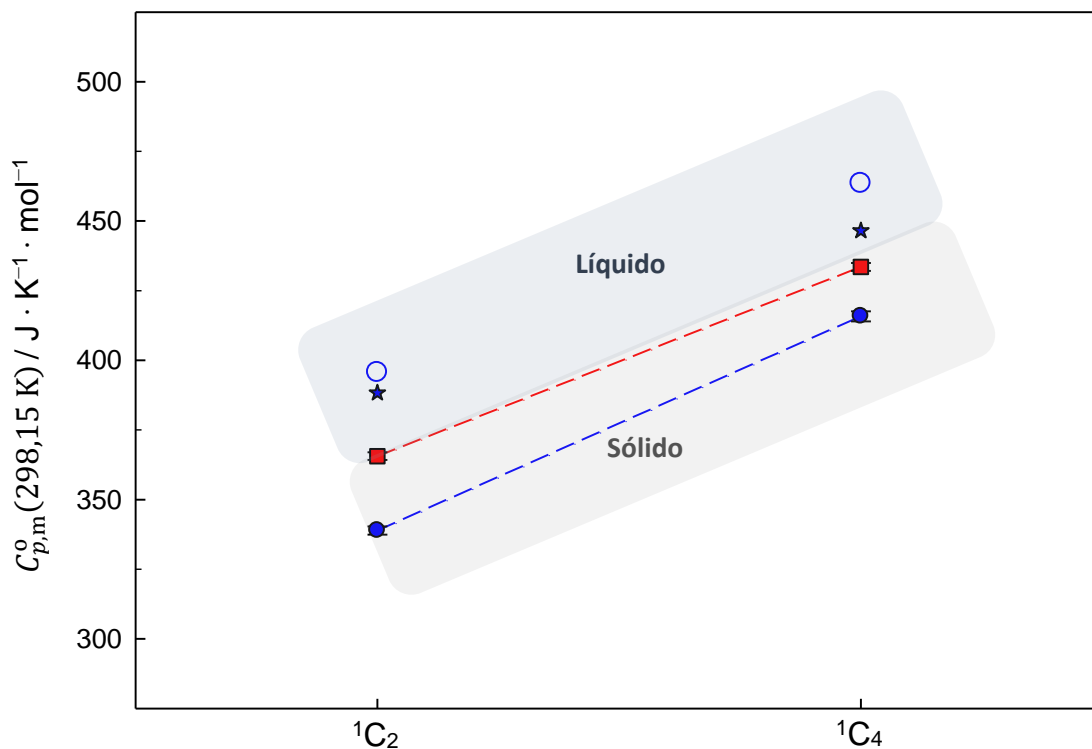


Figura 4.15. Representação gráfica das capacidades caloríficas molares padrão, $C_{p,m}^o$, à temperatura de 298,15 K para LIs metilados e protonados baseados no anião $[OTf]^-$ em função do número de carbonos da cadeia alquílica. $[^1C_2^2C_1^3C_1im][OTf]$: $C_{p,m}^o(s)$ experimental ● ; $C_{p,m}^o(l)$ prevista pelo método 1 ○ ; $C_{p,m}^o(l)$ prevista pelo método 2 ★ . $[C_nC_1im][OTf]$: $C_{p,m}^o(l)$ experimental ■ .

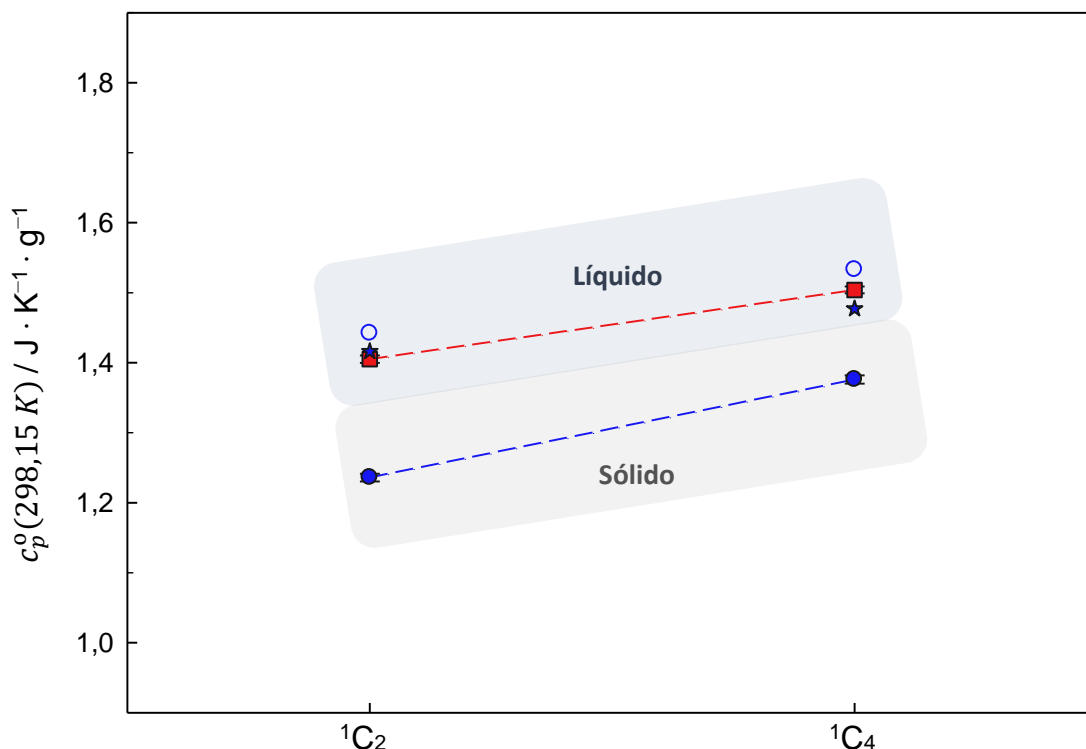


Figura 4.16. Representação gráfica das capacidades caloríficas específicas, c_p^o , padrão à temperatura de 298,15 K para LIs metilados e protonados baseados no anião $[\text{OTf}]^-$ em função do número de carbonos da cadeia alquílica. $[\text{}^1\text{C}_n\text{}^2\text{C}_1\text{}^3\text{C}_1\text{im}][\text{OTf}]$: c_p^o (s) experimental ● ; c_p^o (l) prevista pelo método 1 ○ ; c_p^o (l) prevista pelo método 2 ★. $[\text{C}_n\text{C}_1\text{im}][\text{OTf}]$: c_p^o (l) experimental ■ .

O declive das representações gráfica de capacidade calorífica em função do número de carbonos a cadeia hidrocarbonada, corresponde à contribuição de um grupo de metileno “-CH₂-“ para capacidade calorífica total do sistema.

Tabela 1.8. Incrementos de capacidade calorífica por grupo metileno “-CH₂-“ para as séries de LIs baseados em $[\text{OTf}]^-$ metilados e não-metilados.

Série	$\frac{C_{p,m}^o(298,15\text{ K})/-\text{CH}_2-}{\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$\frac{c_p^o(298,15\text{ K})/-\text{CH}_2-}{\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}}$
$[\text{}^1\text{C}_n\text{}^2\text{C}_1\text{}^3\text{C}_1\text{im}][\text{OTf}]$	38,4	0,0701
$[\text{C}_n\text{C}_1\text{im}][\text{OTf}]^a$	33,9	0,0494

a) Resultados não publicados.

Os valores obtidos para os incrementos por grupo de metileno para os líquidos iónicos baseados no anião de trifluorometanosulfonato (principalmente relativo à serie de LIs metilados) são ligeiramente superiores aos publicados na literatura para outras séries, $[\text{C}_n\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2]$ ($31,5 \pm 0,1 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$)¹⁵, $[\text{C}_n\text{C}_1\text{im}][\text{PF}_6]$ ($32,3 \pm 0,4 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$)¹⁶. Contudo, é importante lembrar que a contribuição por grupo de metileno nas séries

com o anião $[\text{OTf}]^-$ foi estimada apenas com base nos resultados para dois membros. Comparando os valores de $C_{p,m}^0$ (l) (298,15 K) estimados para os LIs metilados com os valores de $C_{p,m}^0$ (298,15 K) dos seus análogos protonados, concluiu-se que os compostos da série $[\text{}^1\text{C}_n\text{}^2\text{C}_1\text{}^3\text{C}_1\text{im}][\text{OTf}]$ apresentam capacidades caloríficas superiores. Esta observação, vai de acordo com o que é esperado dado que a substituição do átomo de hidrogénio ligado a C2 por um grupo metilo, “-CH₃”, aumenta o número de átomos do líquido iónico, e como consequente, resulta num aumento do número de modos vibracionais.

4.5. Pressões de Vapor

As medições de pressões de vapor de $[\text{}^1\text{C}_2\text{}^2\text{C}_1\text{}^3\text{C}_1\text{im}][\text{OTf}]$ e $[\text{}^1\text{C}_4\text{}^2\text{C}_1\text{}^3\text{C}_1\text{im}][\text{OTf}]$ em função da temperatura foram efetuadas utilizando o sistema de efusão de Knudsen acoplado com uma microbalança de cristal, KEQCM II. As medições foram realizadas no intervalo de temperaturas compreendido entre 490 e 530 K (217 a 257 °C). O limite inferior do intervalo foi definido com base no limite de deteção de massa, isto é, limite de temperatura para o qual o cristal é sensível à deposição de composto na sua superfície. Neste sentido, de modo a aumentar a sensibilidade do cristal à deposição destes líquidos iónicos, em todas as experiências foi utilizado um tubo de fluxo mássico. O estudo da volatilidade de cada um destes LIs foi composto por experiências utilizando a metodologia de passos de temperatura, o que permite a determinação de pressões de vapor a diferentes temperaturas numa só experiência. Sendo que foram também efetuadas experiências de efusão de Knudsen pela metodologia tradicional (experiências isotérmicas), de modo a corrigir e validar os valores de deteção de perda de massa obtidos através da técnica de microbalança de cristal de quartzo.

4.5.1. Resultados Experimentais – Tratamento e análise

Nesta secção serão apresentados o tratamento e a análise dos resultados experimentais de pressão de vapor em função da temperatura, obtidos pelo sistema de KEQCM para os líquidos iónicos $[\text{}^1\text{C}_2\text{}^2\text{C}_1\text{}^3\text{C}_1\text{im}][\text{OTf}]$ e $[\text{}^1\text{C}_4\text{}^2\text{C}_1\text{}^3\text{C}_1\text{im}][\text{OTf}]$. Para ambos os LIs estudados, será apresentado uma tabela com resultados e informações relativas às experiências de efusão realizadas, a representação gráfica dos valores experimentais sob a forma de logaritmo natural da pressão de vapor em função do

inverso da temperatura $\ln(p/p^0) = f(K/T)$, uma tabela com os parâmetros de linearização correspondentes ao ajuste dos resultados experimentais à equação de Clausius–Clapeyron e uma figura relativa à análise de resíduos.

Tabela 4.9. Valores experimentais de pressão de vapor obtidos para o líquido iônico $[^1\text{C}_2^2\text{C}_1^3\text{C}_1\text{im}][\text{OTf}]$ utilizando a metodologia de efusão de Knudsen acoplada com uma microbalança de cristal de quartzo.

<i>T</i> /K	<i>p</i> /Pa	Δp /Pa	<i>T</i> /K	<i>p</i> /Pa	Δp /Pa
Experiência 1					
500,09	0,0261	0,0002	514,83	0,0584	-0,0002
500,12	0,0253	-0,0006	514,89	0,0578	-0,0010
504,98	0,0342	0,0001	519,77	0,0758	-0,0006
595,04	0,0335	-0,0007	519,84	0,0754	-0,0012
509,90	0,0450	0,0002	524,72	0,0978	-0,0013
509,98	0,0441	-0,0009	524,77	0,0979	-0,0014
$\Delta m = 3,12 \text{ mg}$		$\Delta t = 20811 \text{ s}$		$\Delta F = 8390 \text{ Hz}$	
Experiência 2					
491,25	0,0157	0,0003	509,84	0,0444	-0,0003
496,12	0,0203	-0,0003	514,74	0,0580	-0,0004
500,14	0,0260	0,0001	519,66	0,0754	-0,0006
504,97	0,0339	-0,0002	524,58	0,0973	-0,0010
$\Delta m = 2,60 \text{ mg}$		$\Delta t = 13606 \text{ s}$		$\Delta F = 6330 \text{ Hz}$	
Experiência 3					
519,81	0,0771	0,0006	529,56	0,1265	-0,0006
524,76	0,0979	-0,0014			
$\Delta m = 2,83 \text{ mg}$		$\Delta t = 12347 \text{ s}$		$\Delta F = 7185 \text{ Hz}$	
Experiência 4					
490,03	0,0143	-0,0001	514,64	0,0588	0,0007
494,97	0,0191	-0,0001	519,55	0,0763	0,0008
499,89	0,0256	0,0001	524,46	0,0988	0,0011
504,81	0,0340	0,0003	529,37	0,1262	0,0004
509,72	0,0449	0,0005			
$\Delta m = 3,77 \text{ mg}$		$\Delta t = 23971 \text{ s}$		$\Delta F = 8955 \text{ Hz}$	
Isotérmica					
519,74	0,0762	-0,0001			
$\Delta m = 3,95 \text{ mg}$		$\Delta t = 24675 \text{ s}$			
Valores Médios					
490,64	0,0150	0,0001	514,78	0,0583	0,0000
495,54	0,0197	-0,0001	519,73	0,0760	0,0001
500,06	0,0257	0,0000	524,66	0,0979	-0,0004
504,95	0,0339	-0,0001	529,46	0,1263	0,0005
509,86	0,0446	0,0000			

$\Delta p = p - p_{\text{cal}}$, sendo que p_{cal} é calculado pelo ajuste da série de valores médios à equação de Clausius–Clapeyron. Δt , tempo de efusão; Δm , massa efundida; ΔF , variação da frequência de ressonância do cristal; $Q = 2480 \text{ Hz/mg}$, sendo que este valor foi determinado pela média dos valores experimentais de Q obtidos para cada uma das experiências.

Tabela 4.10. Parâmetros de linearização relativos ao ajuste dos valores experimentais de pressão de vapor para os líquidos iônicos [C₂C₁³C₁im][OTf] à equação de Clausius–Clapeyron.

	<i>a</i>	<i>b</i> /K	<i>r</i> ²	<i>T</i>)/K	<i>p</i> (<i>T</i>)/Pa
Experiência 1	-14246 ± 99	24,82 ± 0,19	0,9995	512,43	0,051
Experiência 2	-14191 ± 73	24,72 ± 0,14	0,9998	507,91	0,040
Experiência 3	-13953 ± 494	24,27 ± 0,94	0,9987	524,68	0,098
Experiência 4	-14411 ± 37	25,16 ± 0,07	0,99995	509,70	1,012
Valores Médios	-14286 ± 33	24,81 ± 0,06	0,99996	510,05	0,050

T), é a temperatura média de experiência, calculada pela média entre os valores máximo e mínimo de temperatura. *p*(*T*)/Pa, pressão à temperatura média, calculada através do ajuste dos valores experimentais à equação de Clausius-Clapeyron. As incertezas associadas aos parâmetros de linearização são o desvio padrão da média, calculado pelo desvio padrão do ajuste linear $\ln(p/Pa) = f(K/T)$.

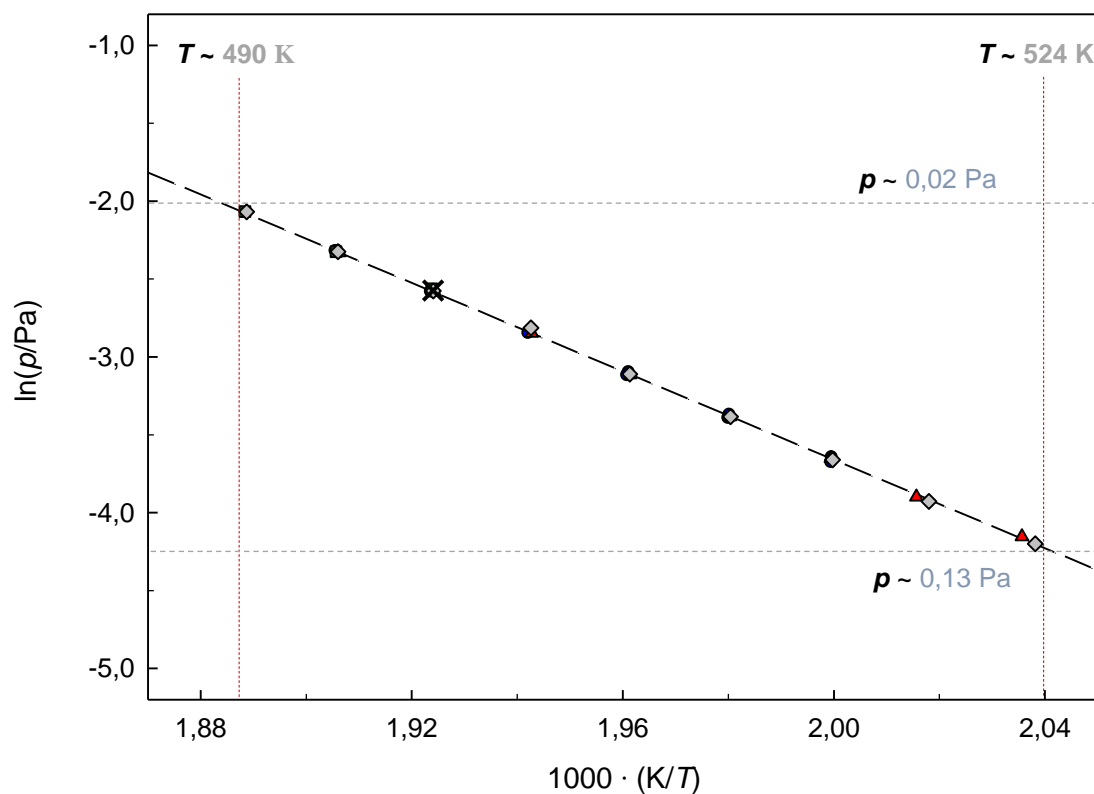


Figura 4.17. Representação gráfica de $\ln(p/Pa) = f[1000(K/T)]$ para [C₂C₁³C₁im][OTf]. Experiência 1 ● ; experiência 2 ▲ ; experiência 3 ■ ; experiência 4 ◆ ; modo isotérmico × ; resultados médios ---.

De modo a avaliar a dispersão dos resultados obtidos para cada uma das experiências em relação aos valores médios, é apresentada a representação gráfica da análise de resíduos.

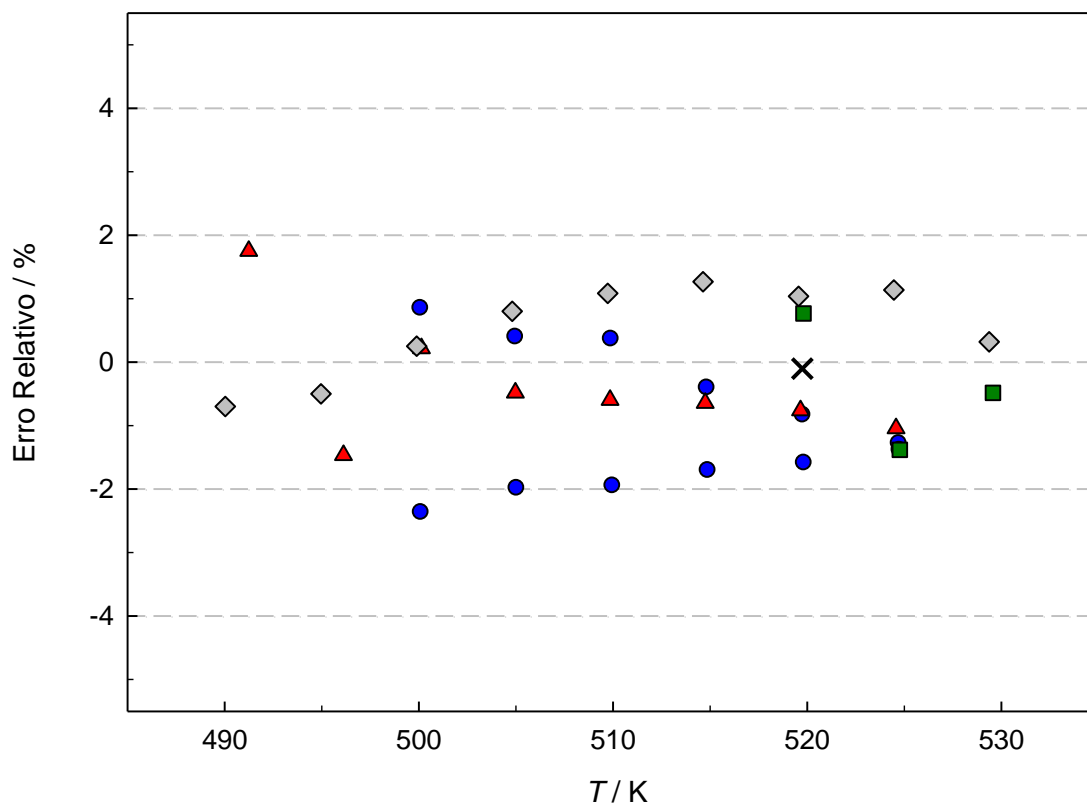


Figura 4.18. Representação gráfica da análise de resíduos dos valores experimentais de pressão de vapor em função da temperatura, obtidos pelo sistema de KEQCM para $[{}^1\text{C}_2{}^2\text{C}_1{}^3\text{C}_i\text{im}][\text{OTf}]$. Experiência 1 ● ; experiência 2 ▲ ; experiência 3 ■ ; experiência 4 ◆ ; isotérmica × .

Com base na figura 4.17. é possível observar que de forma geral os valores experimentais considerados apresentam o error inferior a $\pm 2\%$ relativamente ao ajuste dos valores médios à equação de Clausius–Clapeyron, o que demonstra a precisão dos resultados experimentais obtidos.

Tabela 4.11. Valores experimentais de pressão de vapor obtidos para o líquido iônico [¹C₄²C₁³C₁im][OTf] utilizando a metodologia de efusão de Knudsen acoplada com uma microbalança de cristal de quartzo.

T/K	p/Pa	Δp/Pa	T/K	p/Pa	Δp/Pa
Experiência 1					
494,63	0,0237	-0,0002	509,37	0,0562	-0,0005
494,84	0,0236	-0,0006	509,39	0,0572	0,0005
499,48	0,0318	-0,0001	514,07	0,0749	0,0010
499,62	0,0319	-0,0004	514,21	0,0735	-0,0009
504,38	0,0424	-0,0002	519,02	0,0982	-0,0012
504,48	0,0426	-0,0003	524,09	0,1276	-0,0002
509,30	0,0565	0,0000			
Δm = 4,44 mg		Δt = 19956 s		ΔF = 11010 Hz	
Experiência 2					
504,68	0,0426	-0,0007	514,33	0,0747	-0,0002
509,51	0,0557	-0,0014	519,21	0,0981	0,0000
509,54	0,0564	-0,0008	519,22	0,0982	0,0001
514,29	0,0736	-0,0011	524,14	0,1283	0,0002
Δm = 4,17 mg		Δt = 18206 s		ΔF = 10390 Hz	
Experiência 3					
489,58	0,0176	0,0000	508,96	0,0552	-0,0002
494,31	0,0236	0,0002	513,87	0,0724	-0,0006
499,17	0,0316	0,0002	518,79	0,0944	-0,0015
504,07	0,0419	0,0001	523,72	0,1225	-0,0027
Δm = 3,01 mg		Δt = 18299 s		ΔF = 7001 Hz	
Experiência 4					
494,90	0,0245	0,0001	513,83	0,0745	0,0017
504,07	0,0426	0,0008	513,86	0,0750	0,0020
504,11	0,0432	0,0013	523,67	0,1271	0,0022
Δm = 3,58 mg		Δt = 20429 s		ΔF = 9204 Hz	
Isotérmica					
504,08	0,0431	0,0013			
Δm = 3,95 mg		Δt = 24675 s			
Valores Médios					
489,58	0,0176	-0,0001	509,34	0,0562	0,0003
494,67	0,0239	-0,0001	514,07	0,0741	0,0000
499,42	0,0318	0,0003	519,06	0,0972	-0,0001
504,27	0,0426	-0,0004	523,90	0,1264	0,0000

$\Delta p = p - p_{cal}$, sendo que p_{cal} é calculado pelo ajuste da série de valores médios à equação de Clausius-Clapeyron. Δt , tempo de efusão; Δm , massa efundida; ΔF , variação da frequência de ressonância do cristal; $Q = 2477$ Hz/mg, sendo que este valor foi determinado pela média dos valores experimentais de Q obtidos para cada uma das experiências.

Tabela 4.12. Parâmetros de linearização relativos ao ajuste dos valores experimentais de pressão de vapor para o líquido iônico [¹C₄²C₁³C₁im][OTf] à equação de Clausius-Clapeyron.

	<i>a</i>	<i>b</i> /K	<i>r</i> ²	<i>⟨T⟩</i> /K	<i>p</i> (<i>⟨T⟩</i>)/Pa
Experiência 1	-14929 ± 73	26,44 ± 0,14	0,9997	509,36	0,057
Experiência 2	-15094 ± 97	26,75 ± 0,19	0,9998	514,41	0,075
Experiência 3	-14546 ± 43	25,68 ± 0,09	0,99995	506,65	0,048
Experiência 4	-14815 ± 98	26,23 ± 0,19	0,9998	509,70	1,012
Valores Médios	-14286 ± 33	24,81 ± 0,06	0,99996	510,05	0,050

⟨T⟩, é a temperatura média de experiência, calculada pela média entre os valores máximo e mínimo de temperatura. *p*(*⟨T⟩*)/Pa, pressão à temperatura média, calculada através do ajuste dos valores experimentais à equação de Clausius-Clapeyron. As incertezas associadas aos parâmetros de linearização são o desvio padrão da média, calculado pelo desvio padrão do ajuste linear $\ln(p/\text{Pa}) = f(K/T)$.

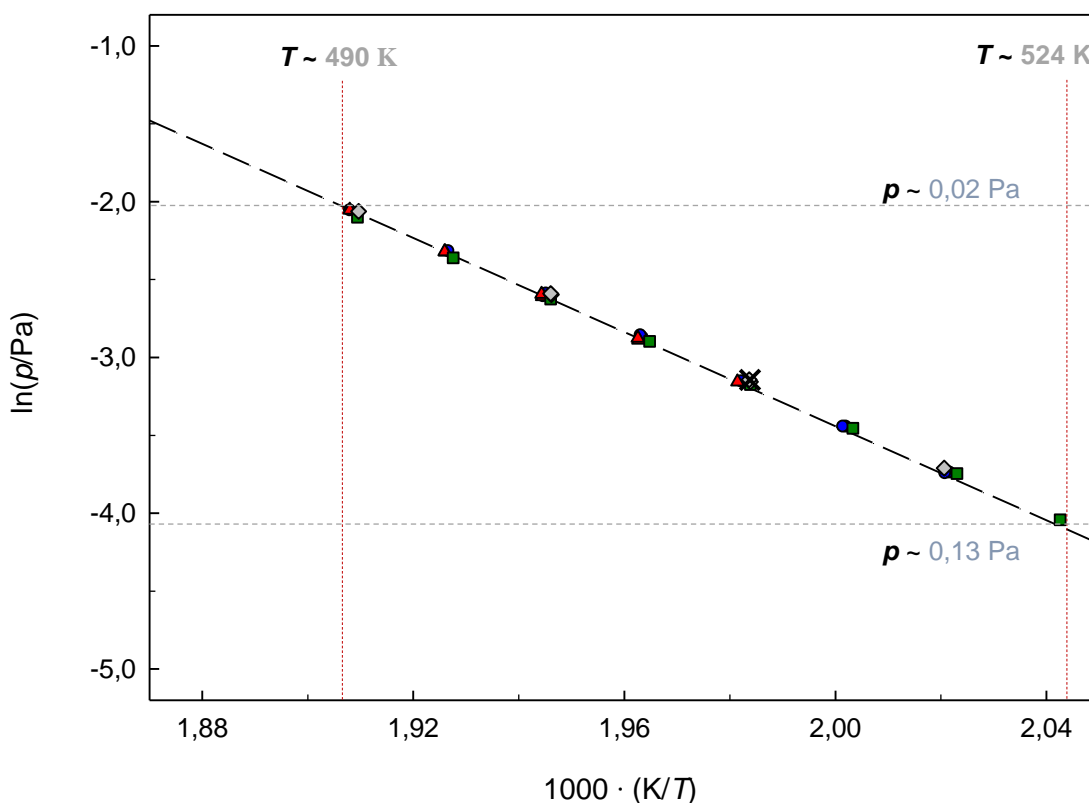


Figure 4.19. Representação gráfica de $\ln(p/\text{Pa}) = f[1000(K/T)]$ para [¹C₄²C₁³C₁im][OTf]. Experiência 1 ● ; experiência 2 ▲ ; experiência 3 ■ ; experiência 4 ◆ ; modo isotérmico × ; resultados médios — — — .

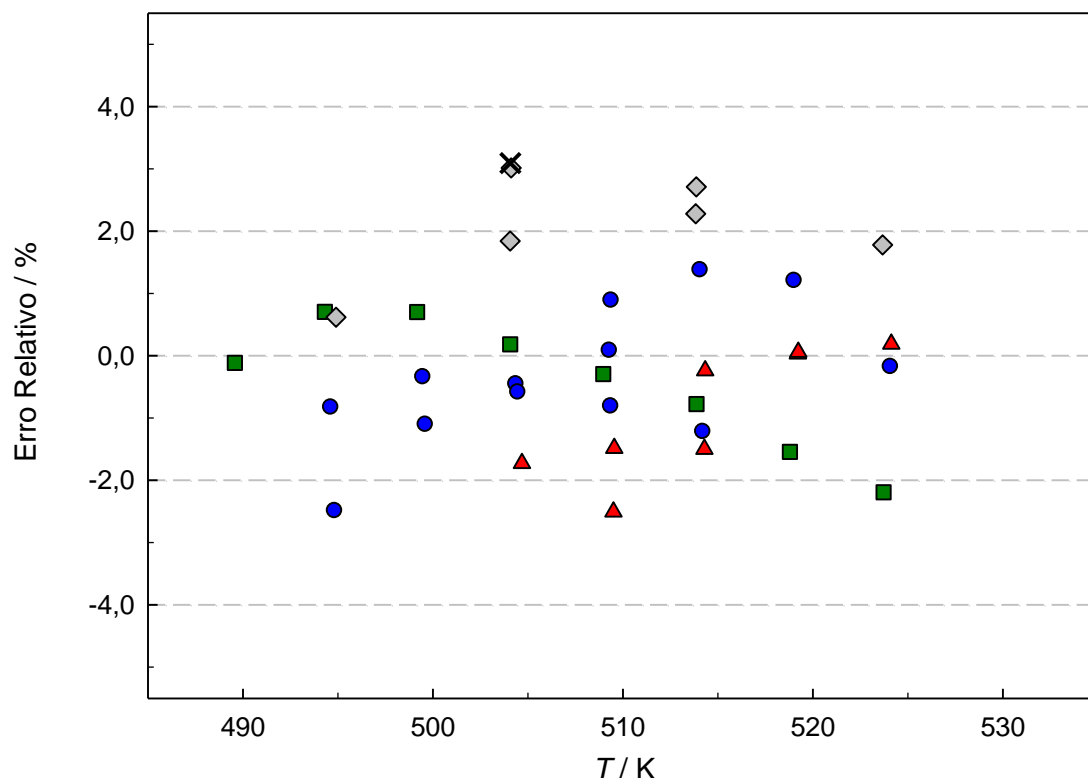


Figure 4.20. Representação gráfica da análise de resíduos dos valores experimentais de pressão de vapor em função da temperatura, obtidos pelo sistema de KEQCM para $[{}^1\text{C}_4{}^2\text{C}_1{}^3\text{C}_1\text{im}][\text{OTf}]$. Experiência 1 ●; experiência 2 ▲; experiência 3 ■; experiência 4 ◆; Isotérmica ×.

Atendendo à análise de resíduos dos valores experimentais de pressão de vapor para $[\text{C}_4\text{C}_1\text{C}_1\text{im}][\text{OTf}]$, é possível observar que os resultados experimentais considerados apresentam o erro inferior a $\pm 3\%$ relativamente ao ajuste dos valores médios à equação de Clausius–Clapeyron, o que demonstra a precisão dos resultados experimentais obtidos.

4.5.2. Propriedades Termodinâmicas de Vaporização

As propriedades termodinâmicas de vaporização (entalpia, entropia e energia de Gibbs) dos líquidos iónicos estudados foram derivados a partir dos valores experimentais de pressão de vapor em função da temperatura e o seu ajuste à equação de Clausius–Clapeyron. Na tabela 4.13, são apresentados os valores de entalpia, entropia e energia de Gibbs molares padrão ($p^\circ = 10^5$ Pa), à temperatura média de experiência, à temperatura de referência de 298,15 K e à temperatura de 460 K. Devido à escassez de informação relativa, à diferença de capacidades caloríficas entre o estado gasoso e o estado líquido, $\Delta_1^g C_{p,m}^o$, para líquidos iónicos, é frequente utilizar $\Delta_1^g C_{p,m}^o = -100 \pm 10 \text{ J} \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ para a correção de temperatura dos valores de entalpia e entropia de vaporização^{17,18}. Neste sentido, a correção das propriedades

termodinâmicas para a temperatura de 460 K é vantajosa porque minimiza a contribuição do valor de $\Delta_1^g C_{p,m}^o$.

Tabela 4.13. Entalpias, entropias e energias de Gibbs de vaporização molares padrão ($p^o = 10^5$ Pa) para a temperatura experimental e as temperaturas de referências de 298,15 e 460 K para os líquidos iônicos [$^1C_2^2C_1^3C_1im$][OTf] e [$^1C_4^2C_1^3C_1im$][OTf].

$\frac{T}{K}$	$\frac{\Delta_1^g H_m^o}{kJ \cdot mol^{-1}}$	$\frac{\Delta_1^g S_m^o}{J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}}$	$\frac{\Delta_1^g G_m^o}{kJ \cdot mol^{-1}}$
[$^1C_2^2C_1^3C_1im$][OTf]			
510,05 ^a	118,8 ± 0,3	111,4 ± 0,6	61,5 ± 0,4
460,00	123,8 ± 0,6	121,7 ± 1,2	90,8 ± 2,6
298,15	140,0 ± 2,1	165,1 ± 5,4	67,8 ± 0,8
[$^1C_4^2C_1^3C_1im$][OTf]			
506,74 ^a	122,6 ± 0,3	121,1 ± 0,6	61,2 ± 0,4
460,00	127,3 ± 0,6	130,8 ± 1,1	91,6 ± 2,6
298,15	143,5 ± 2,1	174,1 ± 5,3	67,1 ± 0,8

a) temperatura média experimental. As correções dos valores das propriedades termodinâmicas de sublimação foram efetuadas utilizando $\Delta_{cr}^g C_{p,m}^o = -100 \pm 10 J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$. As incertezas associadas foram calculadas pela aplicação da propagação de incerteza às correções de pressão e temperatura. As incertezas associadas a $\Delta_{cr}^g G_m^o$ foram derivadas a partir da incerteza da pressão através da combinação dos erros estimados para os termos entálpico e entrópico.

De modo a compreender o efeito da metilação a posição 2 do anel de imidazólio a volatilidade, energia coesiva e organização molecular destes líquidos iônicos as propriedades termodinâmicas apresentadas na tabela anterior são comparadas com os valores obtidos para os seu análogos não metilados, [C_2C_1im][OTf] e [C_4C_1im][OTf].

Na figura 4.21, é apresentada a representação gráfica de $\ln(p/Pa) = f(K/T)$ dos valores experimentais médios de [$^1C_2^2C_1^3C_1im$][OTf] e [$^1C_4^2C_1^3C_1im$][OTf] obtidos neste trabalho e dos valores correspondentes aos LIs [C_2C_1im][OTf] e [C_4C_1im][OTf]. Tal como já foi mostrado nos capítulos anteriores a energia de Gibbs de vaporização de um composto é relacionada com a sua pressão de vapor. Na figura 4.22 a volatilidade destes compostos é comparada com os resultados das séries [C_nC_1im][NTf₂] e [$^1C_n^2C_1^3C_1im$][NTf₂] apresentados na literatura ¹⁹.

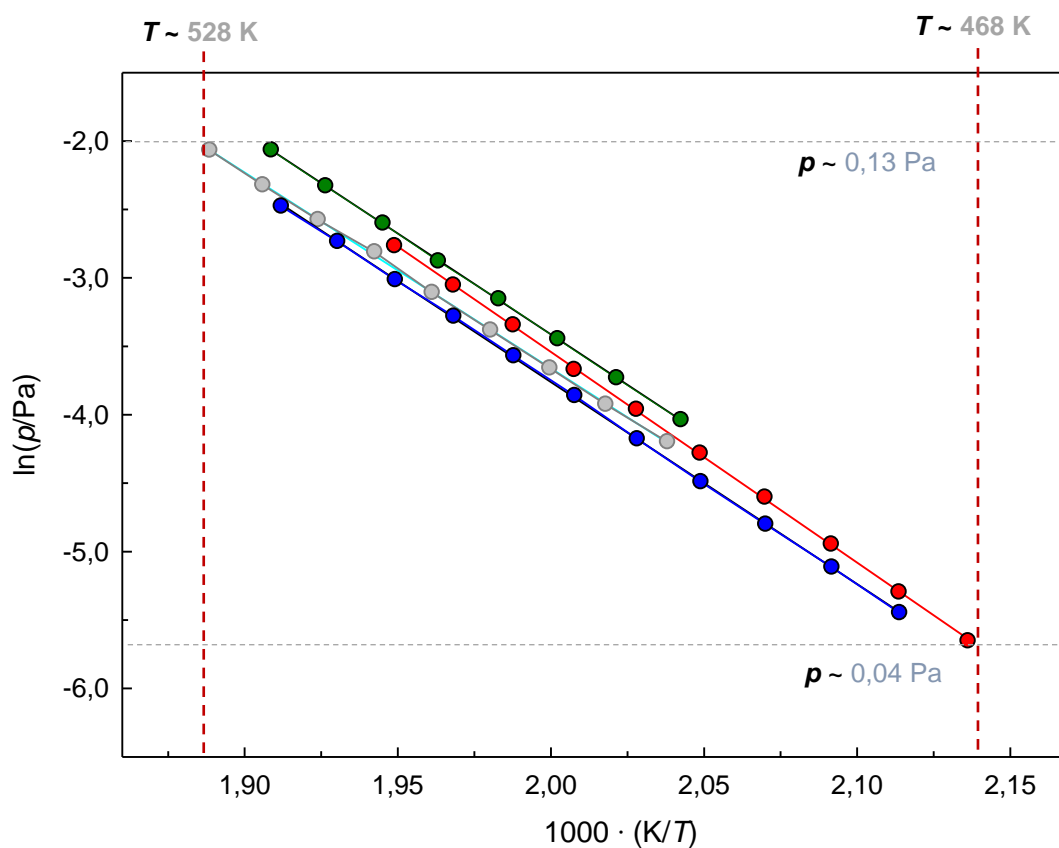


Figura 4.21. Representação gráfica para $\ln(p/\text{Pa}) = f(K/T)$ de $[\text{C}_2^2\text{C}_1^3\text{C}_1\text{im}][\text{OTf}]$ ● ; $[\text{C}_4^2\text{C}_1^3\text{C}_1\text{im}][\text{OTf}]$ ● ; $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{OTf}]$ ● ; $[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}][\text{OTf}]$ ● .

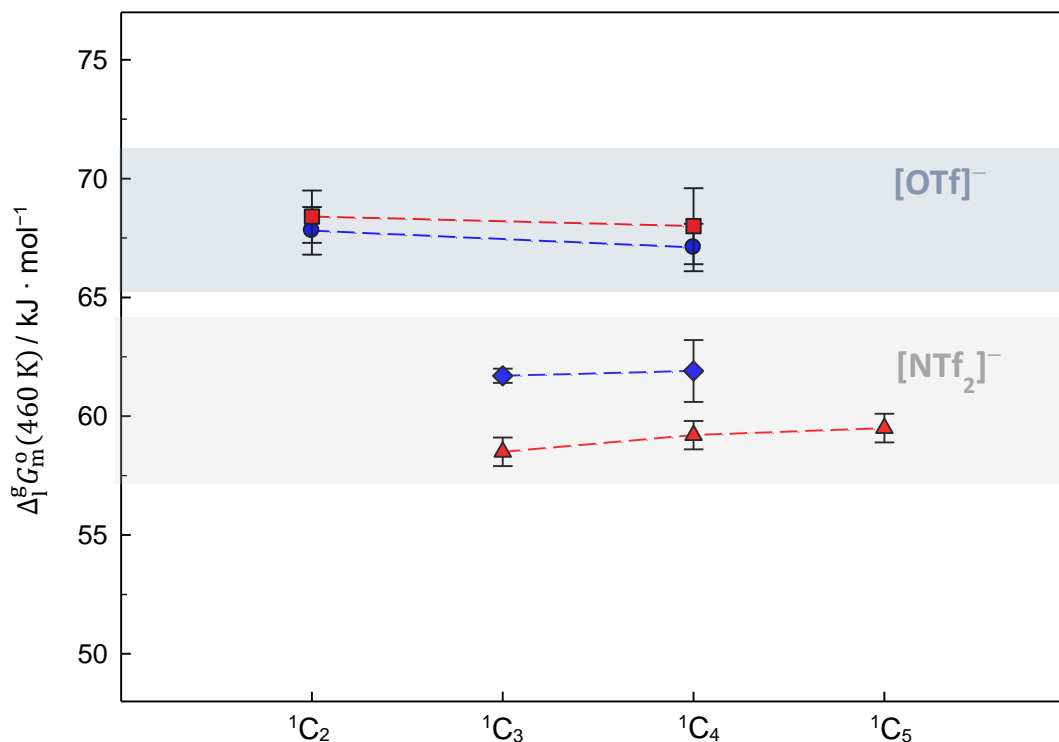


Figura 4.22. Energia de Gibbs de vaporização molar padrão a 460 K, $\Delta_1^{\text{G}}G_{\text{m}}^{\text{o}}$ em função do número de átomos de carbono da cadeia alquílica do cátion na posição 1 do anel de imidazólio, 1C_n . $[\text{C}_n^2\text{C}_1^3\text{C}_1\text{im}][\text{OTf}]$ ● ; $[\text{C}_n\text{C}_1\text{im}][\text{OTf}]$ ■ ; $[\text{C}_n^2\text{C}_1^3\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2]$ ◆ ; $[\text{C}_n\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2]$ ▲ .

As figuras 4.21 e 4.22 evidenciam que os líquidos iónicos com o anião $[\text{OTf}]^-$ são menos voláteis que os líquidos iónicos baseados em $[\text{NTf}_2]^-$. Adicionalmente, é observado que o aumento da cadeia alquílica (posição 1 do anel) de C_2 para C_4 não afeta significativamente a volatilidade dos líquidos iónicos. Quanto ao efeito da metilação na volatilidade destes LIs, é possível concluir que enquanto que para os líquidos iónicos com anião de bistriflimida foi demonstrado que a metilação apresenta um impacto significativo nas energias de Gibbs de vaporização, manifestando-se numa diminuição da volatilidade destes compostos, tal efeito não foi encontrado para os LIs com anião de triflato. Sendo que os resultados experimentais indicam que não existe uma diferença significativa entre as energias de Gibbs de vaporização dos compostos metilados (representados a azul) e protonados (representados a vermelho). A figura 4.22 evidencia também uma inversão no efeito da metilação na volatilidade com a alteração do anião, sendo que enquanto para LIs baseados em $[\text{NTf}_2]^-$ a metilação resulta numa diminuição da volatilidade, o efeito da metilação parece aumentar a volatilidade em líquidos iónicos com $[\text{OTf}]^-$. Tal observação, sugere que a natureza do anião influencia o impacto do efeito da metilação na posição C2 do anel de imidazólio. É ainda visível que as séries com diferentes aniões apresentam um incremento por grupo metileno “ $-\text{CH}_2-$ ” diferente.

De modo a racionalizar o efeito da metilação a posição C2 do anel de imidazólio na volatilidade de líquidos iónicos é necessário individualizar as contribuições entálpica e entrópicas para a energia de Gibbs de vaporização. As comparações gráficas das entalpias e entropias de vaporização entre os líquidos iónicos baseados em $[\text{OTf}]^-$ metilados (este trabalho), não metilados e os líquidos iónicos baseados em $[\text{NTf}_2]^-$ (literatura ¹⁹) são apresentadas as figuras 4.23 e 4.24, respetivamente.

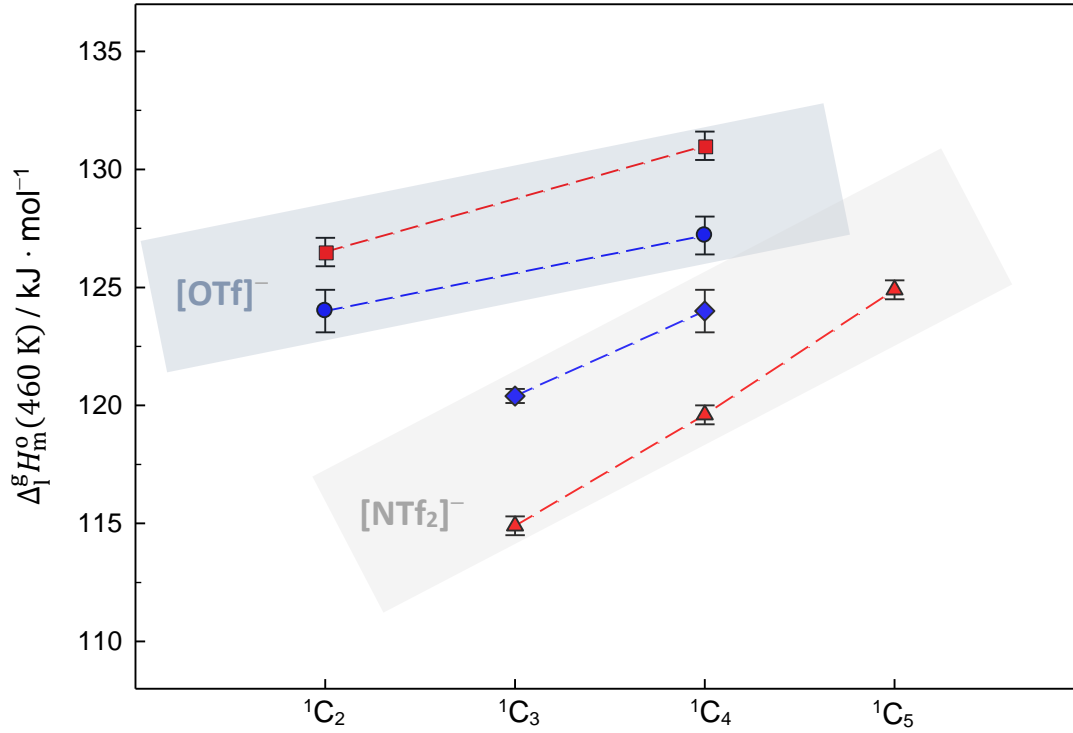


Figura 4.23. Entalpia de vaporização molar padrão a 460 K, $\Delta_l^g H_m^o$ em função do número de átomos de carbono da cadeia alquílica do catião na posição 1 do anel de imidazólio, 1C_n . [${}^1C_n{}^2C_1{}^3C_1$ im][OTf] ● ; [C_nC₁im][OTf] ■ ; [${}^1C_n{}^2C_1{}^3C_1$ im][NTf₂] ◆ ; [C_nC₁im][NTf₂] ▲¹⁹.

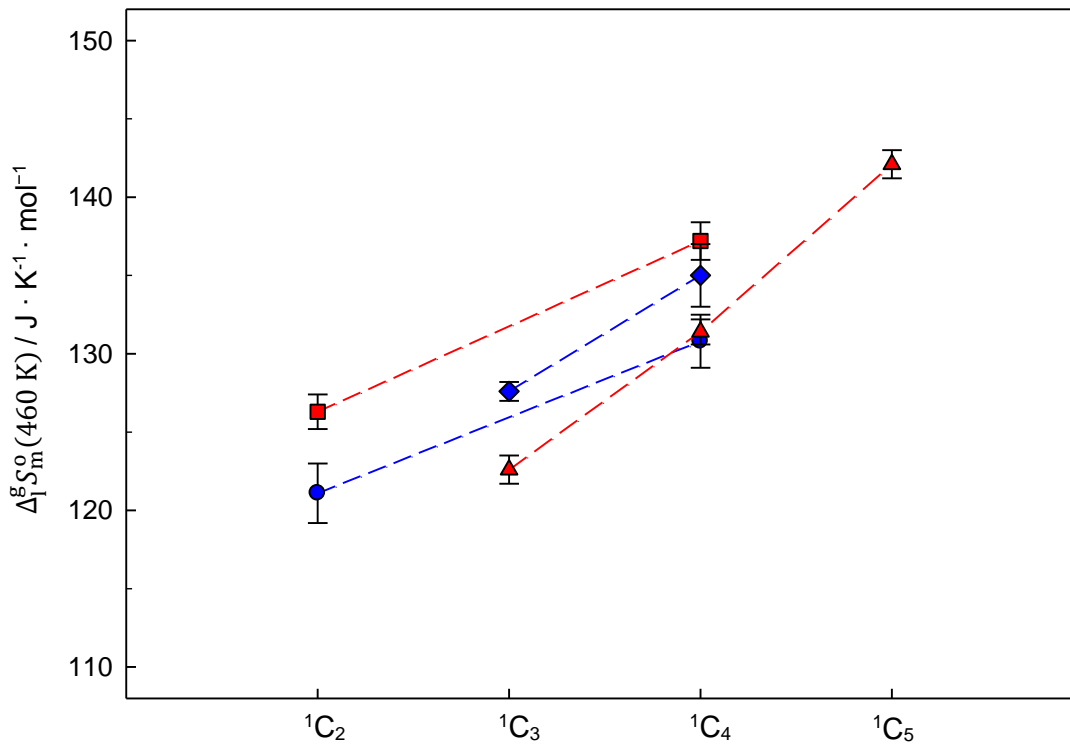


Figura 4.24. Entropia de vaporização molar padrão a 460 K, $\Delta_l^g S_m^o$ em função do número de átomos de carbono da cadeia alquílica do catião na posição 1 do anel de imidazólio, 1C_n . [${}^1C_n{}^2C_1{}^3C_1$ im][OTf] ● ; [C_nC₁im][OTf] ■ ; [${}^1C_n{}^2C_1{}^3C_1$ im][NTf₂] ◆ ; [C_nC₁im][NTf₂] ▲¹⁹.

A interpretação das figuras 4.23 e 4.24, evidencia que a menor volatilidade dos líquidos iónicos baseados o anião $[\text{OTf}]^-$ é governada pelas suas maiores entalpias de vaporização em comparação com os seus análogos baseados em $[\text{NTf}_2]^-$. Estes resultados sugerem que os LIs de trifluorometanosulfonato apresentam uma energia coesiva da fase líquida superior relativamente aos compostos de bis(trifluorometanosulfonil)imida, sendo isto relacionado com as menores dimensões e menor grau de deslocalização de carga do anião $[\text{OTf}]^-$. Adicionalmente as representações gráficas apresentadas, demonstram que a metilação na posição C2 do anel de imidazólio resulta numa diminuição da entalpia e entropia de vaporização. Isto indica que a semelhança entre as volatilidades das séries $[\text{}^1\text{C}_n\text{}^2\text{C}_1\text{}^3\text{C}_1\text{im}][\text{OTf}]$ e $[\text{C}_n\text{C}_1\text{im}][\text{OTf}]$ é resultante de um efeito de compensação entre o termos entálpico e entrópico.

A inversão do efeito de metilação com a alteração do anião referido anteriormente, é novamente observado para as entalpias e entropias de vaporização. Sendo observado que a metilação da posição C2 do anel de imidazólio resulta numa diminuição da entalpia de vaporização. Uma possível hipótese para a explicação destes resultados está relacionada com a existência de uma interação coesiva mais forte via ligação de hidrogénio entre o hidrogénio ácido na posição C2 do catião e o anião $[\text{OTf}]^-$. As ligações de hidrogénio entre o hidrogénio ácido do anel de imidazólio e grupos aceitadores de carga dos aniões, são interações frequentemente já reportadas na literatura ²⁰. Sendo já bem estabelecido que a posição C2 é o local de interação principal devido ao carácter mais ácido deste átomo de hidrogénio ²¹. Neste caso em particular, as possíveis ligações de hidrogénio são caracterizadas por interações entre o grupo sulfonato ($-\text{SO}_3^-$) do anião $[\text{OTf}]^-$ e o hidrogénio ácido ligado ao carbono C2. Deste modo a substituição deste átomo de hidrogénio por um grupo de metilo na posição C2 conduz a eliminação desta interação (figura 4.25). Dado que é expectado que a presença de ligações de hidrogénio aumento e potencial de interação da fase líquida, tornando o líquido mais coeso, a eliminação destas interações explica a diminuição da entalpia de vaporização com a metilação na posição C2 do anel de imidazólio. Adicionalmente, os resultados de entalpia de vaporização para os LIs baseados em $[\text{NTf}_2]^-$ suportam a hipótese apresentada. As maiores entalpias dos metilados em relação seus análogos protonados, sugere a ausência de ligações de hidrogénio nestes sistema, o que está de acordo com a natureza do anião, sendo que comparativamente, $[\text{NTf}_2]^-$ é uma base mais fraca do que $[\text{OTf}]^-$, apresentando desta forma uma menor capacidade para formar ligações de hidrogénio com o catião.

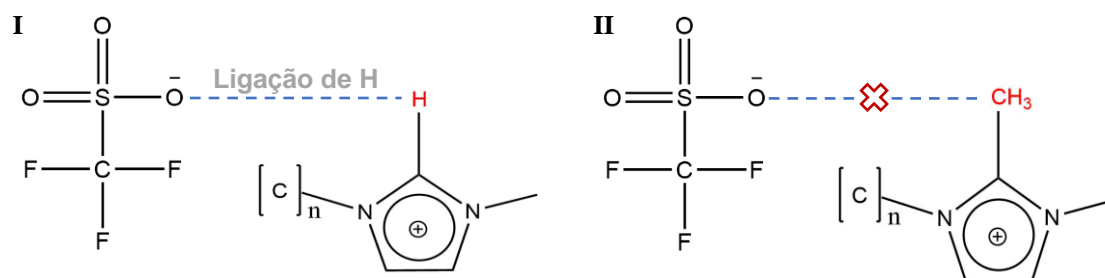


Figura 4.25. Representação esquemática da ligação de hidrogénio entre os catiões e aniões de líquidos iónicos de trifluorometanosulfonato, [OTf]⁻.

A representação gráfica das entropias de vaporização (figura 4.24) evidencia novamente a inversão do efeito de metilação com a alteração do anião. Sendo que para os LIs com [OTf]⁻ a metilação resulta numa diminuição da entropia de vaporização, enquanto que para os líquidos iónicos baseados em [NTf₂]⁻ o contrário é observado. Estes resultados seguem a mesma tendência dos resultados de $\Delta_1^g H_m^0$ e estão de acordo com a hipótese do efeito de ligações de Hidrogénio. Admitindo que a entropia absoluta da fase gasosa aumenta linearmente com a introdução de um grupo metilo ²², uma diminuição de $\Delta_1^g S_m^0$ sugere o aumento da entropia absoluta da fase líquida comparativamente ao análogo não metilado. Esta variação poderá ser uma consequência do impedimento das interações de hidrogénio entre o catião e o anião, dado que a diminuição do potencial de interação conduz a uma diminuição da energia coesiva da fase líquida, o que consequentemente é associado a um aumento do grau de desordem do líquido, explicando assim o aumento de entropia absoluta desta fase descrito pelos resultados experimentais.

Apesar das séries com aniões diferentes apresentarem incrementos por grupo de “-CH₂-” distintos, possivelmente devido a diferenças da natureza, dimensão e geometria entre os iões, a figura 4.24 evidencia um comportamento regular da variação das entropias de vaporização, sendo que o perfil destas propriedades termodinâmicas com o aumento da cadeia alquílica é semelhante entre os LIs metilado e protonados constituídos pelo mesmo anião. Isto sugere que a anomalia observada para a entropia de fusão de [¹C₂²C₁³C₁im][OTf] é de facto consequência de um aumento de entropia da fase sólida associado à inserção de um grupo “-CH₃” na posição C2 do anel de imidazólio.

De modo a facilitar a compreensão do efeito da metilação na posição C2 do anel de imidazólio nas propriedades termodinâmicas de vaporização e com o objetivo de

resumir os resultados obtidos, a análise diferencial de entalpias e entropias de vaporização entre os líquidos iônicos protonados e metilados encontra-se esquematicamente representada na figura 4.26. Adicionalmente, são também apresentadas as variações de entalpia e entropia correspondentes ao aumento da cadeia alquílica do catião e à alteração de anião.

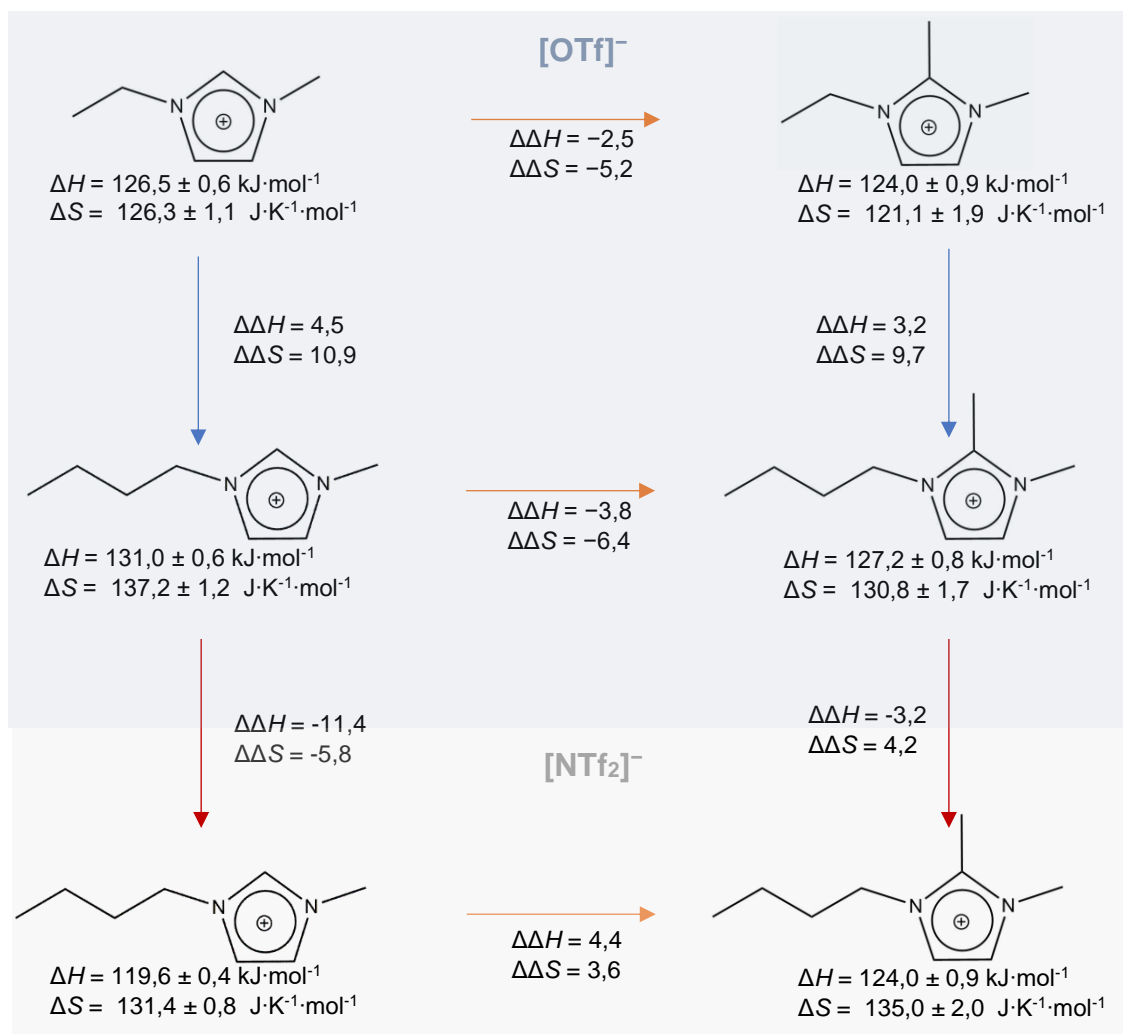


Figura 4.26. Diagrama esquemático de comparação dos incrementos das entalpias e entropias de vaporização, $\Delta\Delta H$ ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) e $\Delta\Delta S$ ($\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$) entre líquidos iônicos metilados e protonados. . Representação gráfica: Metilação → , aumento da cadeia alquílica ↓ , alteração de anião ↓.

A esquematização dos incrementos de entalpia associados às alterações estruturais representadas facilita a interpretação da contribuição das ligações de hidrogénio entre catião e anião dos LIs de [OTf]⁻ protonados. Atendendo a que neste trabalho a comparação entre LIs protonados e metilados é feita com base na substituição de um átomo de hidrogénio por um grupo metilo, é necessário ter em conta a contribuição da massa molecular para a entalpia. Com base, na diferença de entalpia

de vaporização entre $[C_2C_1im][OTf]$ e $[C_4C_1im][OTf]$ é possível estimar a contribuição associada à introdução de um grupo metileno “-CH₂” (figura 4.27).

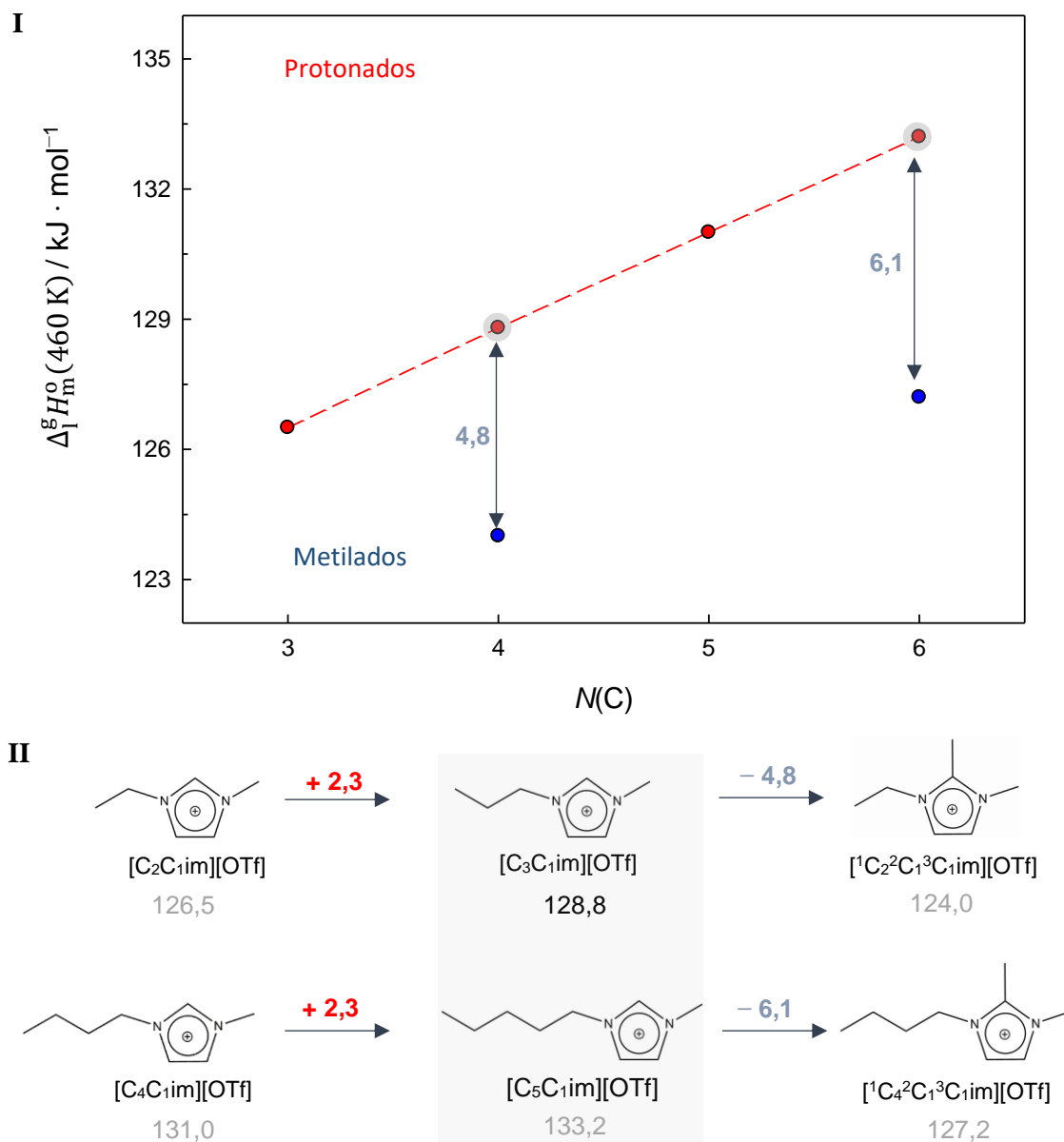


Figura 4.27. Esquema de previsão da contribuição de ligações de hidrogénio entre o anião e cation do líquido iónico para a entalpia de vaporização. I) Representação gráfica da entalpia de vaporização molar padrão, $\Delta_1^{\circ}H_m^0$ (460 K) em função do número total de carbonos de cadeia alquílica do cation, $N(C)$; $[^1C_n^2C_1^3C_1im][OTf]$ ● ; $[C_nC_1im][OTf]$ “n” = (2 e 4) ● ; Valores estimados para $[C_nC_1im][OTf]$ “n” = (3 e 5) ● ; II) Representação esquemática. Os valores dos LIs evidenciados a cinzento são estimados com base o incremento por (-CH₂) Todas as quantidades apresentadas encontram-se em kJ·mol⁻¹.

4.6. Racionalização da Natureza do Efeito da Metilação na Posição C2 do Anel de Imidazólio

A combinação dos resultados de fusão e vaporização possibilita uma compreensão mais completa do efeito da metilação na posição C2 do anel de imidazólio no comportamento físico dos líquidos iônicos baseados em $[\text{OTf}]^-$. Na figura 4.28 são apresentadas as entalpias e entropias absolutas de cada fase a 298,15 K, tomando a fase gasosa como referência, para os LIs metilados e protonados. Para construir esta representação considerou-se o estado gasoso como referência, tendo-se assumido que os possíveis efeitos de diferenciação entre os líquidos iônicos considerados, não são exclusivos à fase gasosa, sendo esperado que estas contribuições sejam refletidas em todos os estados. A análise comparativa das entalpias e entropias absolutas estimadas, descreve de modo geral um comportamento regular à exceção da entropia prevista para a fase sólida de $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{OTf}]$. O desvio positivo deste valor em relação aos apresentados para os restantes líquidos iônicos, está em concordância com os resultados de fusão onde foi apresentado um baixo valor de entropia de fusão para este líquido iônico. Estes resultados sugerem que a metilação de $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{OTf}]$ leva efetivamente a uma desorganização da fase sólida.

A entropia de uma fase condensada é usualmente associada a fatores posicionais relativos ao número de estados conformacionais possíveis, fatores simétricos e rotacionais. A entropia associada ao posicionamento relativo dos íons, é calculada por $S = R \ln \Omega$, onde Ω é o número de microestados configuracionais. No entanto, é improvável que este fator justifique a variação de entropia observada. Um incremento da entropia da fase sólida pode também ser consequência de um aumento da liberdade rotacional de grupos presentes no sistema. Neste caso em particular o aumento da entropia da fase sólida de $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{OTf}]$ pode ser o resultado de um incremento da capacidade de rotação do grupo sulfonato (SO_3^-) do anião. A capacidade de rotação é relacionada com a organização da malha cristalina, sendo que empacotamentos mais coesos limitam a capacidade de rotação dos grupos. A diferenciação entre as entropias de fase sólida de $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{OTf}]$ (anomalia) e $[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}][\text{OTf}]$ (comportamento regular) pode ser explicada com base nestes conceitos, dado que é plausível que a introdução de uma cadeia alquílica mais longa limite o movimento rotacional do grupo “ SO_3^- ”. Por outro lado, é também plausível considerar que a introdução de um grupo metilo na posição C2 conduza a um desequilíbrio da estrutura cristalina associado à desproporção entre os volumes do

catião e do anião. Esta perturbação pode levar à criação de espaços adicionais na estrutura cristalina que permitem a rotação do grupo sulfonato

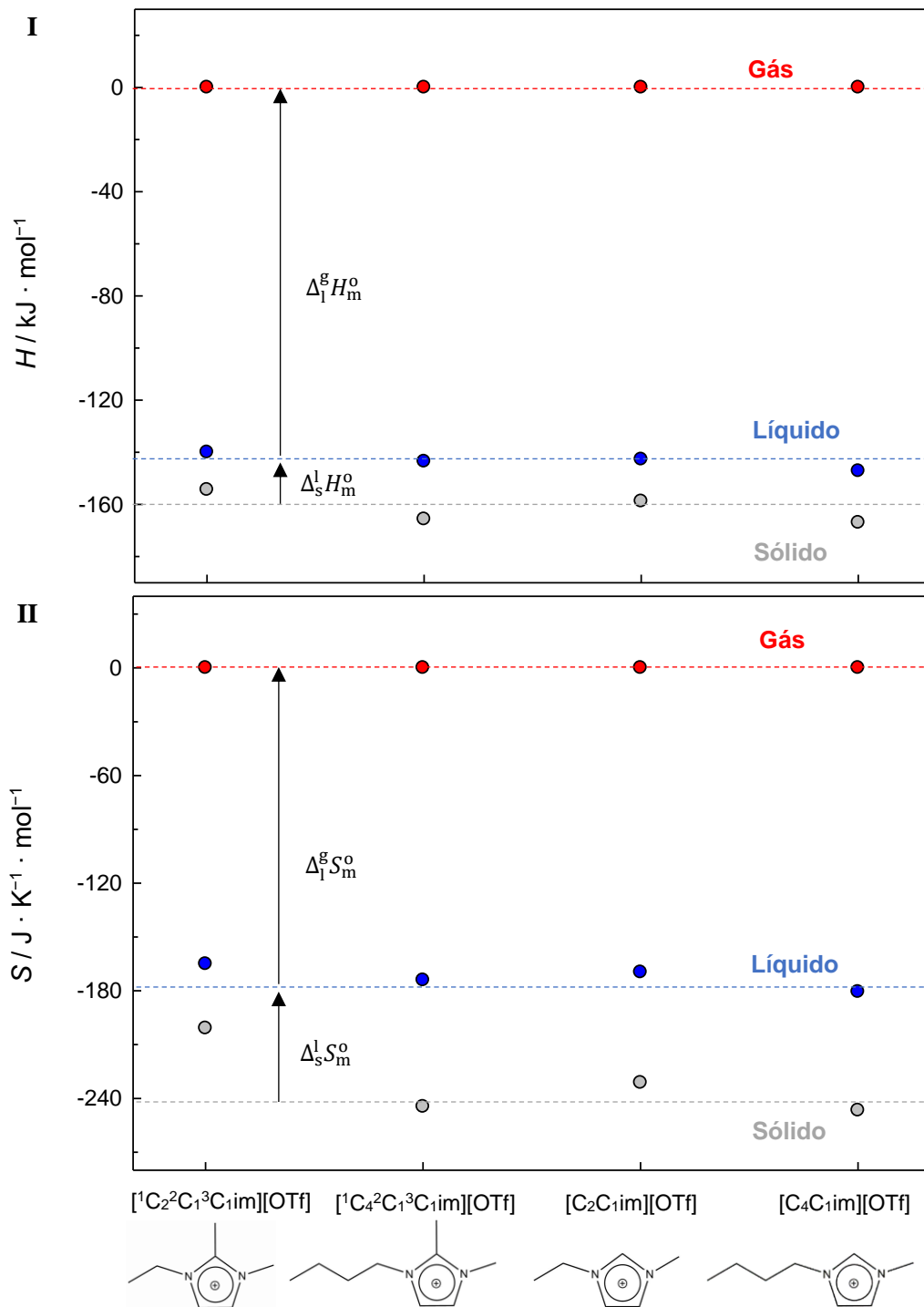


Figura 4.28. Comparação esquemática dos valores de entalpias (I) e entropias (II) absolutas para os líquidos iônicos de trifluorometanosulfonato, [OTf]⁻, tomando como valor referencial as entropias absolutas do gás. Sólido ●, líquido ●, gás ●.

Por outro lado, os resultados de vaporização sugerem a formação de ligações de hidrogénio envolvendo o hidrogénio ácido da posição C2 do anel de imidazólio. Este efeito não foi observado no estudo de líquidos iónicos baseados em $[\text{NTf}_2]^-$ ¹⁹, onde com base em resultados de vaporização e métodos computacionais, foi proposto que o hidrogénio C2 não está envolvido em ligações de hidrogénio com o anião, pelo que o efeito da metilação em C2 foi caracterizado como sendo um efeito predominantemente entrópico, descrito pela diminuição da entropia do par iónico. Estudos computacionais com LIs baseados Cl^- ²³ e I^- ²⁴, apresentaram resultados semelhantes, sendo este efeito caracterizado por um impedimento do movimento de rotação do anião à volta do catião, resultante da substituição de um átomo de hidrogénio por um grupo mais volumoso “ $-\text{CH}_3$ ”.

Com base nos resultados experimentais é possível concluir que este trabalho evidencia que a natureza do efeito da metilação na posição C2 do anel de imidazólio de líquidos iónicos baseados em $[\text{OTf}]^-$ é caracterizada por efeitos entrópicos e entálpicos. Apesar de ser aparente o maior impacto dos efeitos entrópicos a contribuição dos efeitos entálpicos (nomeadamente a presença de ligações de hidrogénio) é considerável. As observações apresentadas até agora sugerem que o impacto do anião na natureza do efeito da metilação da posição C2 do anel de imidazólio do catião é significativo, sendo que as interações entre o anião e catião e a razão das suas dimensões são fatores fundamentais para a compreensão deste efeito, o que dificulta a generalização deste efeito para líquidos iónicos com diferentes composições. Os resultados obtidos neste trabalho sugerem que a interação entre o anião e o catião por ligações de hidrogénio é dependente da basicidade do anião.

Referências Bibliográficas

1. Bonhôte, P.; Dias, A.-P.; Papageorgiou, N.; Kalyanasundaram, K.; Grätzel, M., Hydrophobic, Highly Conductive Ambient-Temperature Molten Salts. *Inorganic Chemistry* **1996**, *35* (5), 1168-1178.
2. Salgado, J.; Teixeira, T.; Parajo, J. J.; Fernandez, J.; Troncoso, J., Isobaric heat capacity of nanostructured liquids with potential use as lubricants. *J. Chem. Thermodyn.* **2018**, *123*, 107-116.
3. Fredlake, C. P.; Crosthwaite, J. M.; Hert, D. G.; Aki, S. N. V. K.; Brennecke, J. F., Thermophysical Properties of Imidazolium-Based Ionic Liquids. *Journal of Chemical & Engineering Data* **2004**, *49* (4), 954-964.
4. Kabo, G. J.; Blokhin, A. V.; Paulechka, Y. U.; Kabo, A. G.; Shymanovich, M. P.; Magee, J. W., Thermodynamic Properties of 1-Butyl-3-methylimidazolium Hexafluorophosphate in the Condensed State. *Journal of Chemical & Engineering Data* **2004**, *49* (3), 453-461.
5. Noack, K.; Schulz, P. S.; Paape, N.; Kiefer, J.; Wasserscheid, P.; Leipertz, A., The role of the C2 position in interionic interactions of imidazolium based ionic liquids: a vibrational and NMR spectroscopic study. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2010**, *12* (42), 14153-14161.
6. Endo, T.; Kato, T.; Nishikawa, K., Effects of Methylation at the 2 Position of the Cation Ring on Phase Behaviors and Conformational Structures of Imidazolium-Based Ionic Liquids. *The Journal of Physical Chemistry B* **2010**, *114* (28), 9201-9208.
7. Zhang, Y.; Maginn, E. J., The effect of C2 substitution on melting point and liquid phase dynamics of imidazolium based-ionic liquids: insights from molecular dynamics simulations. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2012**, *14* (35), 12157-12164.
8. Chickos, J. S., A protocol for correcting experimental fusion enthalpies to 298.15K and its application in indirect measurements of sublimation enthalpy at 298.15K. *Thermochimica Acta* **1998**, *313* (1), 19-26.
9. Crosthwaite, J. M.; Muldoon, M. J.; Dixon, J. K.; Anderson, J. L.; Brennecke, J. F., Phase transition and decomposition temperatures, heat capacities and viscosities of pyridinium ionic liquids. *The Journal of Chemical Thermodynamics* **2005**, *37* (6), 559-568.

10. Huddleston, J. G.; Visser, A. E.; Reichert, W. M.; Willauer, H. D.; Broker, G. A.; Rogers, R. D., Characterization and comparison of hydrophilic and hydrophobic room temperature ionic liquids incorporating the imidazolium cation. *Green Chemistry* **2001**, 3 (4), 156-164.
11. Ngo, H. L.; LeCompte, K.; Hargens, L.; McEwen, A. B., Thermal properties of imidazolium ionic liquids. *Thermochimica Acta* **2000**, 357-358, 97-102.
12. Naef, R., Calculation of the Isobaric Heat Capacities of the Liquid and Solid Phase of Organic Compounds at and around 298.15 K Based on Their “True” Molecular Volume. *Molecules* **2019**, 24, 1626.
13. Paulechka, Y. U., Heat Capacity of Room-Temperature Ionic Liquids: A Critical Review. *Journal of Physical and Chemical Reference Data* **2010**, 39 (3), 033108.
14. Sattari, M.; Gharagheizi, F.; Ilani-Kashkouli, P.; Mohammadi, A. H.; Ramjugernath, D., Development of a group contribution method for the estimation of heat capacities of ionic liquids. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **2014**, 115 (2), 1863-1882.
15. Rocha, M. A. A.; Bastos, M.; Coutinho, J. A. P.; Santos, L. M. N. B. F., Heat capacities at 298.15K of the extended [CnC1im][Ntf2] ionic liquid series. *The Journal of Chemical Thermodynamics* **2012**, 53, 140-143.
16. Serra, P. B. P.; Ribeiro, F. M. S.; Rocha, M. A. A.; Fulem, M.; Růžicka, K.; Coutinho, J. A. P.; Santos, L. M. N. B. F., Solid-liquid equilibrium and heat capacity trend in the alkylimidazolium PF6 series. *Journal of Molecular Liquids* **2017**, 248, 678-687.
17. M. S. S. Esperança, J.; Canongia Lopes, J. N.; Tariq, M.; Santos, L. M. N. B. F.; Magee, J. W.; Rebelo, L. P. N., Volatility of Aprotic Ionic Liquids — A Review. *Journal of Chemical & Engineering Data* **2010**, 55 (1), 3-12.
18. Rocha, M. A. A.; Santos, L. M. N. B. F., First volatility study of the 1-alkylpyridinium based ionic liquids by Knudsen effusion. *Chemical Physics Letters* **2013**, 585, 59-62.
19. Rodrigues, A. S. M. C.; Lima, C. F. R. A. C.; Coutinho, J. A. P.; Santos, L. M. N. B. F., Nature of the C2-methylation effect on the properties of imidazolium ionic liquids. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2017**, 19 (7), 5326-5332.
20. Hunt, P. A.; Ashworth, C. R.; Matthews, R. P., Hydrogen bonding in ionic liquids. *Chemical Society Reviews* **2015**, 44 (5), 1257-1288.
21. Hunt, P. A.; Kirchner, B.; Welton, T., Characterising the Electronic Structure of Ionic Liquids: An Examination of the 1-Butyl-3-Methylimidazolium Chloride Ion Pair. *Chemistry – A European Journal* **2006**, 12 (26), 6762-6775.

22. Paulechka, Y. U.; Kabo, G. J.; Emel'yanenko, V. N., Structure, Conformations, Vibrations, and Ideal-Gas Properties of 1-Alkyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide Ionic Pairs and Constituent Ions. *The Journal of Physical Chemistry B* **2008**, *112* (49), 15708-15717.
23. Hunt, P. A., Why Does a Reduction in Hydrogen Bonding Lead to an Increase in Viscosity for the 1-Butyl-2,3-dimethyl-imidazolium-Based Ionic Liquids? *The Journal of Physical Chemistry B* **2007**, *111* (18), 4844-4853.
24. Izgorodina, E. I.; Maganti, R.; Armel, V.; Dean, P. M.; Pringle, J. M.; Seddon, K. R.; MacFarlane, D. R., Understanding the Effect of the C2 Proton in Promoting Low Viscosities and High Conductivities in Imidazolium-Based Ionic Liquids: Part I. Weakly Coordinating Anions. *The Journal of Physical Chemistry B* **2011**, *115* (49), 14688-14697.

Capítulo 5 - Estudo de Misturas Binárias de Líquidos Iónicos

5.1. Contextualização

5.2. Estudo do Comportamento Térmico dos Líquidos Iónicos Puros

5.3. Mistura Binária A: $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2]$ + $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{OTf}]$

5.4. Mistura Binária B: $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{OTf}]$ + $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{FAP}]$

5.5. Mistura Binária C: $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{PF}_6]$ + $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{FAP}]$

5.6. Mistura Binária D: $[\text{C}_{12}\text{C}_1\text{im}][\text{PF}_6]$ + $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{FAP}]$

5.1. Contextualização

De forma a contribuir para compreensão do efeito de mistura nas propriedades dos LIs, nomeadamente, o impacto da alteração da natureza do sistema nas suas propriedades térmicas e comportamento fásico, neste trabalho foram preparados e estudados quatro sistemas de misturas de líquidos iónicos. Este estudo foi composto pela análise do comportamento térmico por calorimetria diferencial de varrimento “DSC” de amostras com diferentes composições de mistura binária e pela determinação de capacidades caloríficas, por calorimetria “Drop-Cp”, para misturas em composição equimolar de cada uma das misturas binárias.

Na figura 5.1, são apresentados os sistemas de mistura binárias de líquidos iónicos estudados, adicionalmente informações a cerca das misturas preparadas são apresentadas na tabela 5.1. Um dos objetivos deste estudo era compreender o impacto da alteração da natureza do anião nas propriedades estudadas. Assim sendo, os sistemas “A, B e C” foram preparados pela mistura de dois líquidos iónicos com catião comum e aniões distintos. Os LIs parentes foram escolhidos de modo a abranger um aniões de diferentes dimensões, simetria e natureza química. O sistema “D” foi preparado com o objetivo de avaliar o efeito do aumento da cadeia no comportamento fásico destes sistemas. Em contraste com os outros três sistemas, o sistema “D” foi preparado pela mistura de dois líquidos iónicos com diferentes catiões e aniões, sendo então referido como uma mistura binária recíproca ¹.

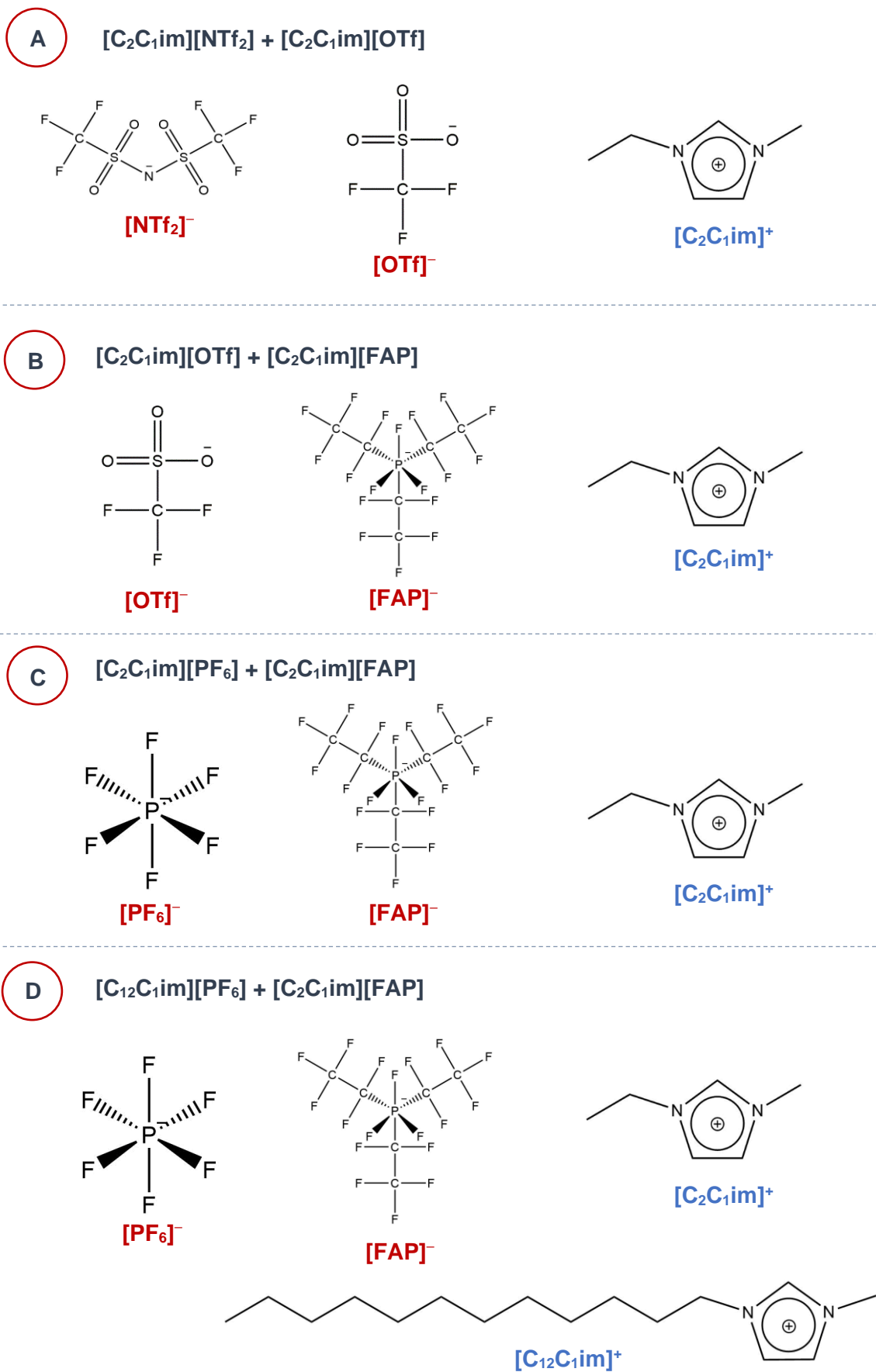


Figura 5.2. Estruturas moleculares dos iões constituintes de cada uma das misturas binárias estudadas.

Tabela 5.1. Lista de misturas de líquidos iônicos preparadas e informações acerca de composição dos sistemas e propriedades estudadas

Mistura	Líquidos iônicos		Propriedades Estudadas	X:Y	
	X	Y			
A	[C ₂ C ₁ im][NTf ₂]	+	[C ₂ C ₁ im][OTf]	SLE Capacidades Caloríficas	1:5
					1:2
					1:1
					2:1
					5:1
B	[C ₂ C ₁ im][OTf]	+	[C ₂ C ₁ im][FAP]	SLE Capacidades Caloríficas	1:5
					1:2
					1:1
					2:1
					5:1
C	[C ₂ C ₁ im][PF ₆]	+	[C ₂ C ₁ im][FAP]	Comportamento Térmico	1:12
					1:5
					1:2
					1:1
					2:1
					5:6
11:12					
D	[C ₁₂ C ₁ im][PF ₆]	+	[C ₂ C ₁ im][FAP]	Comportamento Térmico	1:5
					1:2
					1:1
					2:1
					5:1

X:Y é proporção entre a fração molar de X e a fração molar de Y no sistema;
 SLE: Equilíbrio sólido-líquido.

Verificou-se que para a composição (1:1) dos sistemas “C” e “D” a formação de um sistema bifásico no intervalo de temperatura trabalho do calorímetro “Drop-Cp” o que impossibilitou a medição da capacidade calorífica destes sistemas.

Para cada sistema serão apresentados os termogramas de “DSC” obtidos para cada composição de mistura e para os líquidos iônicos parentes. O diagrama de fases de cada um dos sistemas estudado foi comparado com o diagrama previsto pela aplicação da equação de Schroeder-Van Laar ² em que é considerado um comportamento ideal para a solução líquida.

$$T = \left(\frac{1}{T_m^*} - \frac{R \ln x}{\Delta_{cr}^l H} \right)^{-1} \quad (5.1)$$

Onde T_m^* e $\Delta_{cr}^l H$ são respetivamente a temperatura e entalpia de fusão do composto puro e x é a fração molar desse componente na mistura. A simulação dos diagramas de fases para cada uma das misturas binárias foi efetuada com base nas linhas de equilíbrio sólido-líquido geradas para cada um dos líquidos iónicos e na estimativa do ponto eutético com base na interseção destas linhas.

As capacidades caloríficas de excesso, $C_{p,m}^E$, foram avaliadas com base na diferença entre o valor experimental de capacidade calorífica isobárica a 298,15 K, $C_{p,m}^o(\text{exp})$ para a mistura em composição equimolar, medidas usando a metodologia de calorimetria de “Drop-Cp” e o valor de capacidade calorífica, estimado através dos valores de capacidade calorífica dos LIs puros e fração molar da cada um dos componentes. Estas relações são descritas pelas expressões 5.2 e 5.3 respetivamente.

$$C_{p,m}^{oE} = C_{p,m}^o(\text{exp}) - C_{p,m}^{oId} \quad (5.2)$$

Sendo que $C_{p,m}^{oId}$ é calculado por:

$$C_{p,m}^{oId} = C_{p,m}^o(X) \cdot x_{\text{molar}}(X) + C_{p,m}^o(Y) \cdot x_{\text{molar}}(Y) \quad (5.3)$$

Onde $C_{p,m}^o(X)$ e $C_{p,m}^o(Y)$ são os valores de capacidade calorífica experimental para os líquidos iónicos parentes, denotados por “X” e “Y” e $x_{\text{molar}}(X)$ e $x_{\text{molar}}(Y)$ são as suas frações molares na mistura.

5.2. Estudo do Comportamento Térmico dos Líquidos Iónicos Puros

Em complemento ao estudo do comportamento térmico dos sistemas binários de líquidos iónicos apresentados, foram também estudados os líquidos iónicos puros utilizados para preparar as misturas. Sendo que o comportamento térmico de

[C₂C₁im][OTf] já foi descrito no capítulo 3, esta secção serão apenas abordados os restantes líquidos iónicos envolvidos a preparação de mistura binárias, [C₂C₁im][NTf₂], [C₂C₁im][FAP], [C₂C₁im][PF₆] e [C₁₂C₁im][PF₆].

Na figura 5.2. é apresentado o termograma de DSC do líquido iónico bis(trifluorometanosulfonil)amida de 1-etil-3-metilimidazólio [C₂C₁im][NTf₂].

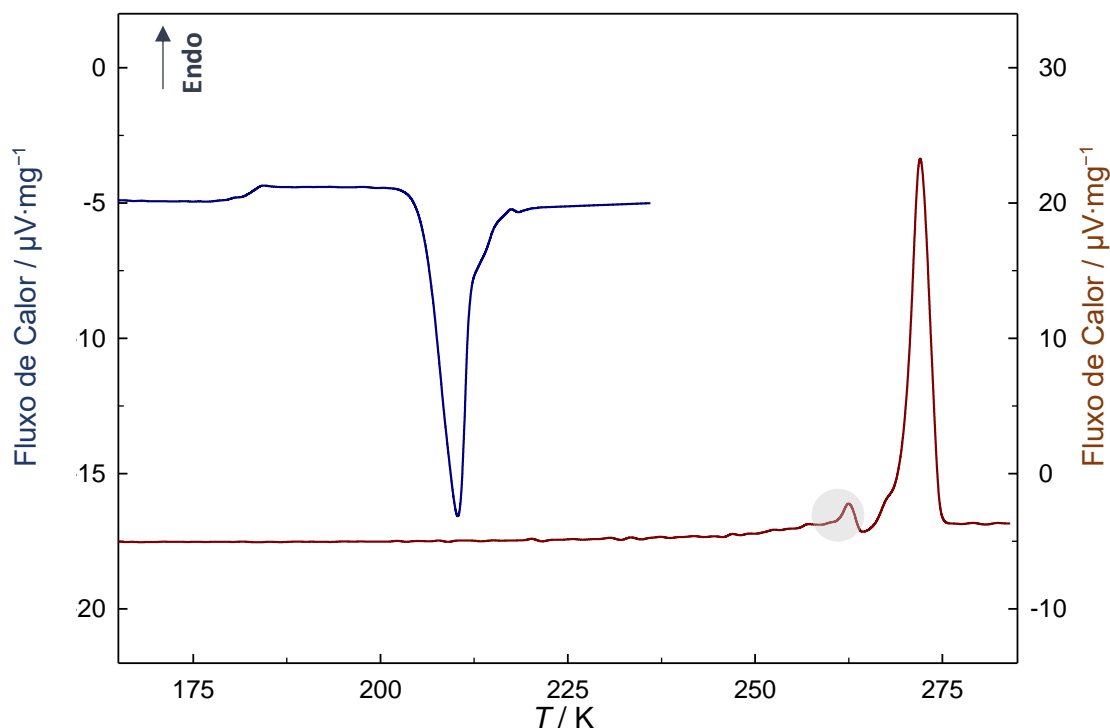


Figura 5.3. Termograma de "DSC" (fluxo de calor em função da temperatura) obtido para [C₂C₁im][NTf₂]. **Azul:** primeiro aquecimento; **Vermelho:** segundo aquecimento.

Dado que o líquido iónico [C₂C₁im][NTf₂] é líquido à temperatura ambiente, a amostra foi inicialmente arrefecida rapidamente (30 K·min⁻¹) até 143 K (-130 °C) de modo a forçar a formação de um sólido amorfo. Aquando um primeiro aquecimento a 2 K·min⁻¹ (linha azul) foi observado a ocorrência de uma transição vítrea (A) no intervalo entre 178 e 188 K (-95 e -85 °C) o que comprova a formação de um estado vítreo durante o período de arrefecimento. A cristalização fria (B) foi encontrada a 205 K (-68 °C). Após a cristalização procedeu-se novamente a um arrefecimento rápido seguido por um segundo aquecimento (linha vermelha). A ausência da transição vítrea nesta linha indica a cristalização total da amostra. A fusão (C) do composto foi observada a 259 K (-14 °C), tendo sido observado um pico de "pré-fusão". Paulecka *et al.* apresentaram um estudo do polimorfismo de [C₂C₁im][NTf₂], onde foi reportada a ocorrência de quatro fases cristalinas, sendo que duas das transições sólido-sólido (250 e 253 K) coincidem com a transição observada neste trabalho. Adicionalmente a

semelhança entre o comportamento térmico de $[C_2C_{1im}][NTf_2]$ e $[C_2C_{1im}][OTf]$ (capítulo 4) evidencia a semelhança do carácter químico dos aniões $[NTf_2]^-$ e $[OTf]^-$, sendo que o pico de “pré-fusão” observado para ambos líquidos iônicos deverá estar associado ao movimento de um grupo comum a estes dois aniões ($CF_3CO_2R^-$).

Na figura 5.3. é apresentado o termograma de DSC do líquido iónico tris(perfluoroalquil)trifluorofosfato de 1-etil-3-metilimidazólio $[C_2C_{1im}][FAP]$.

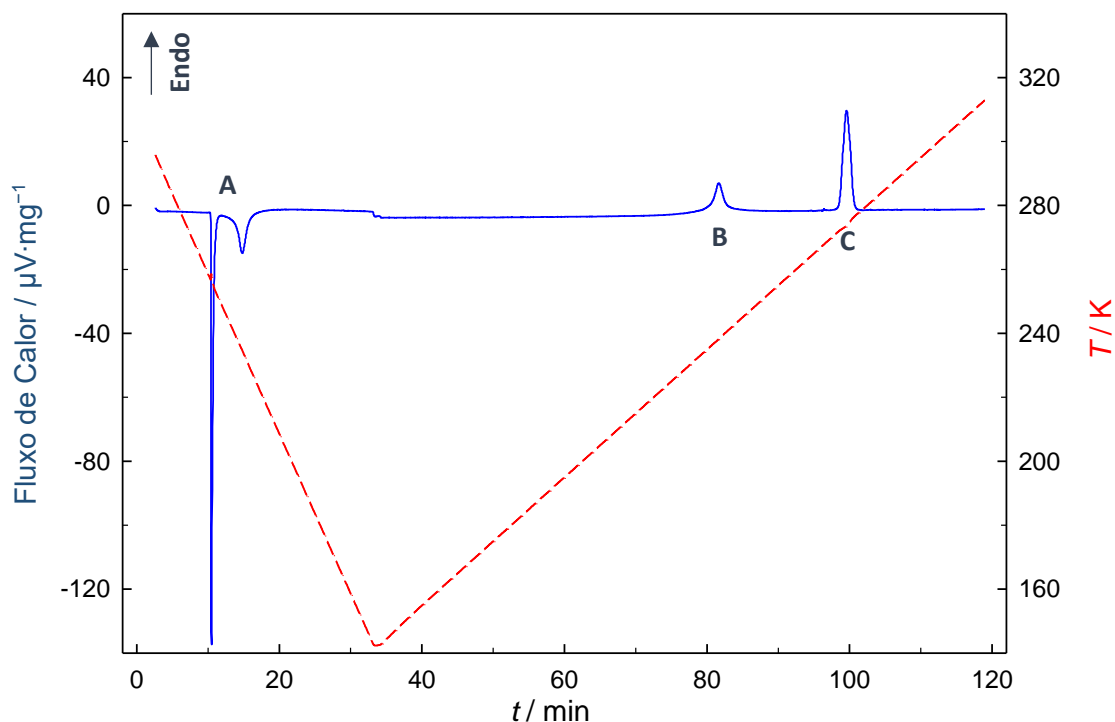


Figura 5.3. Termograma de “DSC” (fluxo de calor e temperatura em função do tempo de experiência) obtido para o líquido iónico $[C_2C_{1im}][PF_6]$. Azul: fluxo de calor; Vermelho: temperatura.

Dado que este composto é líquido à temperatura ambiente, a experiência foi iniciada com o arrefecimento da amostra até 143 K ($-130\text{ }^\circ\text{C}$). Neste segmento, foi observado que este líquido iónico cristaliza mesmo com um arrefecimento rápido ($50\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$), pelo que não se conseguiu forçar a formação do estado vítreo. Um dos segmentos apresentados no termograma, corresponde ao abaixamento de temperatura a $5\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ entre 298 a 143 K ($25\text{ a }-130\text{ }^\circ\text{C}$), onde é observado a ocorrência da cristalização em dois passos “A”. Durante o aquecimento entre 143 a 313 K ($-130\text{ e }40\text{ }^\circ\text{C}$) obtido para este líquido iónico apresentou dois picos endotérmicos sendo que o primeiro “B” surge a 236 K ($-37\text{ }^\circ\text{C}$) e corresponde a uma transição sólido-sólido associado à formação de uma nova fase cristalina, enquanto o segundo “C” é observado

por volta de 273 K (0 °C) e corresponde à fusão da amostra. A presença de uma transição entre duas fases cristalinas indica a capacidade do anião e catião se conseguirem organizar em mais do que um arranjo cristalino. A ausência de picos exotérmicos após a cristalização da amostra indica que a sua cristalização ocorreu na totalidade.

Na figura 5.4. é apresentado o termograma de DSC do líquido iónico hexafluorofosfato de 1-etil-3-metilimidazólio, $[C_2C_1im][PF_6]$.

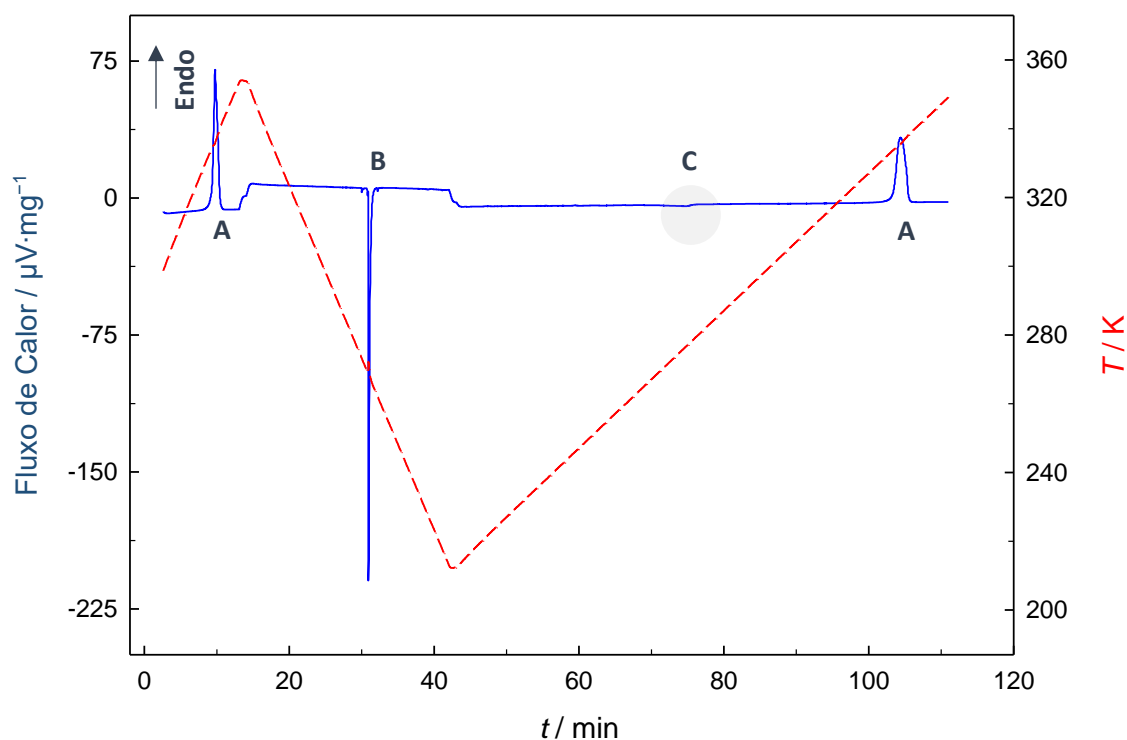


Figura 5.4. Termograma de “DSC” (fluxo de calor e temperatura em função do tempo de experiência) obtido para o líquido iónico $[C_2C_1im][PF_6]$. **Azul:** fluxo de calor; **Vermelho:** temperatura.

Ao contrário dos LIs anteriores $[C_2C_1im][PF_6]$ é sólido à temperatura ambiente, pelo que a experiência foi iniciada por um aquecimento inicial para levar à fusão do composto. Em semelhança ao observado para $[C_2C_1im][FAP]$, não foi possível forçar a vitrificação de $[C_2C_1im][PF_6]$, tendo-se verificado a cristalização da amostra mesmo quando sujeita a um arrefecimento rápido, o que sugere a existência de um mecanismo de empacotamento eficiente. Com base no termograma obtido foi observado a cristalização “B” do líquido iónico aquando um arrefecimento a $5\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ sendo que a fusão “C” da amostra foi verificado a 334 K (61 °C) quando amostra foi sujeito a um aquecimento a $2\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$. Durante o processo de aquecimento é também observada uma alteração subtil na linha de base, no sentido endotérmico, por volta de 277 K (4 °C). Na literatura ³ foi reportado a deteção de uma transição sólido-sólido 279

K (6 °C) durante o processo de aquecimento, a velocidade de varrimento de $0,3 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$. Isto sugere que alteração observada no fluxo de calor pode corresponder a uma nova transição sólido-sólido. Verificou-se que, nas condições experimentais usadas neste trabalho, (e mesmo a um varrimento de $2 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$) a resolução do DSC é insuficiente para detetar a transição sólido-sólido anteriormente descrita.

Na figura 5.5 é apresentado o termograma de DSC do líquido iónico hexafluorofosfato de 1-dodecill-3-metilimidazólio, $[\text{C}_{12}\text{C}_1\text{im}][\text{PF}_6]$.

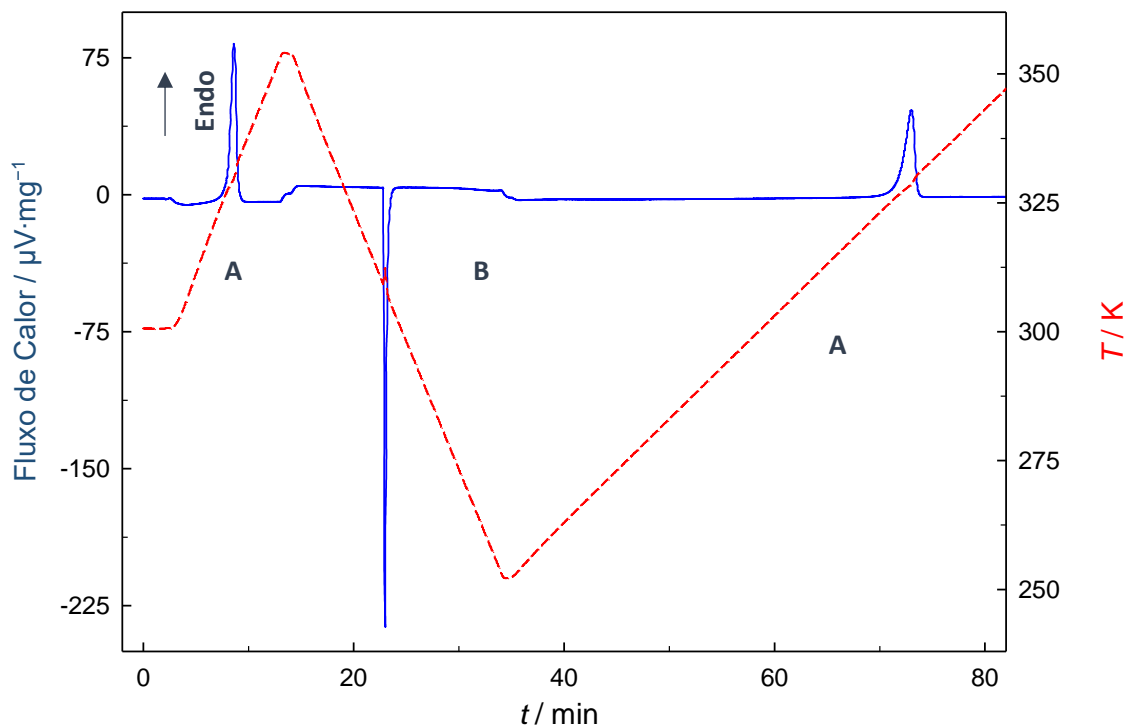


Figura 5.5. Termograma de “DSC” (fluxo de calor e temperatura em função do tempo de experiência) obtido para o líquido iónico $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{PF}_6]$. **Azul:** fluxo de calor; **Vermelho:** temperatura.

$[\text{C}_{12}\text{C}_1\text{im}][\text{PF}_6]$ é sólido à temperatura ambiente e em semelhança com os dois últimos LIs não se verificou a formação de um sólido amorfo. A cristalização (B) foi observada a 307 K (34 °C) durante o arrefecimento da amostra à velocidade de $5 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ e a fase líquida foi atingida (A) 326 K (53 °C) ao longo do processo de aquecimento a uma velocidade de varrimento de $2 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$. Não foi detetada a presença de cristalização a frio ou transições sólido-sólido.

Com base nas informações obtidas a partir dos termogramas de “DSC” apresentados é possível concluir que os LIs $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{FAP}]$, $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{PF}_6]$ e

[C₁₂C₁im][PF₆] apresentam uma maior afinidade para formar sólidos cristalinos do que os líquidos iônicos [C₂C₁im][NTf₂] e [C₂C₁im][OTf]. O que sugere que as misturas binárias envolvendo os primeiros terão maior tendência para formar cristais. Esta observação era expectada e é explicada com base nas geometrias dos aniões, sendo que aniões com uma forma aproximadamente esférica como [PF₆]⁻ e [FAP]⁻ apresentam um empacotamento da fase cristalina mais eficiente e uma cinética de cristalização mais facilitada. As temperaturas de cristalização, cristalização a frio, transição vítrea, transição sólido-sólido e fusão para os líquidos iônicos estudados são apresentadas na tabela 5.2. As entalpias molar padrão de fusão $\Delta_s^l H_m^o$, entropias molar padrão de fusão $\Delta_s^l S_m^o$, e variação de capacidade calorífica à temperatura de transição vítrea, $\Delta_{gl}^l C_{p,m}^o$, são apresentadas a tabela 5.3. Adicionalmente são apresentados os valores encontrados na literatura referentes aos mesmos líquidos iônicos.

Tabela 5.2. Temperaturas de transição vítrea, T_g , cristalização a frio, T_{cc} , transição sólido-sólido, T_{ss} e fusão, T_m , para os líquidos iônicos puros)

Líquido Iónico	T_g / K	T_{cc} / K	T_{ss} / K	T_m / K
[C ₂ C ₁ im][NTf ₂]	182 ± 1 178,0 ± 0,5 ^a ; 181 ^b ; 186 ^c ; 195 ^d ; 180 ^e	205 ± 1 212 ^c	-----	259,1 ± 0,5 260,0 ± 0,5 ^a ; 256 ^b ; 255 ^c ; 252 ^d ; 255 ^e ; 271,4 ^f
[C ₂ C ₁ im][OTf]	177 ± 1 175 ^e	201 ± 1	-----	259,3 ± 0,5 264 ^g ; 263 ^h ; 258 ^e
[C ₂ C ₁ im][FAP]	-----	-----	235,7 ± 0,5	271,8 ± 0,5
[C ₂ C ₁ im][PF ₆]	-----	-----	279,4 ± 0,8 ⁱ	333,7 ± 0,5 334,2 ± 0,3 ⁱ ; 334,1 ^j ; 332,9 ^k ; 332,8 ^l
[C ₁₂ C ₁ im][PF ₆]	-----	-----	-----	326,4 ± 0,5 326,5 ± 0,3 ^j ; 326,2 ^m

Rodrigues *et al.*⁴ ; b) Fredlake *et al.*⁵ ; c) Tokuda *et al.*⁶ ; d) Dzyuba *et al.*⁷ ; e) Every *et al.*⁸ ; f) Shimizu *et al.*⁹ ; g) Bonhôte *et al.*¹⁰ ; h) Cooper *et al.*¹¹ ; i) Serra *et al.*³ ; j) Sifaoui *et al.*¹² ; k) Ngo *et al.*¹³ ; l) Domańska *et al.*¹⁴ ; m) Nemoto *et al.*¹⁵ .

Tabela 5.3. Variação de capacidade calorífica associada à transição vítrea, entalpias e entropias de fusão para os líquidos iónicos puros.

Líquido Iónico	$\frac{\Delta_{gl}^l C_{p,m}^o}{J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}}$	$\frac{\Delta_s^l H_m^o}{kJ \cdot mol^{-1}}$	$\frac{\Delta_s^l S_m^o}{J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}}$
[C ₂ C ₁ im][NTf ₂]	139 ± 20 101 ^a	22,1 24,8 ^b ; 21,3 ^c	85,4 97,1 ^b ; 78,5 ^c
[C ₂ C ₁ im][OTf]	86 ± 20	14,0	54,0
[C ₂ C ₁ im][FAP]	----	12,3	45,2
[C ₂ C ₁ im][PF ₆]	----	19,9 17,7 ± 0,1 ^d ; 17,99 ^e ; 17,86 ^f	59,5 53,2 ± 0,1 ^d
[C ₁₂ C ₁ im][PF ₆]	----	28,5 27,2 ^g ; 24,5 ± 0,2 ^d	87,4 82,9 ^g ; 75,2 ± 0,7 ^d

d) Serra *et al.* ³ ; a) Rodrigues *et al.* ⁴ ; b) Tokuda *et al.* ⁶ ; c) Shimizu *et al.* ⁹ ; e) Sifaoui *et al.* ¹² ; f) Domańska *et al.* ¹⁴ ; g) Nemoto *et al.* ¹⁵ .

5.3. Mistura Binária A: [C₂C₁im][NTf₂] + [C₂C₁im][OTf]

Na figura 5.6, apresenta-se uma imagem das misturas binárias com diferentes proporções de líquidos iónicos, preparadas de forma sintética, cujas misturas foram depois estabilizadas durante vários dias.

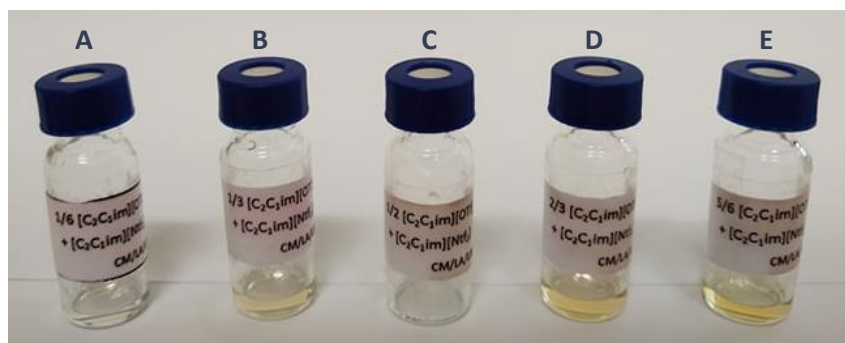


Figura 5.6. Frascos de amostras utilizados para o armazenamento das misturas do sistema [C₂C₁im][NTf₂] + [C₂C₁im][OTf], com diferentes proporções de [C₂C₁im][NTf₂]:[C₂C₁im][OTf]: A: (5:1); B: (2:1); C: (1:1); D: (1:2); E: (1:5).

Na tabela 5.4 são apresentadas informações relativas à composição das misturas preparadas.

Tabela 5.4. Informações relativas à preparação das misturas do sistema binário $[C_2C_1im][NTf_2] + [C_2C_1im][OTf]$: frações molar de cada componente e massa molar das misturas preparadas.

Mistura $[C_2C_1im][NTf_2]:[C_2C_1im][OTf]$	$x_{molar}[C_2C_1im][NTf_2]$	$x_{molar}[C_2C_1im][OTf]$	M / g·mol ⁻¹
5:1	0,83201	0,16799	369,30
2:1	0,66863	0,33137	347,88
1:1	0,49906	0,50094	325,65
1:2	0,33333	0,66667	303,93
1:5	0,15914	0,84086	281,10

A massa molar de cada mistura preparada foi calculada pela equação 5.4:

$$M_{mistura} = M_{[C_2C_1im][NTf_2]} \cdot x_{[C_2C_1im][NTf_2]} + M_{[C_2C_1im][OTf]} \cdot x_{[C_2C_1im][OTf]} \quad (5.4)$$

onde $M_{[C_2C_1im][NTf_2]}$ e $M_{[C_2C_1im][OTf]}$ são as massas molares dos líquidos iônicos puros e $x_{[C_2C_1im][NTf_2]}$ e $x_{[C_2C_1im][OTf]}$ são as frações molares dos componentes puros na mistura.

5.3.1. Estudo do Comportamento Térmico das Misturas do Sistema Binário $[C_2C_1im][NTf_2] + [C_2C_1im][OTf]$

O comportamento térmico das misturas do sistema $[C_2C_1im][NTf_2] + [C_2C_1im][OTf]$ foi estudado no intervalo de temperaturas de 143 a 298 K (-130 e 25 °C). Para todas as composições estudadas foi apenas observada a ocorrência de transição vítrea, pelo que não foi visível qualquer evidência de formação de cristais. Os termogramas das misturas de diferentes composições e dos líquidos iônicos puros, na região de temperaturas correspondente à transição vítrea são apresentados na figura 5.7.

A sobreposição dos termogramas representados na figura 5.7, evidencia uma ligeira deslocação da região de transição vítrea para temperaturas mais baixas com o aumento da concentração do anião $[\text{OTf}]^-$ na mistura. Esta relação é melhor descrita na figura 5.8, onde T_g é representada em função da fração molar de $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{OTf}]$.

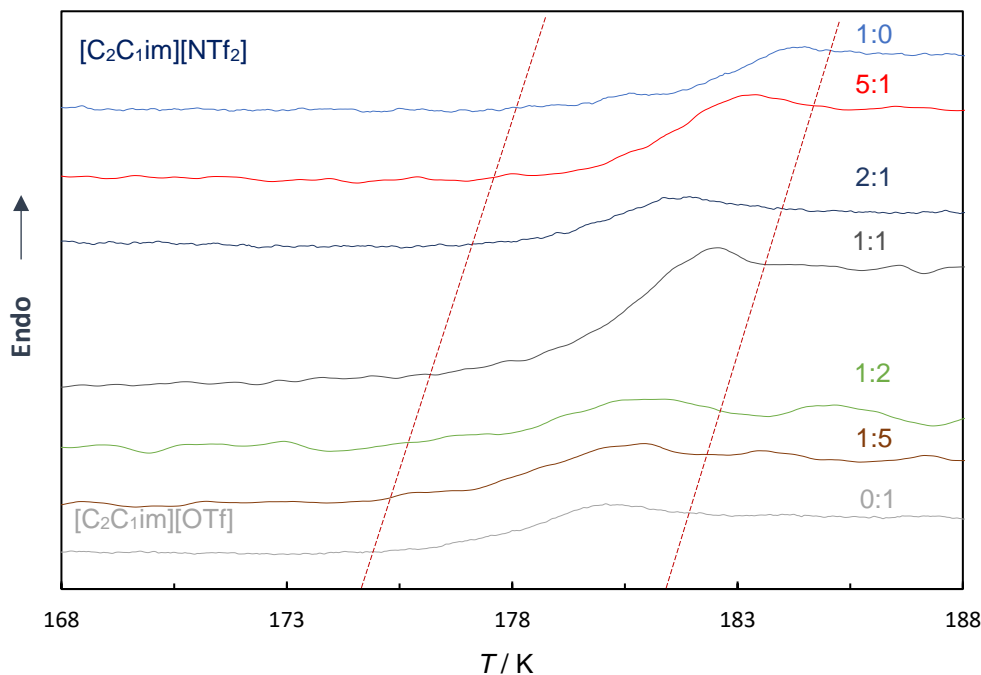


Figura 5.7 Representação dos termogramas obtidos na região de ocorrência de transição vítrea para as misturas do sistema $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2]:[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{OTf}]$ com diferentes composições. Velocidade de varrimento, $\beta = 2 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$.

Nesta figura é visível que a variação da temperatura de transição vítrea com a composição das misturas estudadas é quase linear, o que indica que os valores de T_g das misturas podem ser estimados pela média ponderada das temperaturas de transição vítrea dos componentes puros.

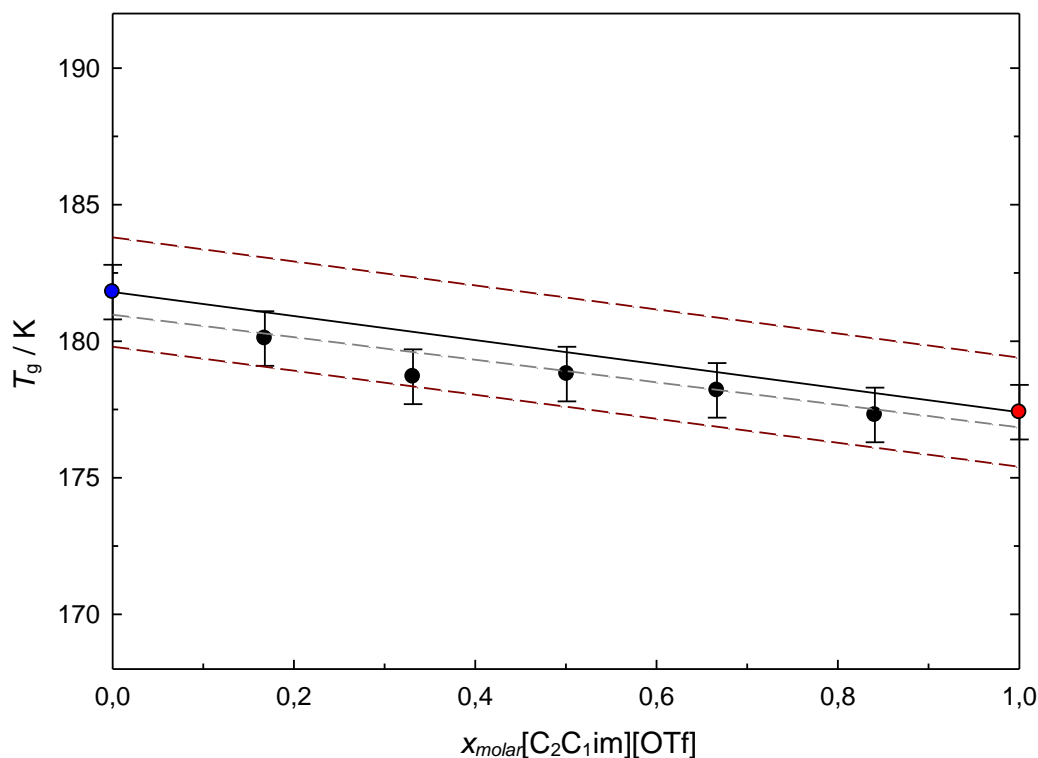


Figura 5.8. Temperatura de transição vítrea em função da fração molar de [C₂C₁im][OTf] para as misturas de [C₂C₁im][NTf₂] + [C₂C₁im][OTf]. ● [C₂C₁im][NTf₂]; ● [C₂C₁im][OTf]; ● misturas de [C₂C₁im][NTf₂]:[C₂C₁im][OTf] com diferentes composições.

A correlação linear entre estas propriedades já foi reportada na literatura para diversos sistemas de misturas de líquidos iónicos ^{8,16,17}, incluindo para o sistema em estudos [C₂C₁im][NTf₂]:[C₂C₁im][OTf] ⁸. Os desvios observados na figura 5.8 à correlação encontrada, deverão estar relacionados com o erro instrumental e o facto desta variação de T_g , ocorrer num curto intervalo de temperaturas (entre 177 e 182 K), devido à proximidade dos valores de temperatura de transição vítrea dos LI parentes. Pelo que é esperado que num intervalo de 5 K o erro instrumental influencie os resultados obtidos. Com base nisto, é previsível que a correlação linear entre estas propriedades fosse mais evidente para sistemas cujo líquidos iónicos parentes apresentem valores de T_g com uma maior diferenciação. A ausência de evidência de cristalização para este sistema está de acordo com os resultados publicados por Every *et al.* ⁸. Atendendo, a tal como já foi demonstrado neste capítulo, ambos os líquidos iónicos parentes apresentam a capacidade de formar cristais quando puros, os resultados obtidos indicam que a mistura destes dois LIs leva à supressão da cristalização dos dois compostos. Esta observação sugere que a mistura destes dois componentes leva um aumento da complexidade do processo cinético de cristalização.

Isto deverá estar relacionado com a elevada flexibilidade e capacidade de rotação dos aniões $[\text{OTf}]^-$ e $[\text{NTf}_2]^-$.

Na figura 5.9 é apresentada a dependência da variação de capacidade calorífica à temperatura de transição vítrea, $\Delta_{gl}^1 C_{p,m}^o$, com a composição de mistura binária. Na tabela 5.5 são apresentados os valores de $\Delta_{gl}^1 C_{p,m}^o$ em conjunto com os valores de transição vítrea para as misturas do sistema $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2] + [\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{OTf}]$.

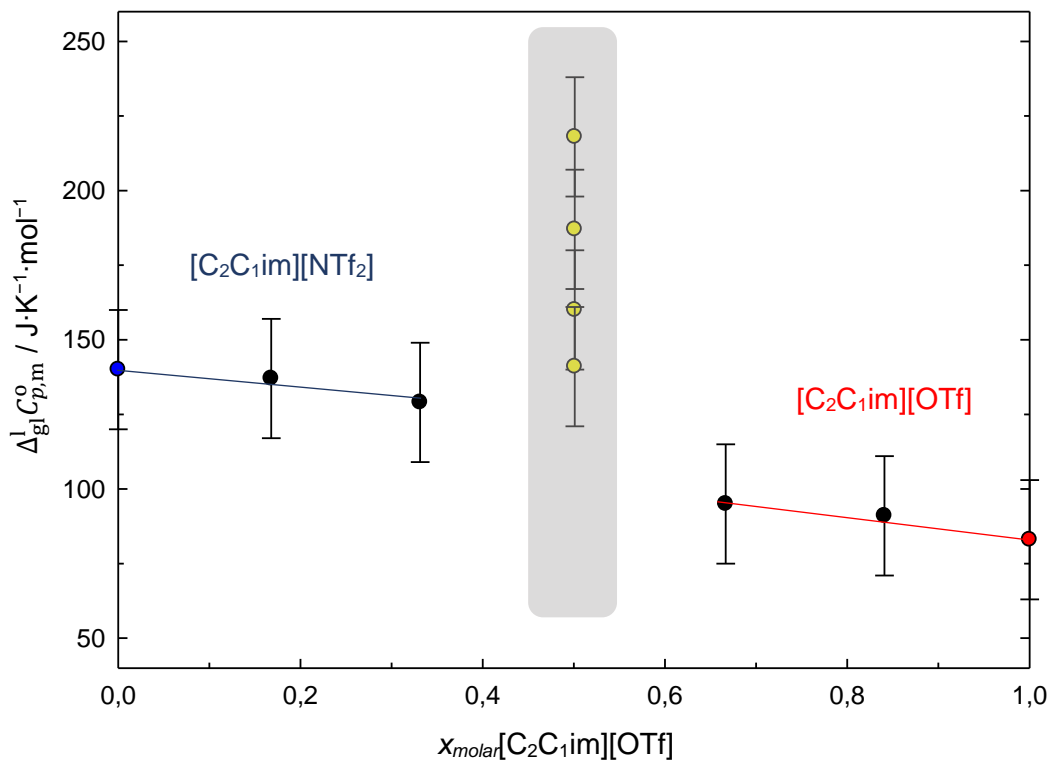


Figura 5.9. Variação de capacidade calorífica à temperatura de transição vítrea, $\Delta_{gl}^1 C_{p,m}^o$, em função da fração molar de $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{OTf}]$ para as misturas de $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2] + [\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{OTf}]$. ● $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2]$; ● $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{OTf}]$; ● $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2]:[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{OTf}]$ (1:1); ● misturas de $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2]:[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{OTf}]$ com diferentes composições.

Tabela 5.5. Temperaturas de transição vítrea, T_g , e variação da capacidade calorífica à temperatura de transição vítrea, $\Delta_{gl}^1 C_{p,m}^o$, para as misturas do sistema binário $[C_2C_{1im}][NTf_2] + [C_2C_{1im}][OTf]$.

Amostra	T_g / K	$\Delta_{gl}^1 C_{p,m}^o / J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$
$[C_2C_{1im}][NTf_2]$	182	140
$[C_2C_{1im}][NTf_2]:[C_2C_{1im}][OTf]$ 5:1	180	137
$[C_2C_{1im}][NTf_2]:[C_2C_{1im}][OTf]$ 2:1	179	129
$[C_2C_{1im}][NTf_2]:[C_2C_{1im}][OTf]$ 1:1	179	218; 160; 187; 141
$[C_2C_{1im}][NTf_2]:[C_2C_{1im}][OTf]$ 1:2	178	95
$[C_2C_{1im}][NTf_2]:[C_2C_{1im}][OTf]$ 1:5	177	91
$[C_2C_{1im}][OTf]$	177	83

Incertezas estimadas: $T_g (\pm 1 K)$; $\Delta_{gl}^1 C_{p,m}^o (\pm 20 J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1})$.

Nesta figura é observável a existência de dois regimes, sendo que para misturas com $x_{molar}[C_2C_{1im}][OTf]$ entre 0 e 1/3, o comportamento é dominado pelo líquido iónico $[C_2C_{1im}][NTf_2]$, enquanto que para composições $x_{molar}[C_2C_{1im}][OTf]$ entre 2/3 e 1. Os resultados experimentais obtidos para a mistura de composição equimolar não foram reproduzíveis, no entanto estes resultados sugerem um aumento de $\Delta_{gl}^1 C_{p,m}^o$ para esta composição em relação aos dois regimes descritos. Esta observação poderá ser consequência da fraca reprodutibilidade dos resultados experimentais ou estar associado a algum efeito característico desta composição de mistura.

5.3.2. Determinação de Capacidade Calorífica e Capacidade Calorífica de Excesso de $[C_2C_{1im}][NTf_2]:[C_2C_{1im}][OTf]$ com a Composição (1:1)

Na tabela 5.6 são apresentadas informações experimentais relativas à medição de capacidade calorífica isobárica da mistura $[C_2C_{1im}][NTf_2]:[C_2C_{1im}][OTf]$ com a composição (1:1) a 298,15 K utilizando a metodologia de calorimetria de “Drop-Cp”. Os valores experimentais de capacidade calorífica molar, $C_{p,m}^o$ e capacidade calorífica específica, c_p^o obtidos são apresentados na tabela 5.7.

Tabela 5.6. Informações experimentais relativas à determinação de capacidade calorífica a 298,15 K da mistura [C₂C₁im][NTf₂]:[C₂C₁im][OTf] com a composição de (1:1).

Série	Ampola	$\frac{m_{\text{amostra}}}{\text{g}}$	N_{drop}	$\frac{\langle T_{\text{forno}} \rangle}{\text{K}}$	$\frac{\langle T_{\text{calorímetro}} \rangle}{\text{K}}$	$\frac{A/\Delta T}{\text{V} \cdot \text{s} \cdot \text{K}^{-1}}$
1	3S	0,51955	28	303,27	293,19	0,31961 ± 0,00016
2	3S	0,37683	37	303,38	293,17	0,29173 ± 0,00017
$A/\Delta T_{\text{ampola}} (3\text{S}) = 0,21402 \pm 0,00009 \text{ V} \cdot \text{s} \cdot \text{K}^{-1}$				$\varepsilon (3\text{S}) = 6,6563 \pm 0,0170 \text{ W} \cdot \text{V}^{-1}$		

$\langle T_{\text{forno}} \rangle$, temperatura média do forno; $\langle T_{\text{calorímetro}} \rangle$; temperatura média do calorímetro; $A/\Delta T$, área do pico normalizada para o intervalo de temperatura experimental. $A/\Delta T_{\text{ampola}}$; área do pico para uma experiência com ampola vazia normalizada para o intervalo de temperatura experimental; ε , constante de calibração.

Tabela 5.7. Valores experimentais de capacidade calorífica molar, específica e volúmica a 298,15 K para a mistura [C₂C₁im][NTf₂]:[C₂C₁im][OTf] com a composição de (1:1).

Série	$\frac{C_{p,m}^{\circ}}{\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$\frac{c_p^{\circ}}{\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}}$
1	440,6 ± 1,4	1,3528 ± 0,0042
2	447,0 ± 1,6	1,3727 ± 0,0049
Média	444,2 ± 1,5	1,3641 ± 0,0046

Tal como foi referido no início deste capítulo, os valores experimentais de capacidade calorífica obtidos para a mistura equimolar são comparados com os valores dos líquidos iônicos puros, mais precisamente, com o valor estimado para uma mistura desta composição, com base na média ponderada das capacidades caloríficas dos líquidos iônicos puros (equação 5.3). Os valores de capacidade calorífica de [C₂C₁im][NTf₂] utilizados foram retirados da literatura ¹⁸, enquanto os valores relativos a [C₂C₁im][OTf] foram obtidos experimentalmente por outro investigador, sendo que ambos os valores foram determinados utilizando o mesmo calorímetro usado neste trabalho. Estes valores em conjunto com os valores experimentais e estimados de capacidade calorífica da mistura equimolar são apresentados na tabela 5.8. Adicionalmente nesta tabela são apresentados os valores de capacidade calorífica de excesso calculados através da equação 5.2 e o erro relativo entre os resultados experimentais e os resultados previstos assumindo a idealidade do sistema binário.

Tabela 5.8. Valores experimentais de capacidade calorífica e capacidade calorífica de excesso a 298,15 K de [C₂C₁im][NTf₂]:[C₂C₁im][OTf] com a composição de (1:1).

	$C_{p,m}^o$ J · K ⁻¹ · mol ⁻¹	c_p^o J · K ⁻¹ · g ⁻¹
[C ₂ C ₁ im][NTf ₂] ^a	508,8 ± 1,2	1,2900 ± 0,0031
[C ₂ C ₁ im][OTf] ^b	365,6 ± 1,4	1,4049 ± 0,0054
[C ₂ C ₁ im][NTf ₂]:[C ₂ C ₁ im][OTf] (1:1) (exp)	444,2 ± 1,5	1,3641 ± 0,0046
[C ₂ C ₁ im][NTf ₂]:[C ₂ C ₁ im][OTf] (1:1) (ideal)	435,1 ± 1,8	1,3360 ± 0,0062
Capacidade Calorífica de Excesso		
$C_{p,m}^{oE}$	c_p^{oE}	Desvio
9,2 ± 2,3	0,0281 ± 0,0077	2,1%

a) Rocha *et al.*¹⁸; b) dados não publicados. As incertezas associadas às capacidades caloríficas de excesso foram calculadas pela aplicação da propagação de incerteza. O desvio do valor de $C_{p,m}^{oE}$ (exp) em relação a valor previsto com base no comportamento de mistura ideal foi calculado por $\frac{C_{p,m}^{oE}}{C_{p,m}^{oId}} \times 100$.

Com base nos resultados obtidos, é concluído que o valor experimental de capacidade calorífica determinado para a mistura [C₂C₁im][NTf₂]:[C₂C₁im][OTf] com a composição de (1:1) é próximo do valor previsto considerando a idealidade da mistura, sendo que o resultado experimental apresenta um desvio de 2,1% em relação ao valor estimado pela média ponderada das capacidades caloríficas dos líquidos iónicos parentes. Sendo que a capacidade calorífica é relacionada com a variação de entropia do sistema, a capacidade calorífica de excesso pode ser interpretada como uma indicação do grau de desordem da mistura. Um maior grau de desordem do sistema sugere o processo de mistura introduz perturbações nas interações do sistema, o que levará a valores de entalpia de excesso positivos, H^E . Desta forma, o valor positivo de $C_{p,m}^{oE}$ obtido para [C₂C₁im][NTf₂]:[C₂C₁im][OTf] com a composição de (1:1) sugerem que a entropia da mistura é maior em relação à prevista para um comportamento de mistura ideal, o que indica um maior grau de desorganização, associado à destruição da estrutura do líquido¹⁹⁻²¹. Este efeito poderá estar associado com a diferenciação da aptidão dos aniões [NTf₂]⁻ e [OTf]⁻ para interagir com o hidrogénio acídico na posição C2 do anel de imidazólio do catião. Sendo que [OTf]⁻ é uma base mais forte do que [NTf₂]⁻²², é possível que a introdução do anião bis(trifluorometanosulfonyl)amida reduza o potencial das interações de hidrogénio entre [C₂C₁im]⁺ e [OTf]⁻. A perturbação da estrutura da fase líquida de misturas de líquidos iónicos associada à presença de ligações de hidrogénio preferenciais, já foi evidenciada por espectroscopia de infravermelho²³ e espectroscopia de ressonância magnética nuclear²⁴.

Estes resultados em conjunto com os obtidos pelo estudo do comportamento térmico deste sistema, sugerem que a mistura dos líquidos iónicos $[C_2C_{1im}][NTf_2]$ e $[C_2C_{1im}][OTf]$ apresenta um comportamento próximo da idealidade, com indicação de existência de uma diminuição da estruturação e entalpias de excesso positiva (na mistura de proporção dos constituintes de (1:1) atendendo ao resultado obtido para a capacidade calorífica de excesso. O comportamento quase ideal da mistura líquida resulta da semelhança do carácter químico dos dois aniões.

5.4. Mistura Binária B: $[C_2C_{1im}][OTf]$ + $[C_2C_{1im}][FAP]$

Na figura 5.10, apresenta-se uma imagem das misturas binárias com diferentes proporções de líquidos iónicos, preparadas de forma sintética e cujas misturas foram depois estabilizadas durante vários dias.

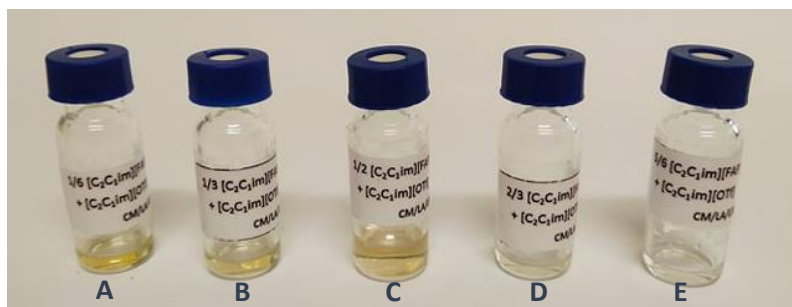


Figura 5.10. Frascos de amostras utilizados para o armazenamento das misturas do sistema binário $[C_2C_{1im}][OTf]$ + $[C_2C_{1im}][FAP]$, com diferentes proporções de $[C_2C_{1im}][OTf]:[C_2C_{1im}][FAP]$: A: (5:1); B: (2:1); C: (1:1); D: (1:2); E: (1:5).

Na tabela 5.9, são apresentadas informações relativas às misturas preparadas utilizando os líquidos iónicos $[C_2C_{1im}][OTf]$ + $[C_2C_{1im}][FAP]$.

Tabela 5.9. Informações relativas à preparação das misturas do sistema binário $[C_2C_{1im}][OTf]$ + $[C_2C_{1im}][FAP]$: frações molar de cada componente e massa molar das misturas preparadas.

Mistura $[C_2C_{1im}][OTf]:[C_2C_{1im}][FAP]$	$x_{molar}[C_2C_{1im}][OTf]$	$x_{molar}[C_2C_{1im}][FAP]$	$M / g \cdot mol^{-1}$
5:1	0,84347	0,15653	306,56
2:1	0,66390	0,33610	359,70
1:1	0,49955	0,50045	408,34
1:2	0,33356	0,66644	457,46
1:5	0,16817	0,83183	506,41

As massas molares de cada mistura foram estimadas pela média ponderadas das massas mares dos líquidos iónicos parentes tal como demonstrado para o sistema anterior.

5.4.1. Estudo de Comportamento Térmico das Misturas do Sistema Binário [C₂C₁im][OTf]:[C₂C₁im][FAP]

O comportamento térmico das misturas do sistema [C₂C₁im][OTf] + [C₂C₁im][FAP] foi estudado no intervalo de temperaturas de 143 a 298 K (− 130 e 25 °C). Apesar de não ter sido possível forçar a formação do estado vítreo [C₂C₁im][FAP] puro, foi observado que tal é possível para todas as composições estudadas do sistema [C₂C₁im][OTf]:[C₂C₁im][FAP]. Sendo que a transição vítrea ocorre no intervalo de temperaturas entre 178 a 188 K (−95 e −85 °C). Os termogramas das misturas de diferentes composições e dos líquidos iônicos puros, na região de temperaturas correspondente à transição vítrea são apresentados na figura 5.11. A dependências de T_g e $\Delta_{gl}^1 C_{p,m}^o$ com a composição de mistura são respetivamente apresentadas nas figuras 5.12 e 5.13.

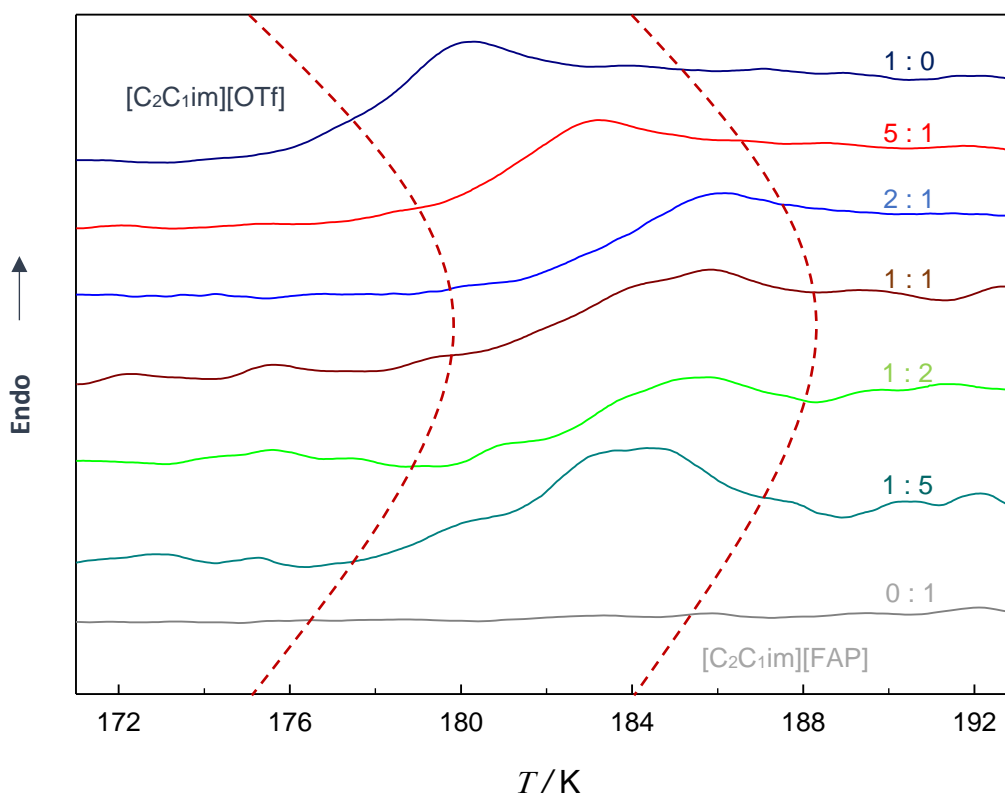


Figura 5.11. Representação dos termogramas obtidos na região de ocorrência de transição vítrea para as misturas do sistema [C₂C₁im][OTf]:[C₂C₁im][FAP] com diferentes composições. Velocidade de varrimento $\beta = 2 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$.

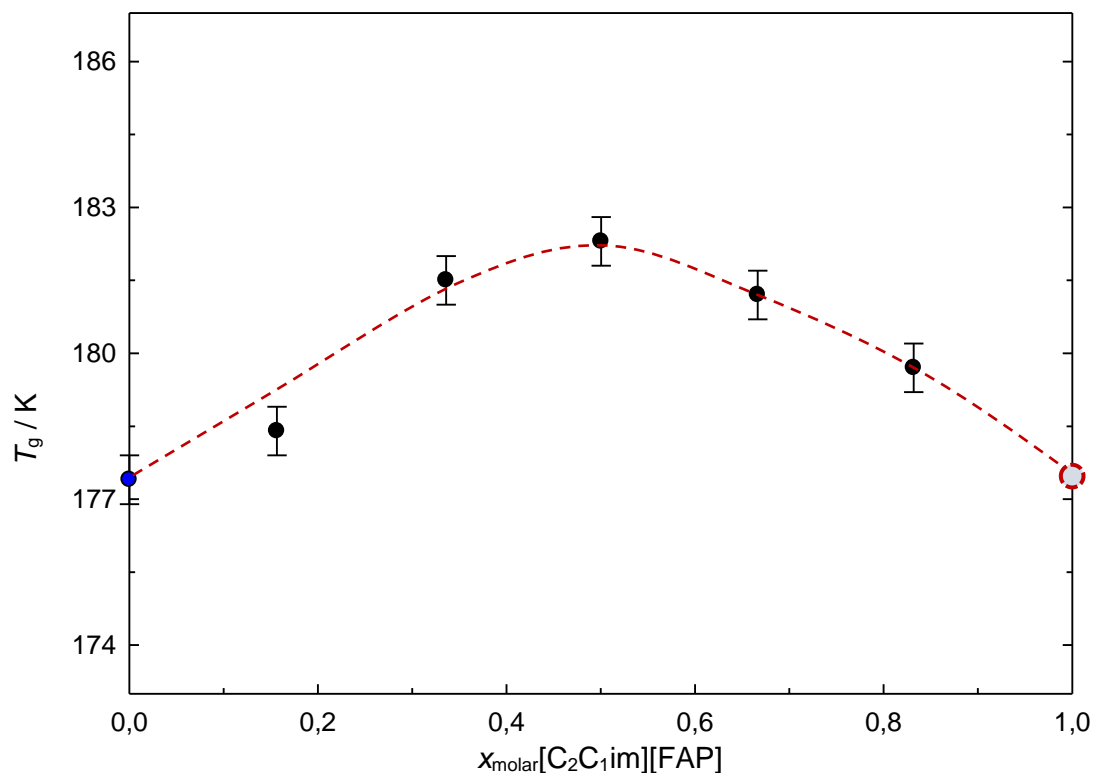


Figura 5.12. Temperatura de transição vítrea em função da fração molar de $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{FAP}]$ para as misturas de $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{OTf}] + [\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{FAP}]$. ● $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{OTf}]$; ◉ $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{FAP}]$ (estimado); ● misturas de $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{OTf}]:[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{FAP}]$ com diferentes composições de mistura binária.

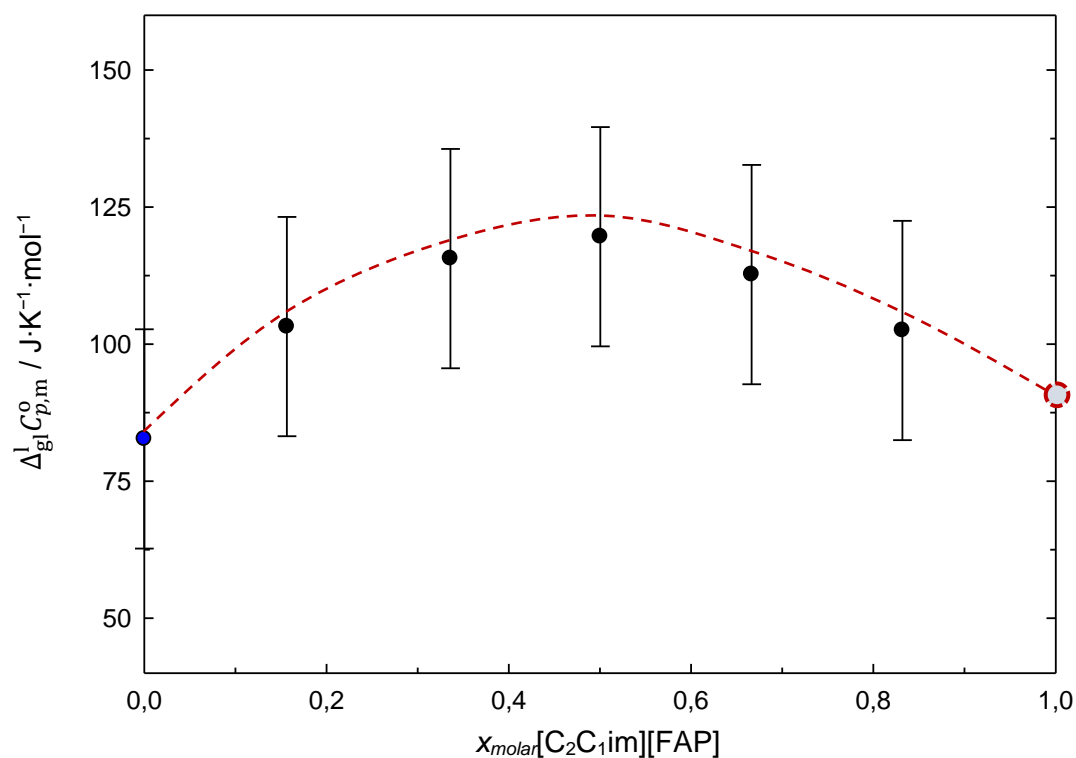


Figura 5.13. Variação de capacidade calorífica à temperatura de transição vítrea, $\Delta_{\text{gt}}^l C_{p,m}^o$ em função da fração molar de $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{FAP}]$ para as misturas de $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{OTf}] + [\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{FAP}]$. ● $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{OTf}]$; ◉ $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{FAP}]$ (estimado); ● misturas de $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{OTf}]:[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{FAP}]$ com diferentes composições.

As figuras 5.12 e 5.13 sugerem que a dependência da temperatura de transição vítrea com $x_{\text{molar}}[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{FAP}]$ é descrita por uma forma semelhante a uma parábola, sendo que o valor máximo foi encontrado para a mistura de composição equimolar. Um comportamento semelhante a este foi também encontrado para a relação entre $\Delta_{\text{gl}}^1 C_{p,m}^o$ e a composição de mistura binária. Com base nestes resultados é possível estimar os valores de T_g e $\Delta_{\text{gl}}^1 C_{p,m}^o$ para $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{FAP}]$ através da extrapolação do comportamento observado. Os resultados apresentados graficamente as figuras 5.12 e 5.13 são apresentados a tabela 5.10 em conjunto com os valores de T_g e $\Delta_{\text{gl}}^1 C_{p,m}^o$ estimados para $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{FAP}]$.

Tabela 5.10. Temperaturas de transição vítrea, T_g , e variação da capacidade calorífica à temperatura de transição vítrea, $\Delta_{\text{gl}}^1 C_{p,m}^o$, para as misturas do sistema binário $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{OTf}] + [\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{FAP}]$.

Amostra	T_g / K	$\Delta_{\text{gl}}^1 C_{p,m}^o / \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$
$[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{OTf}]$	177	83
$[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{OTf}]:[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{FAP}]$ 5:1	178	103
$[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{OTf}]:[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{FAP}]$ 2:1	181	116
$[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{OTf}]:[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{FAP}]$ 1:1	182	120
$[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{OTf}]:[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{FAP}]$ 1:2	181	113
$[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{OTf}]:[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{FAP}]$ 1:5	180	103
$[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{FAP}]^a$	177	85

a) Valores estimados com base na dependência de T_g e $\Delta_{\text{gl}}^1 C_{p,m}^o$ com a composição de mistura binária. Incertezas estimadas: T_g ($\pm 1 \text{ K}$); $\Delta_{\text{gl}}^1 C_{p,m}^o$ ($\pm 20 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$).

Na figura 5.14 são apresentados termogramas de “DSC” obtidos para as diferentes composições do sistema binário $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{OTf}]:[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{FAP}]$, num intervalo de temperaturas mais extenso, 173 K a 247 K (-100 a $-26 \text{ }^\circ\text{C}$). Tal como é possível observar, ao contrário do sistema anterior, onde não foram encontradas evidências de formação de sólido cristalino para todas as composições de mistura binária, neste sistema foi observado a ocorrência de cristalização para a mistura com a maior concentração do anião $[\text{FAP}]^-$, $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{OTf}]:[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{FAP}]$ (1:5). A formação de estruturas cristalinas para esta composição de mistura binária possibilita o estudo da

fusão deste sistema. O termograma obtido para esta mistura correspondente ao aquecimento entre 153 e 283 K (-120 e 10 °C) após a cristalização da amostra é apresentado na figura 5.15. Neste termograma são observados dois picos endotérmicos. O primeiro pico (A) surge a 236 K (-37 °C), enquanto o pico (B) é observado a 261 K (-12 °C). Estes resultados sugerem que este sistema apresenta um comportamento eutético simples, sendo que o pico A corresponde à transição na temperatura eutética, associada à transição de uma região bifásica composta por $[C_2C_1im][OTf] (s) + [C_2C_1im][FAP] (s)$ para uma outra região bifásica caracterizada por $[C_2C_1im][FAP] (s) + L$

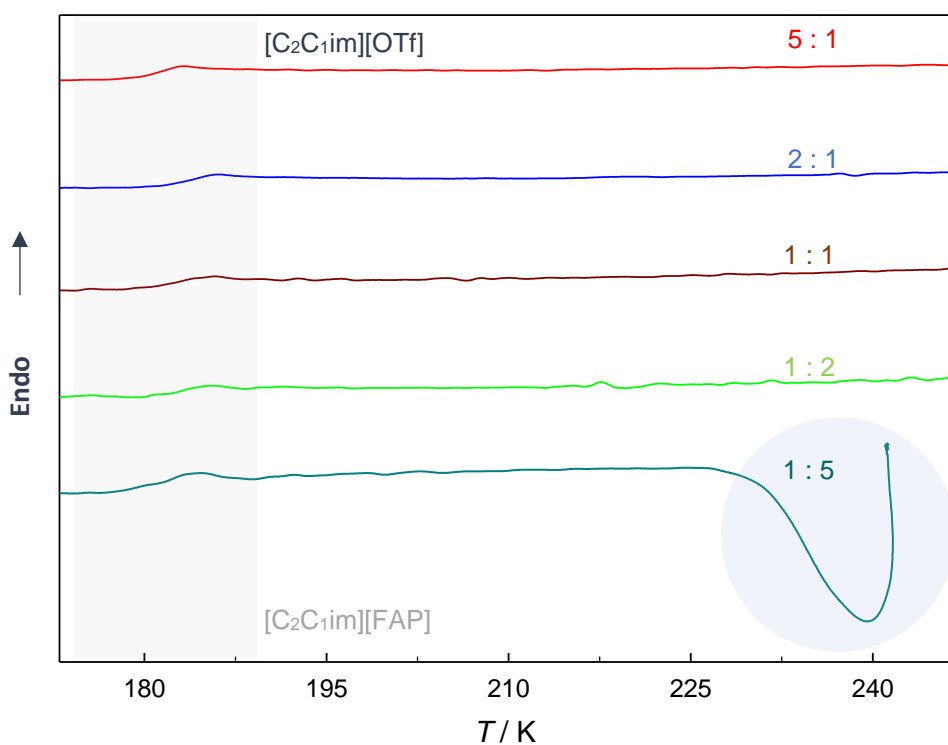


Figura 5.14. Representação dos termogramas obtidos para as misturas do sistema entre 173 a 247 K (-100 a -26 a °C) $[C_2C_1im][OTf]:[C_2C_1im][FAP]$ com diferentes composições. Velocidade de varrimento $\beta = 2 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$.

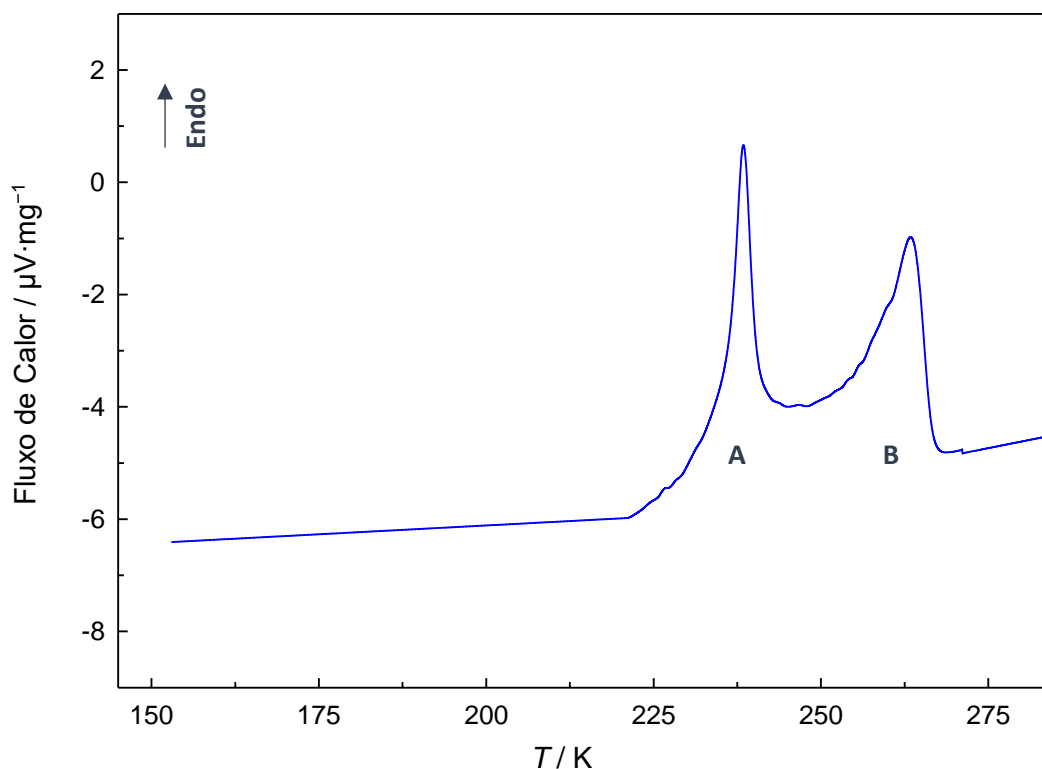


Figura 5.15. Termograma de “DSC” obtido para a mistura $[C_2C_{1im}][OTf]_1:[C_2C_{1im}][FAP]$ (1:5), correspondendo ao aquecimento da amostra cristalizada entre 153 a 283 K (-120 e 10 °C). Velocidade de varrimento, $\beta = 2$ K·min $^{-1}$.

Dado que a cristalização da mistura foi apenas conseguida para uma das composições estudadas, não se obteve informação experimental suficiente para a construção do diagrama de fases completo deste sistema. Contudo, de modo a ilustrar os resultados obtidos e a apresentar alguns indícios para a compreensão do comportamento fásico do sistema $[C_2C_{1im}][OTf]_1:[C_2C_{1im}][FAP]$, na figura 5.16 e tabela 5.11 são apresentados os valores experimentais de temperatura de fusão obtidos para a mistura de $[C_2C_{1im}][OTf]_1:[C_2C_{1im}][FAP]$ na proporção de (1:5), juntamente com as temperaturas de fusão dos líquidos iónicos parentes. Adicionalmente, é também apresentado o diagrama de fases teórico previsto pela aplicação da equação de Schroeder-Van Laar, de forma avaliar a concordância entre o comportamento verificado experimentalmente e o comportamento previsto.

Tabela 5.11. Temperatura de fusão, T_m , e temperatura eutética, T_{eut} , para as misturas do sistema binário $[C_2C_{1im}][OTf] + [C_2C_{1im}][FAP]$.

Amostra	T_m / K	T_{eut}
$[C_2C_{1im}][OTf]$	259,3	-----
$[C_2C_{1im}][OTf]:[C_2C_{1im}][FAP] (1:5)$	261,3 ^a	235,9
$[C_2C_{1im}][FAP]$	271,8	-----

a) equilíbrio entre a região bifásica “ $[C_2C_{1im}][FAP] + L$ ” e a região líquida monofásica. Incertezas estimadas: $T_g (\pm 0,5 K)$

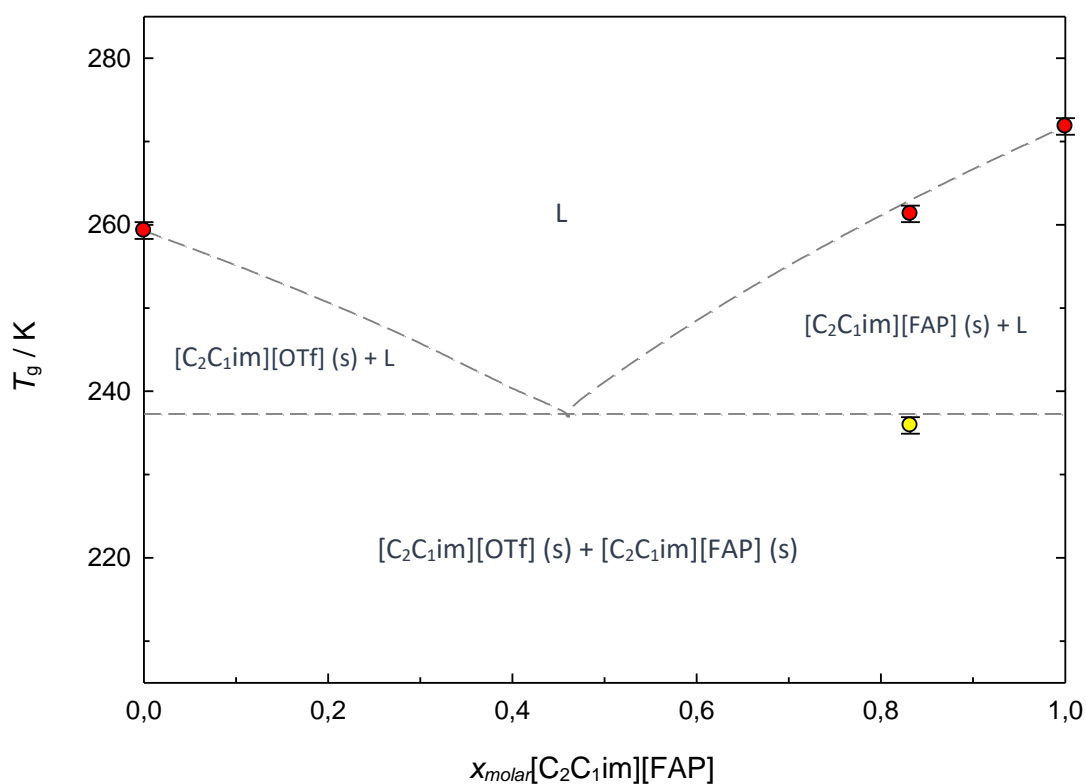


Figura 5.16. Diagrama de fases para o sistema binário $[C_2C_{1im}][OTf] + [C_2C_{1im}][FAP]$. Linha de equilíbrio sólido-líquido ● ; temperatura eutética ● ; diagrama de fases previsto pela equação de Schroeder-Van Laar ---.

Atendendo à figura 5.16 é observado que os valores experimentais de temperatura correspondentes às transições registadas para estão de acordo $[C_2C_{1im}][OTf]:[C_2C_{1im}][FAP] (1:5)$ com o comportamento físico previstos, dado a proximidade entre os pontos experimentais e as curvas teóricas traçadas. Os resultados experimentais evidenciam o efeito de depressão da temperatura de fusão pela introdução de novas espécies, o que sugere que o sistema apresenta um comportamento de eutético simples. No entanto, devido a não ter sido evidenciado a

formação de sólidos cristalinos das misturas com outras composições formarem sólidos cristalinos não foi possível determinar experimentalmente o ponto eutético deste sistema.

A observação de ocorrência de cristalização apenas para a mistura com a maior concentração do anião $[FAP]^-$, em conjunto com o facto do estudo térmico de $[C_2C_{1im}][FAP]$ indicar a forte capacidade deste líquido iónico originar sólidos com elevado grau de organização, sugerem que a presença do anião trifluorometanosulfonato perturba o mecanismo de empacotamento de $[C_2C_{1im}][FAP]$. Considerando o tamanho relativo dos dois iões, é plausível admitir que um anião pequeno como, $[OTf]^-$, seja capaz de ocupar os interstícios em estruturas baseadas em aniões mais volumosos, como é caso de $[FAP]^-$, levando à sua destabilização, o que dificulta o processo de empacotamento e a formação de sólidos cristalinos. Com base nisto, é plausível racionalizar que o processo de cristalização do sistema $[C_2C_{1im}][OTf] + [C_2C_{1im}][FAP]$ é dependente da composição do sistema, sendo que a formação de sólidos cristalinos é observada quando a concentração de $[OTf]^-$ é insuficiente para aumentar a complexidade do processo de cristalização do $[C_2C_{1im}][FAP]$. Estas explicações, de certo modo vão de encontro com a hipótese apresentada por Rogers *et al.*²⁵, onde é proposto que as propriedades de uma mistura de líquidos iónicos devem ser interpretadas não com base nas propriedades dos correspondentes LIs parentes, mas sim atendendo à natureza e abundância dos iões presentes no sistema.

5.4.2. Determinação de Capacidade Calorífica e Capacidade Calorífica de Excesso de $[C_2C_{1im}][OTf]:[C_2C_{1im}][FAP]$ com a composição (1:1)

Para além de se ter determinado a capacidade calorífica da mistura $[C_2C_{1im}][OTf]:[C_2C_{1im}][FAP]$ em composição equimolar, foi também medida a capacidade calorífica do líquido iónico puro, $[C_2C_{1im}][FAP]$. Na tabela 5.12 são apresentadas informações experimentais relativas à medição de capacidade calorífica isobárica da mistura $[C_2C_{1im}][OTf]:[C_2C_{1im}][FAP]$ na proporção de (1:1) e do líquido iónico $[C_2C_{1im}][FAP]$ a 298,15 K utilizando a metodologia de calorimetria de “Drop-Cp”. Os valores experimentais de capacidade calorífica molar, $C_{p,m}^0$, capacidade calorífica específica, c_p^0 e obtidos são apresentados na tabela 5.13.

Tabela 5.12. Informações relativas à determinação de capacidades caloríficas de [C₂C₁im][FAP] e da mistura binária [C₂C₁im][OTf]:[C₂C₁im][FAP] com a composição de (1:1).

Série	Ampola	$\frac{m_{\text{amostra}}}{\text{g}}$	N_{drop}	$\frac{\langle T_{\text{forno}} \rangle}{\text{K}}$	$\frac{\langle T_{\text{calorímetro}} \rangle}{\text{K}}$	$\frac{A/\Delta T}{\text{V} \cdot \text{s} \cdot \text{K}^{-1}}$
[C ₂ C ₁ im][FAP]						
1	3S	0,86865	35	303,20	293,18	0,36848 ± 0.00010
2	3S	0,52365	13	303,27	293,17	0,30766 ± 0.00008
[C ₂ C ₁ im][OTf]:[C ₂ C ₁ im][FAP] (1:1)						
1	3S	0,63704	32	303,31	293,19	0,33634 ± 0.00024
2	3S	0,43856	13	303,35	293,17	0,29843 ± 0.00016
$A_{\text{ampola}} (3S) = 0,21402 \pm 0,00009 \text{ V} \cdot \text{s} \cdot \text{K}^{-1}$				$\varepsilon (3S) = 6,6563 \pm 0,0170 \text{ W} \cdot \text{V}^{-1}$		

$A/\Delta T_{\text{ampola}} (3S)$, área da ampola 3S vazia; $\varepsilon (3S)$, constante de calibração para a ampola 3S.

Tabela 5.13. Valores experimentais de capacidade calorífica molar, $C_{p,m}^o$, e específica, c_p^o para o líquido iónico [C₂C₁im][FAP] e a mistura [C₂C₁im][OTf]:[C₂C₁im][FAP] com a composição de (1:1).

Série	$\frac{C_{p,m}^o}{\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$\frac{c_p^o}{\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}}$
[C ₂ C ₁ im][FAP]		
1	658,3 ± 1,8	1,1836 ± 0,0032
2	662,0 ± 1,2	1,1903 ± 0,0034
Média	659,3 ± 1,8	1,1854 ± 0,0033
[C ₂ C ₁ im][OTf]:[C ₂ C ₁ im][FAP] (1:1)		
1	521,9 ± 1,7	1,2781 ± 0,0042
2	523,1 ± 1,8	1,2811 ± 0,0043
Média	522,3 ± 1,7	1,2790 ± 0,0042

As incertezas associadas às capacidades caloríficas de excesso foram calculadas pela aplicação da propagação de incerteza. O desvio do valor de $C_{p,m}^o(\text{exp})$ em relação a valor previsto com base no comportamento de mistura ideal foi calculado por $\frac{C_{p,m}^o(\text{exp}) - C_{p,m}^o(\text{id})}{C_{p,m}^o(\text{id})} \times 100$.

Os valores de capacidade calorífica de excesso calculados através da equação 5.2 e o erro relativo entre os resultados experimentais e os resultados previstos assumindo a idealidade do sistema binário são apresentados na tabela 5.14.

Tabela 5.14. Valores experimentais de capacidade calorífica e capacidade calorífica de excesso a 298,15 K de [C₂C₁im][OTf]₂:[C₂C₁im][FAP] com a composição de (1:1).

	$C_{p,m}^o$ J · K ⁻¹ · mol ⁻¹	c_p^o J · K ⁻¹ · g ⁻¹
[C ₂ C ₁ im][OTf] ^a	365,6 ± 1,4	1,4049 ± 0,0054
[C ₂ C ₁ im][FAP]	659,3 ± 1,8	1,1854 ± 0,0033
[C ₂ C ₁ im][OTf]:[C ₂ C ₁ im][FAP] (1:1) (exp)	522,3 ± 1,7	1,2790 ± 0,0042
[C ₂ C ₁ im][OTf]:[C ₂ C ₁ im][FAP] (1:1) (ideal)	512,6 ± 2,3	1,2553 ± 0,0063

Capacidade Calorífica de Excesso

$C_{p,m}^{oE}$	c_p^{oE}	Desvio
9,7 ± 2,9	0,0238 ± 0,0076	1,9%

a) dados não publicados. As incertezas associadas às capacidades caloríficas de excesso foram calculadas pela aplicação da propagação de incerteza. O desvio do valor de $C_{p,m}^{oE}$ (exp) em relação a valor previsto com base no comportamento de mistura ideal foi calculado por $\frac{C_{p,m}^{oE}}{C_{p,m}^{oE}} \times 100$.

À semelhança do que foi observado para o sistema anterior, o valor experimental de $C_{p,m}^o$ para a mistura equimolar de [C₂C₁im][OTf]₂:[C₂C₁im][FAP] a 298,15 K apresenta um desvio de 1,9% em relação ao valor previsto, sendo o valor de $C_{p,m}^{oE}$, muito semelhante ao obtido para a mistura [C₂C₁im][NTf₂]₂:[C₂C₁im][OTf]. Estes resultados sugerem mais uma vez que o processo de mistura destes dois líquidos iónicos conduz a um aumento do grau de desordem e à perturbação de interações do sistema. Dado que o anião [FAP]⁻ apresenta uma basicidade semelhante ao anião [NTf₂]⁻ e inferior ao anião [OTf]⁻^{22,26}, os valores positivos de capacidade calorífica de excesso podem resultar da diminuição da interação ácido-base entre anião [OTf]⁻ e o catião imidazólio na presença do anião [FAP]⁻.

5.5. Mistura Binária C: $[C_2C_1im][PF_6] + [C_2C_1im][FAP]$

Na figura 5.17, apresenta-se uma imagem das misturas binárias com diferentes proporções de líquidos iónicos, preparadas de forma sintética e cujas misturas foram depois estabilizadas durante vários dias

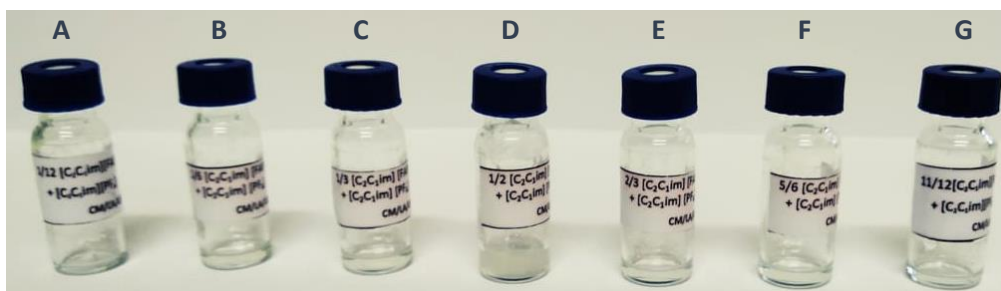


Figura 5.17. Frascos de amostras utilizados para o armazenamento das misturas do sistema $[C_2C_1im][PF_6] + [C_2C_1im][FAP]$, com diferentes proporções de $[C_2C_1im][PF_6]:[C_2C_1im][FAP]$: A: (11:1); B: (5:1); C: (2:1); D: (1:1); E: (1:2); F: (1:5); G: (1:11).

Na tabela 5.15, são apresentadas informações relativas às misturas preparadas utilizando os líquidos iónicos $[C_2C_1im][PF_6] + [C_2C_1im][FAP]$.

Tabela 5.15. Informações relativas à preparação das misturas do sistema binário $[C_2C_1im][PF_6] + [C_2C_1im][FAP]$; frações molar de cada componente e massa molar das misturas preparadas.

Mistura $[C_2C_1im][PF_6]:[C_2C_1im][FAP]$	$x_{molar}[C_2C_1im][PF_6]$	$x_{molar}[C_2C_1im][FAP]$	$M / g \cdot mol^{-1}$
11:1	0,92203	0,07797	279,53
5:1	0,83728	0,16272	304,95
2:1	0,63087	0,36913	366,88
1:1	0,50100	0,49900	405,85
1:2	0,33003	0,66997	457,15
1:5	0,16540	0,83460	506,55
1:11	0,08358	0,91642	531,09

As massas molares de cada mistura foram estimadas pela média ponderada das massas molares dos líquidos iónicos parentes.

5.5.1. Estudo de Comportamento Térmico das Misturas do Sistema Binário [C₂C₁im][PF₆]:[C₂C₁im][FAP]

O procedimento utilizado para o estudo do comportamento térmico foi similar para todas as composições estudadas. Foi observado que a composição de mistura binária influencia o processo de solidificação. Sendo que em alguns casos verificou-se a vitrificação da amostra, quando esta é sujeita a um rápido abaixamento de temperatura, enquanto para outras composições é verificada a ocorrência de cristalização para as mesmas condições experimentais. Estas observações são sumarizadas na tabela 5.16.

Tabela 5.16. Esquemática de tipo de sólido formado para cada uma das composições estudadas um arrefecimento a 30 K·min⁻¹.

	$X_{\text{molar}} \text{ [C}_2\text{C}_1\text{im][FAP]}$								
	0	1/12	1/6	1/3	1/2	2/3	5/6	11/12	1
Cristal	⊗	⊗		⊗	⊗				⊗
Vidro			⊗			⊗	⊗	⊗	

Considerando que, tal como foi demonstrado no início deste capítulo, não foi verificado a formação de estado vítreo para ambos os líquidos iônicos parentes deste sistema, a observação da ocorrência desta transição para certas composições de [C₂C₁im][PF₆]:[C₂C₁im][FAP] sugere que a mistura destes líquidos iônicos, causa perturbações na organização estrutural e em consequência dificulta o processo de cristalização. Adicionalmente, com base as informações apresentadas na tabela 5.13, é observado que as misturas com maior concentração de anião [FAP]⁻ têm uma maior tendência para vitrificar. Isto pode ser justificado com base no tamanho e geometria destes dois aniões, dado que as menores dimensões e maior grau de simetria do anião [PF₆]⁻ deverão contribuir para um mecanismo empacotamento mais eficiente e facilitado.

Contrariamente a isto, foi observado a formação de um estado vítreo para a mistura [C₂C₁im][PF₆]:[C₂C₁im][FAP] com composição (5:1), contudo a formação deste estado físico não foi verificada em todas as experiências realizadas para esta

composição. Os resultados obtidos para a mistura equimolar $[C_2C_1im][PF_6]:[C_2C_1im][FAP]$ com composição de (1:1) evidenciam a ocorrência de cristalização tanto durante o período de arrefecimento como no de aquecimento (cristalização a frio). No entanto não foi detetada a ocorrência de transição vítrea para esta composição. Na figura 5.18 são apresentados os termogramas obtidos onde são evidenciados as seguintes transição de fase: transição vítrea e cristalização a frio. As composições para as quais foi observado a cristalização completa, no processo de arrefecimento não são apresentadas este termograma. Para as diferentes composições estudadas, a transição vítrea ocorre entre 173 e 198 K (-100 e -75 °C), sendo evidenciado um desvio para temperaturas mais baixas resultante do aumento da concentração de $[FAP]^-$. A cristalização a frio é observada no intervalo entre 223 e 253 K (-50 e -20 °C), sendo que, não foi verificada qualquer relação entre a temperatura de transição e composição do sistema.

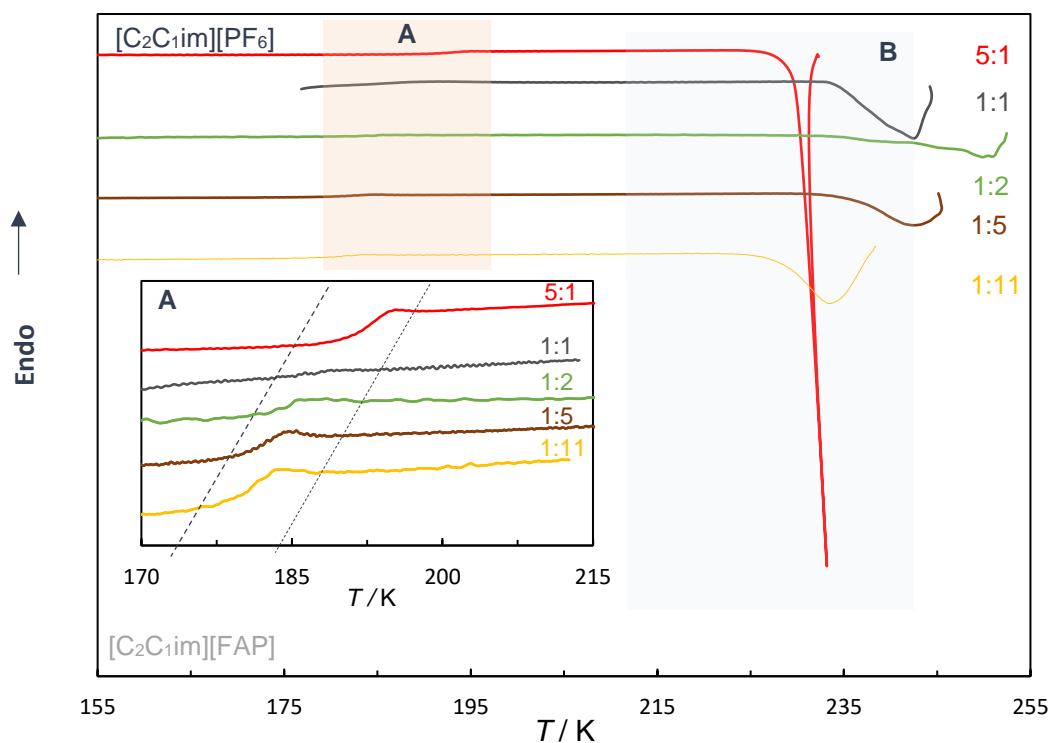


Figura 5.18. Representação das transições de transição vítrea “A” e cristalização a frio “B” para as misturas com diferentes composições do sistema binário $[C_2C_1im][PF_6] + [C_2C_1im][FAP]$ com diferentes composições. Velocidade de varrimento $\beta = 2 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$.

Nas figura 5.19 e 5.20, são respetivamente representados em função da fração molar de $[C_2C_1im][FAP]$ no sistema, os valores de T_g e $\Delta_{gl}^1 C_{p,m}^0$, para as composições em que foi observada a ocorrência desta transição.

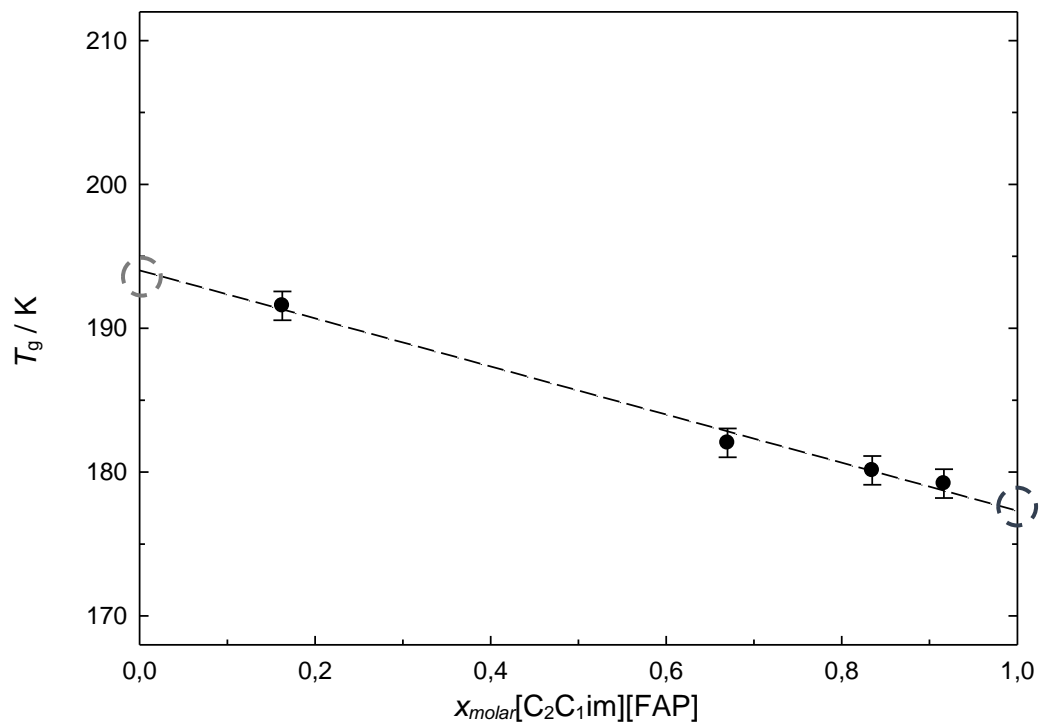


Figura 5.19. Representação gráfica de temperatura de transição vítrea, T_g em função da fração molar de $[C_2C_1im][FAP]$.

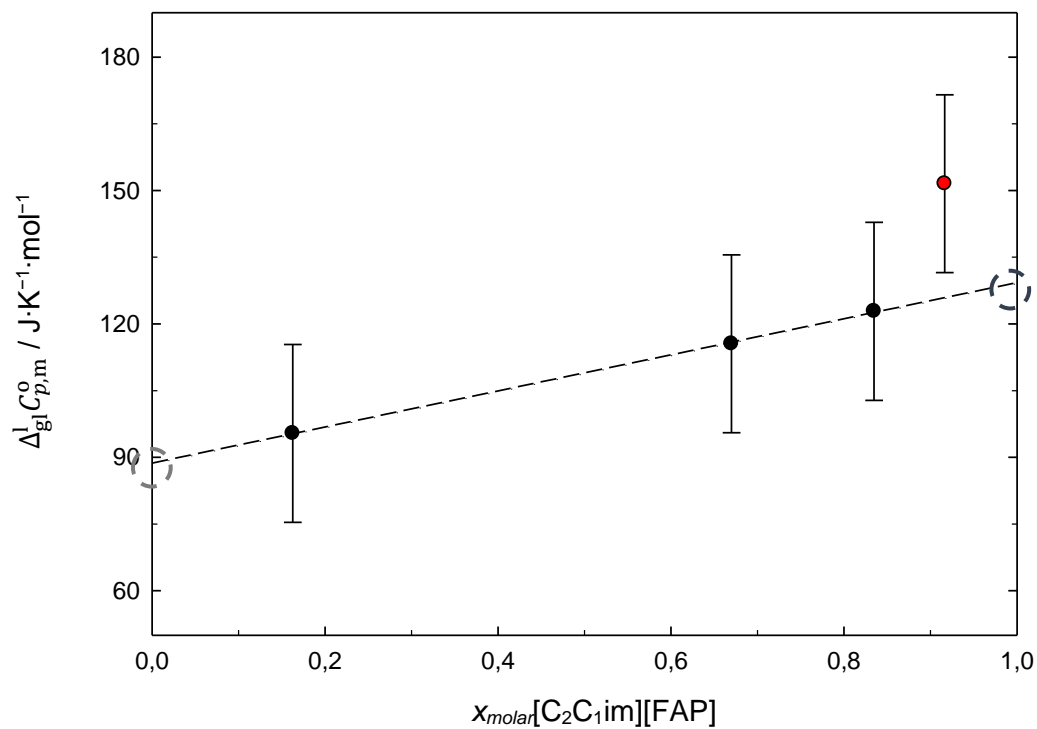


Figura 5.20. Representação gráfica da variação da capacidade calorífica associada à transição vítrea, $\Delta_{gl}^l C_{p,m}^o$ em função da fração molar de $[C_2C_1im][FAP]$. ● $[C_2C_1im][OTf]:[C_2C_1im][FAP]$ nas proporções (5:1), (1:2) e (1:5); ● $[C_2C_1im][OTf]:[C_2C_1im][FAP]$ (1:11).

Os resultados apresentados na figura 5.19, evidenciam uma boa correlação linear entre a temperatura de transição vítrea e a composição do sistema. Isto sugere

que a mistura de $[\text{C}_2\text{C}_{1\text{im}}][\text{PF}_6]$ com $[\text{C}_2\text{C}_{1\text{im}}][\text{FAP}]$ apresenta um comportamento próximo do ideal, o que possibilita a previsão das temperaturas de transição vítrea para as outras composições de mistura, podendo esta relação ser também estendida para estimar os valores de T_g dos líquidos iônicos parentes. Adicionalmente, é observado que o aumento da concentração do anião $[\text{FAP}]^-$ diminui a temperatura de transição vítrea, o que sugere que a introdução deste ião destabiliza a fase sólida. Esta observação é coerente com o que foi referido anteriormente na discussão da influência da composição da mistura no processo de solidificação. Relativamente aos resultados de variação de capacidade calorífica associada à transição vítrea (figura 5.21), foi também verificada uma boa correlação linear entre esta propriedade e a composição do sistema, exceto para a mistura $[\text{C}_2\text{C}_{1\text{im}}][\text{PF}_6]:[\text{C}_2\text{C}_{1\text{im}}][\text{FAP}]$ com composição (1:11). Apesar disto, é observado que o valor de $\Delta_{\text{gl}}^1 C_{p,m}^0$ aumenta com a concentração de $[\text{FAP}]^-$. Os resultados de transição vítrea e variação de capacidade calorífica apresentados graficamente as figuras 5.20 e 5.21 são apresentados a tabela 5.17 em conjunto com os valores previstos para $[\text{C}_2\text{C}_{1\text{im}}][\text{FAP}]$ com base nas correlações encontradas entre estas propriedades e a composição de mistura binária. Tal como é observado os valor de T_g previsto para $[\text{C}_2\text{C}_{1\text{im}}][\text{FAP}]$ está de acordo com o valor anteriormente estimado com ase os resultadas das misturas de $[\text{C}_2\text{C}_{1\text{im}}][\text{PF}_6]:[\text{C}_2\text{C}_{1\text{im}}][\text{FAP}]$, o que valida os resultados experimentais obtidos. No entanto tal não é verificado para $\Delta_{\text{gl}}^1 C_{p,m}^0$, podendo isto ser resultado da elevada incerteza associada à determinação desta propriedade

Tabela 5.17. Temperaturas de transição vítrea, T_g , e variação da capacidade calorífica à temperatura de transição vítrea, $\Delta_{\text{gl}}^1 C_{p,m}^0$, para as misturas do sistema binário $[\text{C}_2\text{C}_{1\text{im}}][\text{PF}_6] + [\text{C}_2\text{C}_{1\text{im}}][\text{FAP}]$.

Mistura	T_g / K	$\Delta_{\text{gl}}^1 C_{p,m}^0 / \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
$[\text{C}_2\text{C}_{1\text{im}}][\text{PF}_6]^a$	194	89
$[\text{C}_2\text{C}_{1\text{im}}][\text{PF}_6]:[\text{C}_2\text{C}_{1\text{im}}][\text{FAP}]$ 11:1 ^a	192,7	92
$[\text{C}_2\text{C}_{1\text{im}}][\text{PF}_6]:[\text{C}_2\text{C}_{1\text{im}}][\text{FAP}]$ 5:1	191,6	95
$[\text{C}_2\text{C}_{1\text{im}}][\text{PF}_6]:[\text{C}_2\text{C}_{1\text{im}}][\text{FAP}]$ 2:1 ^a	187,8	104
$[\text{C}_2\text{C}_{1\text{im}}][\text{PF}_6]:[\text{C}_2\text{C}_{1\text{im}}][\text{FAP}]$ 1:1 ^a	185,6	109
$[\text{C}_2\text{C}_{1\text{im}}][\text{PF}_6]:[\text{C}_2\text{C}_{1\text{im}}][\text{FAP}]$ 1:2	182,0	116
$[\text{C}_2\text{C}_{1\text{im}}][\text{PF}_6]:[\text{C}_2\text{C}_{1\text{im}}][\text{FAP}]$ 1:5	180,1	123
$[\text{C}_2\text{C}_{1\text{im}}][\text{PF}_6]:[\text{C}_2\text{C}_{1\text{im}}][\text{FAP}]$ 1:11 ^b	179,2	152 (126)
$[\text{C}_2\text{C}_{1\text{im}}][\text{FAP}]^a$	177,2	129

a) Valores estimados com base na dependência de T_g e $\Delta_{\text{gl}}^1 C_{p,m}^0$ com a composição de mistura binária.

b) Valor obtido experimentalmente (valor estimado). Incertezas estimadas: T ($\pm 0,5 \text{ K}$); $\Delta_{\text{gl}}^1 C_{p,m}^0$ ($\pm 20 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$).

Apesar das diferenças verificadas no processo de solidificação para as diferentes composições estudadas, verificou-se a ocorrência de cristalização para todas as composições, o que possibilitou um estudo completo do comportamento fásico deste sistema binário. Na figura 5.21 são apresentados os termogramas obtidos de “DSC” obtidos para as diferentes composições de misturas binárias entre os líquidos iônicos $[C_2C_{1im}][PF_6]:[C_2C_{1im}][FAP]$, correspondente ao aquecimento das amostras após a sua cristalização, em conjunto com os termogramas obtidos para os líquidos iônicos puro.

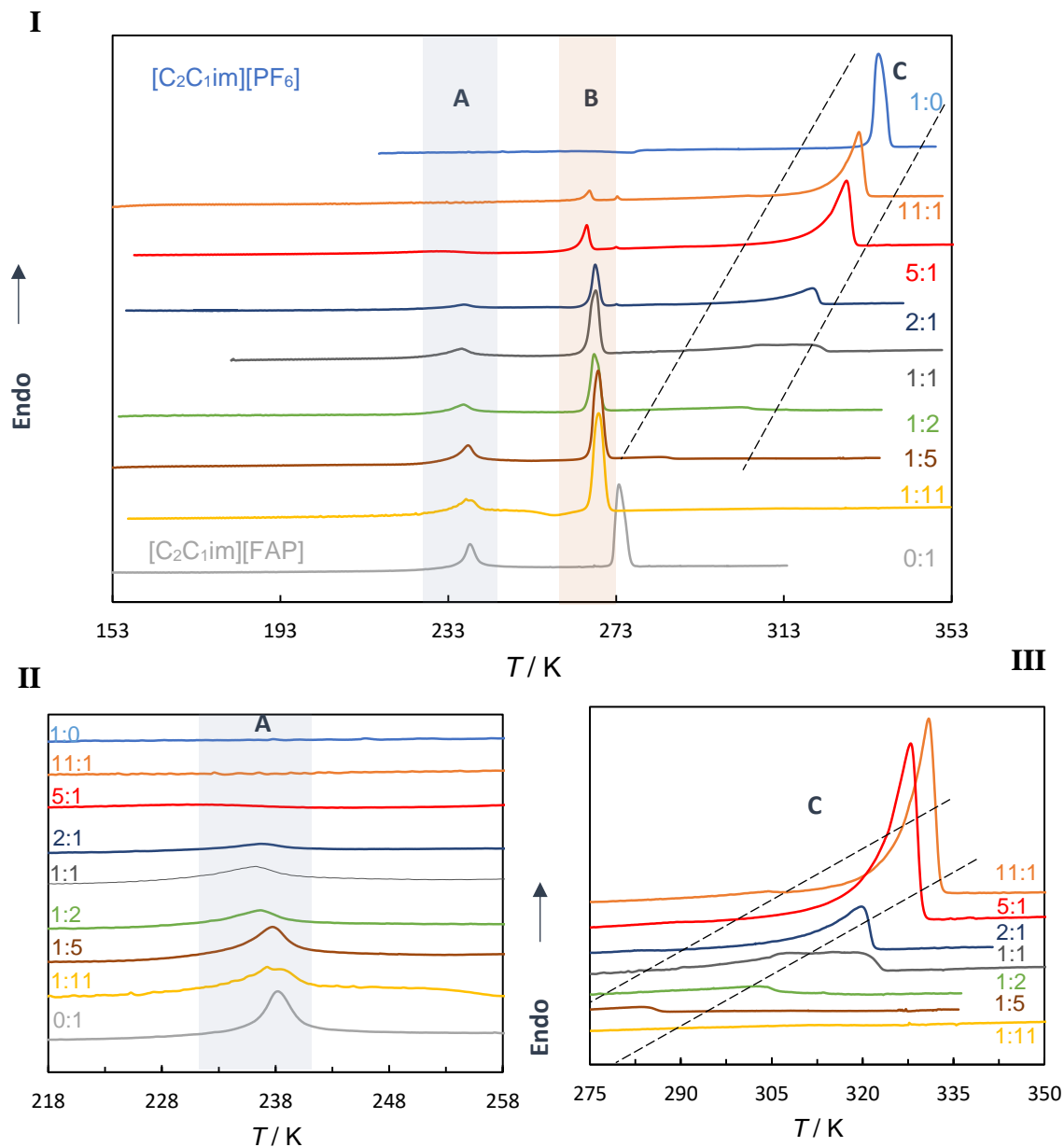


Figura 5.21. Representação dos termogramas obtidos num aquecimento da amostra cristalizada entre 153 e 353 K (−120 e 80 °C) para as misturas do sistema $[C_2C_{1im}][PF_6]:[C_2C_{1im}][FAP]$ com diferentes composições. I: Intervalo completo; II: Intervalo entre 218 e 258 K (−55 e −15 °C) (foco na transição sólido-sólido de $[C_2C_{1im}][FAP]$); III: Intervalo entre 275 e 350 K (2 e 77 °C) (foco a depressão da temperatura de fusão e no alargamento do pico de fusão).

Para a maioria das diferentes composições de mistura binária estudadas, foram registadas a ocorrência de três transições endotérmicas. Os picos que surgem na região A, por volta de 233 K ($-40\text{ }^{\circ}\text{C}$) coincidem com a transição sólido-sólido de $[\text{C}_2\text{C}_{1\text{im}}][\text{FAP}]$, o que explica o facto desta transição ser menos visível para misturas com menor concentração de anião $[\text{FAP}]^-$ (figura 5.21 – II). As restantes transições estão associadas à fusão da mistura, sendo que “B” ocorre à temperatura eutética e corresponde à transição da região bifásica $[\text{C}_2\text{C}_{1\text{im}}][\text{PF}_6] (\text{s}) + [\text{C}_2\text{C}_{1\text{im}}][\text{FAP}] (\text{s})$ para uma região bifásica constituída pela fase sólida de um dos componentes e uma fase líquida de mistura. As transições observadas na região “C” correspondem à fusão do componente que permanece cristalizado após a transição “B”, originando uma região monofásica no estado líquido. Atendendo à figura 5.21, é observado que à medida que se aumenta a concentração de $[\text{FAP}]^-$ no sistema, o pico correspondente à transição “C” é cada vez mais largo e menos definido, sendo também observado um deslocamento para temperaturas mais baixas (figura 5.21 – III). Isto é prolongado até $[\text{C}_2\text{C}_{1\text{im}}][\text{PF}_6]:[\text{C}_2\text{C}_{1\text{im}}][\text{FAP}]$ com a composição (1:11), onde este pico não é observado. Isto sugere que com o aumento da concentração de $[\text{FAP}]^-$ o sistema aproxima-se da composição eutética, sendo que os termogramas sugerem que a composição de $[\text{C}_2\text{C}_{1\text{im}}][\text{PF}_6]:[\text{C}_2\text{C}_{1\text{im}}][\text{FAP}]$ com a composição (1:11) coincide ou está próxima da composição eutética, dado que para esta mistura a fusão da região bifásica $[\text{C}_2\text{C}_{1\text{im}}][\text{PF}_6] (\text{s}) + [\text{C}_2\text{C}_{1\text{im}}][\text{FAP}] (\text{s})$ ocorre apenas num passo.

Estas observações são mais evidentes pela construção do diagrama de fases e a representação gráfica das entalpias das transições observadas em função da composição do sistemas. Estes resultados são apresentados na tabela 5.18. A forma assimétrica dos picos de fusão dificulta a determinação das temperaturas de *onset*, com base nisto, de modo a uniformizar a determinação das temperaturas dos picos, aplicou-se a seguinte correção, com base na diferença entre T_{onset} e T_{pico} obtido para um dos líquidos iónicos puros, $[\text{C}_2\text{C}_{1\text{im}}][\text{FAP}]$.

$$T_{\text{onset}} = T_{\text{pico}} - 1,6 \quad (5.4)$$

Na figura 5.22 é apresentado o diagrama de fases contruído com base nas temperaturas experimentais das transições verificadas. Adicionalmente, é apresentado a tracejado o diagrama de fases teórico previsto pela aplicação da equação de Schroeder-Van Laar.

Tabela 5.18 Temperaturas e entalpias associadas às transições observadas para as diferentes composições do sistema $[C_2C_{1im}][OTf] + [C_2C_{1im}][FAP]$.

[OTf]:[FAP]	A		B		C	
	T K	$\frac{\Delta H_m^0}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	T K	$\frac{\Delta H_m^0}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	T K	$\frac{\Delta H_m^0}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$
11:1	-----	-----	264,7	0,9	329,1	15,0
5:1	227,7	0,7	263,8	2,1	326,2	12,7
2:1	234,2	1,6	266,2	5,2	318,0	8,8
1:1	233,8	3,6	265,5	7,2	313,4	5,1
1:2	234,2	4,1	266,8	9,6	300,6	2,8
1:5	235,3	5,6	266,5	11,7	281,7	0,4
1:11	234,8	4,1	266,4	13,0	-----	-----

Incertezas estimadas: Incertezas estimadas: $T (\pm 0,5 \text{ K})$; $\Delta_s H_m^0 (\pm 1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$.

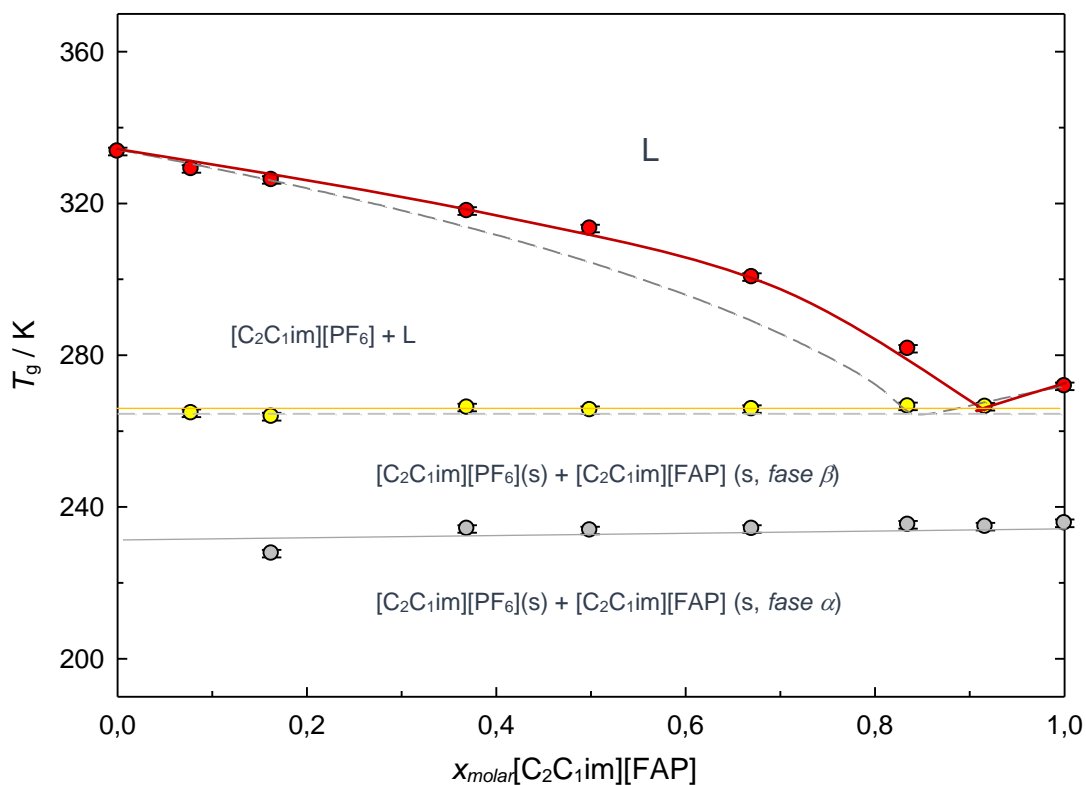


Figura 5.22. Diagrama de fases construído para o sistema $[C_2C_{1im}][PF_6]:[C_2C_{1im}][FAP]$. Linha de equilíbrio sólido-líquido —●— ; linha de eutético —●— ; transição sólido-sólido —●—. Comportamento teórico previsto pela aplicação da equação de Schroeder - Van Laar — — — .

Atendendo à figura 5.22 é observado que o sistema $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{PF}_6]:[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{FAP}]$ apresenta um diagrama de fases clássico de um sistema binário com formação de eutético simples. Os resultados experimentais demonstram um aumento na temperatura de fusão em relação ao comportamento previsto, o que sugere uma instabilização da fase líquida. Estes desvios são mais significativos para composições mais ricas em $[\text{FAP}]^-$, o que sugere que a introdução deste ião faz com que este sistema binário apresente desvios ao comportamento ideal. Isto poderá estar relacionado com alterações na organização e estruturação do sistema, como resultado de diferenças de tamanho e natureza entre estes dois iões. Xiao *et al.*²⁷ demonstraram a ocorrência nano-segregação e formação de redes iónicas com blocos, em misturas de líquidos iónicos com o mesmo catião e aniões de dimensões distintas. Adicionalmente Voroshylova *et al.*²⁸ verificaram por estudos computacionais que a adição do anião $[\text{FAP}]^-$ contribui para que o sistema binário se afaste do comportamento ideal. Um desvio do ponto eutético também é visível, sendo que os resultados experimentais demonstram um deslocamento deste ponto para composições com uma maior concentração de anião $[\text{FAP}]^-$.

O diagrama de fases deste sistema pode também ser visualizado com base na variação das entalpias de fusão com a composição das misturas (figura 5.23). Nesta figura é observado com maior clareza o que já foi referido com base na interpretação dos termogramas. O aumento da concentração de $[\text{FAP}]^-$ resulta num aumento de entalpia da transição que ocorre à temperatura eutética (designada por “B”), acompanhado por uma diminuição da entalpia de fusão da transição denotada como “C” correspondente ao equilíbrio sólido-líquido.

A variação de entalpia do processo correspondente à fusão do eutético varia linearmente com o aumento da composição do sistema até à composição eutética. Este comportamento é o esperado para um sistema binário com eutético simples e em que o valor da variação de entalpia para a composição do ponto eutético corresponde a um valor intermédio das entalpias de fusão de cada um dos componente puros e que está relacionado com a proporção de cada um dos componentes.

Devido ao facto de a composição do ponto eutético apresentar concentrações muito elevadas de $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{FAP}]$ e dado a que não foram estudadas composições com $x_{\text{molar}}[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{FAP}]$ superiores à da composição eutética, não foi possível descrever o comportamento do sistema nesta região de composição.

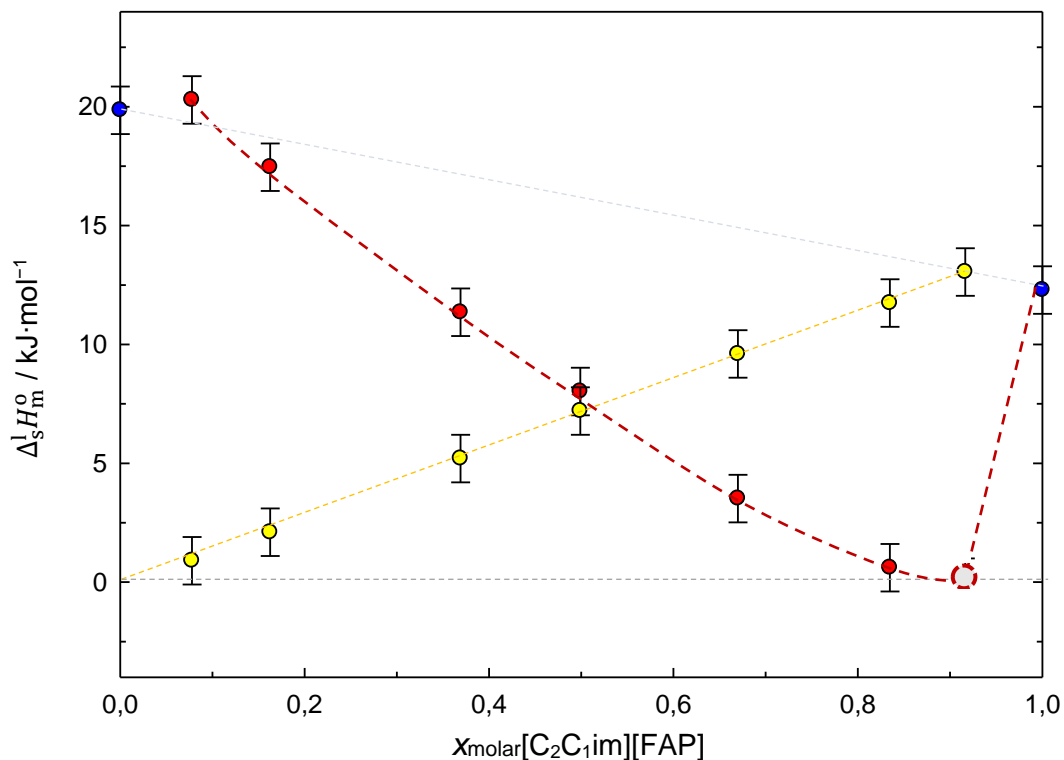


Figura 5.23. Representação da entalpia de fusão das misturas de $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{PF}_6] + [\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{FAP}]$ em função da fração molar de $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{FAP}]$. Linha de equilíbrio sólido-líquido —●—; transição à temperatura eutética —●—; fusão de LIs puros —●—; ponto eutético ●.

Na figura 5.24 são representadas as entalpias da transição sólido-sólido designada por “A” em função da composição do sistema binário. É observada uma boa correlação linear entre estas propriedades, descrito por um aumento da entalpia de transição com o aumento da fração molar de $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{FAP}]$. Isto suporta a hipótese que já foi colocada na apresentação dos termogramas obtidos, onde é indicado que esta transição é associada uma transição sólido-sólido característica do líquido iónico $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{FAP}]$.

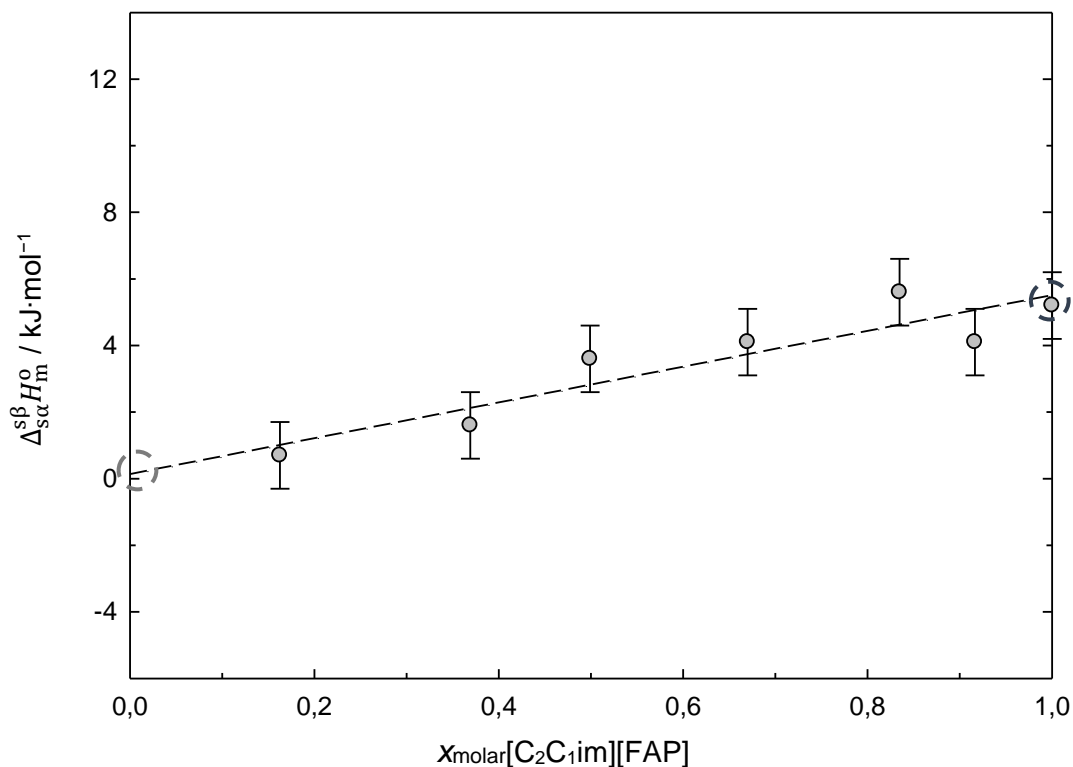


Figura 5.24 Representação da entalpia da transição sólido-sólido (α - β) observada nas misturas do sistema $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{PF}_6] + [\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{FAP}]$, em função da fração molar de $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{FAP}]$.

5.5.2. Determinação de Capacidade Calorífica e Capacidade Calorífica de Excesso de $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{PF}_6]:[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{FAP}]$ com a Composição (1:1)

Tal como já foi referido no início deste capítulo não foi possível medir o valor de capacidade calorífica a 298,15 K para a mistura de composição equimolar deste sistema dado que, no decorrer das experiências de calorimetria de “Drop-Cp” (*drop* de 303 para 293 K) está sobreposta ao campo de fases sólido-líquido “[$\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{PF}_6] + \text{L}$ ” tal como observado e descrito no diagrama de fases, figura 5.21.

5.6. Estudo de Sistema D: $[\text{C}_{12}\text{C}_1\text{im}][\text{PF}_6] + [\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{FAP}]$

Derivado dos resultados obtidos para o sistema anterior, $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{PF}_6]:[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{FAP}]$ surgiu o interesse de estudar o efeito da introdução de um catião de cadeia alquílica longa no comportamento fásico do sistema. Para tal, estudou-se a sistemas binário resultante da mistura dos líquido iónicos $[\text{C}_{12}\text{C}_1\text{im}][\text{PF}_6]$ e $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{FAP}]$. Esta mistura é efetivamente um sistema mais complexo que os anteriores dado que temos um sistema constituído por dois catiões e dois aniões. Devido

ao aumento de constituintes este sistema é intrinsecamente mais complexo, podendo em alguns casos apresentar a formação de quatro sólidos cristalinos resultantes da combinação entre os dois catiões e dois aniões. Na figura 5.25, são apresentados os frascos rotulados utilizados para o armazenamento das misturas binárias, $[C_{12}C_1im][PF_6]:[C_2C_1im][FAP]$.

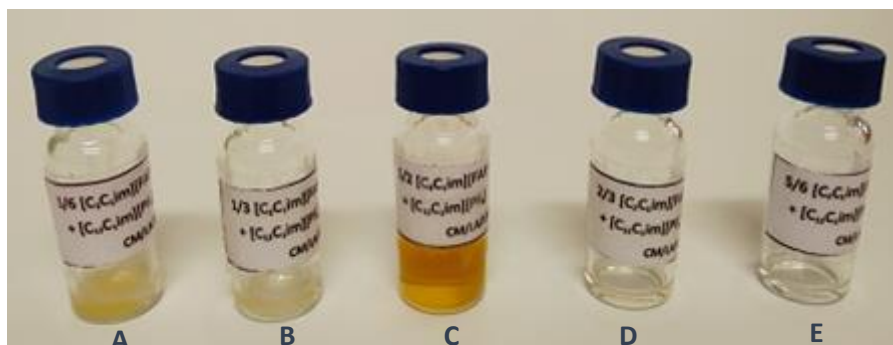


Figura 5.25. Frascos de amostras utilizados para o armazenamento das misturas do sistema binário $[C_{12}C_1im][PF_6] + [C_2C_1im][FAP]$, com diferentes proporções de $[C_{12}C_1im][PF_6]:[C_2C_1im][FAP]$: A: (5:1); B: (2:1); C: (1:1); D: (1:2); E: (1:5).

Na tabela 5.19 são apresentadas informações acerca da composição das misturas preparadas com base nos líquidos iônicos $[C_{12}C_1im][PF_6]$ e $[C_2C_1im][FAP]$.

Tabela 5.19. Informações relativas à preparação das misturas do sistema binário $[C_{12}C_1im][PF_6] + [C_2C_1im][FAP]$; frações molar de cada componente e massa molar das misturas preparadas.

Mistura $[C_{12}C_1im][PF_6]:[C_2C_1im][FAP]$	$x_{molar}[C_{12}C_1im][PF_6]$	$x_{molar}[C_2C_1im][FAP]$	$M / g \cdot mol^{-1}$
5:1	0,82818	0,17182	423,85
2:1	0,66934	0,33066	449,23
1:1	0,50145	0,49855	476,05
1:2	0,34503	0,65497	501,05
1:5	0,17573	0,82427	528,10

As massas molares das misturas foram calculadas pela média ponderada das massas molares dos líquidos iônicos puros

Após o período de 48 horas na estufa a 343 K (70 °C) foi observado a formação de duas fases líquidas para a composição da mistura equimolar, $[C_{12}C_1im][PF_6]:[C_2C_1im][FAP]$ com a composição (1:1). Isto faz com que não seja possível conhecer com exatidão a composição da amostra utilizada para a experiência de “DSC”, desta forma não será apresentado o comportamento térmico desta mistura.

5.6.1. Estudo de Comportamento Térmico das Misturas do Sistema Binário $[C_2C_{1im}][PF_6] + [C_2C_{1im}][FAP]$

À semelhança do observado para o sistema anterior foi verificado que a solidificação num arrefecimento rápido é dependente da composição da mistura, sendo que a formação de um estado vítreo foi apenas evidenciada para as misturas mais ricas em $[C_2C_{1im}][FAP]$. Adicionalmente os resultados de “DSC” indicaram que o processo de cristalização deste sistema é mais complexo, tendo sido verificado que esta transição ocorre em múltiplos passos.

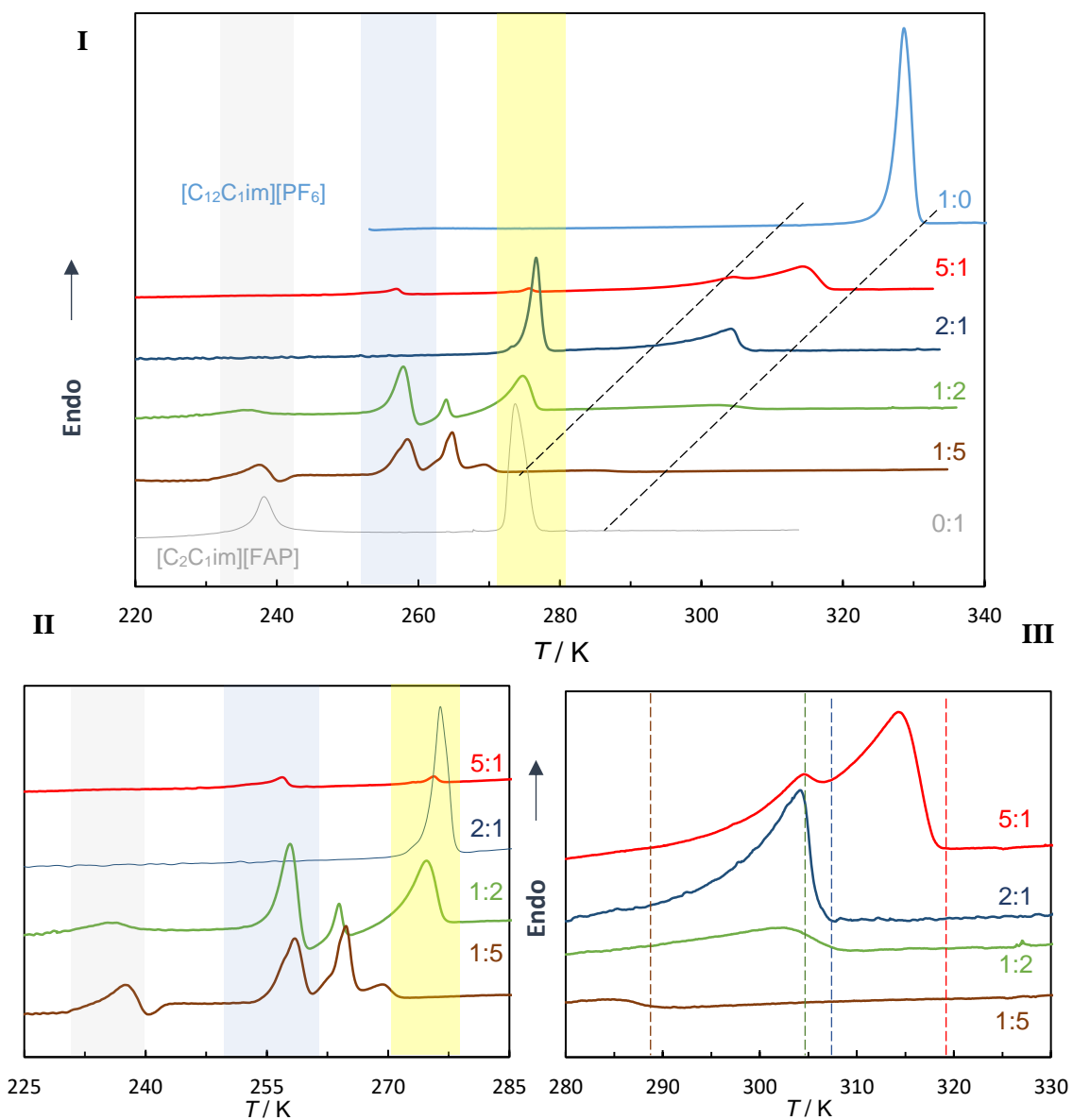


Figura 5.26. Representação dos termogramas obtidos num aquecimento da amostra cristalizada entre 220 e 340 K (-120 a 80 °C) para as misturas do sistema $[C_{12}C_{1im}][PF_6]; [C_2C_{1im}][FAP]$ com diferentes composições. I) Intervalo completo; II) Ampliação entre 225 e 285 K (-48 a 12 °C) ; III) Ampliação entre 280 e 330 K (7 °C e 57 °C) (foco para a depressão da temperatura de fusão). Velocidade de varrimento, $\beta = 2$ K·min $^{-1}$.

À semelhança do que foi observado para a mistura binária anterior, os picos que surgem na região “A”, por volta de 233 K (–40 °C) coincidem com a transição sólido-sólido de $[C_2C_{1im}][FAP]$, o que explica o facto desta transição ser menos visível para misturas com menor concentração de anião $[FAP]^-$ (figura 5.26). Os termogramas apresentados indicam um comportamento fásico mais complexo para misturas com uma maior composição de $[C_2C_{1im}][FAP]$ ($[C_{12}C_{1im}][PF_6]:[C_2C_{1im}][FAP]$ as proporções de (1:2) e (1:5)) que é evidenciado pelo aparecimento de dois picos endotérmicos entre 250 e 265 K, sendo que estas transições poderão indicar a formação de diferentes sólidos cristalinos

As restantes transições estão associadas à fusão da mistura, sendo que “B” corresponde à fusão à temperatura eutética. As transições observadas na região “C” correspondem à fusão na linha de equilíbrio sólido-líquido, associada à fusão do componente que permanece cristalizado após a transição “B”, originando uma região monofásica no estado líquido. Atendendo à figura 5.26, é observado que à medida que se aumenta a concentração de $[C_2C_{1im}][FAP]$ no sistema, o pico correspondente à transição “C” é cada vez mais largo e menos definido, sendo também observado um deslocamento para temperaturas mais baixas (figura 5.26 – III).

A possível presença de diferentes sólidos cristalinos e a sobreposição do equilíbrio líquido-líquido com o equilíbrio sólido-líquido, evidenciam a complexidade deste sistema binário. A maior complexidade deste sistema em comparação com o anterior é resultante da presença de quatro espécies iónicas distintas no sistema (dois aniões e dois catiões), é plausível que se verifique um aumento no número de sólidos cristalinos, sendo que apenas considerando as combinações entre os diferentes iões presentes no sistema, é possível a formação de quatro sólidos distintos, $[C_2C_{1im}][FAP]$, $[C_2C_{1im}][PF_6]$, $[C_{12}C_{1im}][FAP]$ e $[C_{12}C_{1im}][PF_6]$. De forma análoga, a separação de fases observada visualmente para a mistura de composição (1:1) poderá estar relacionada com a formação de fases líquidas distintas associadas à presença de interações preferenciais entre os iões, e em especial é possível a existência de duas fases líquidas em equilíbrio, uma mais rica no catião de cadeia longa ($[C_{12}C_{1im}]^+$) e outra mais rica no catião de cadeia curta ($[C_2C_{1im}]^+$).

Devido à complexidade do sistema associado à presença de diversos sólidos a equação de Schroeder-Van Laar não é aplicável a este caso. A figura 5.24 é apresentado o diagrama de fases construído para este sistema.

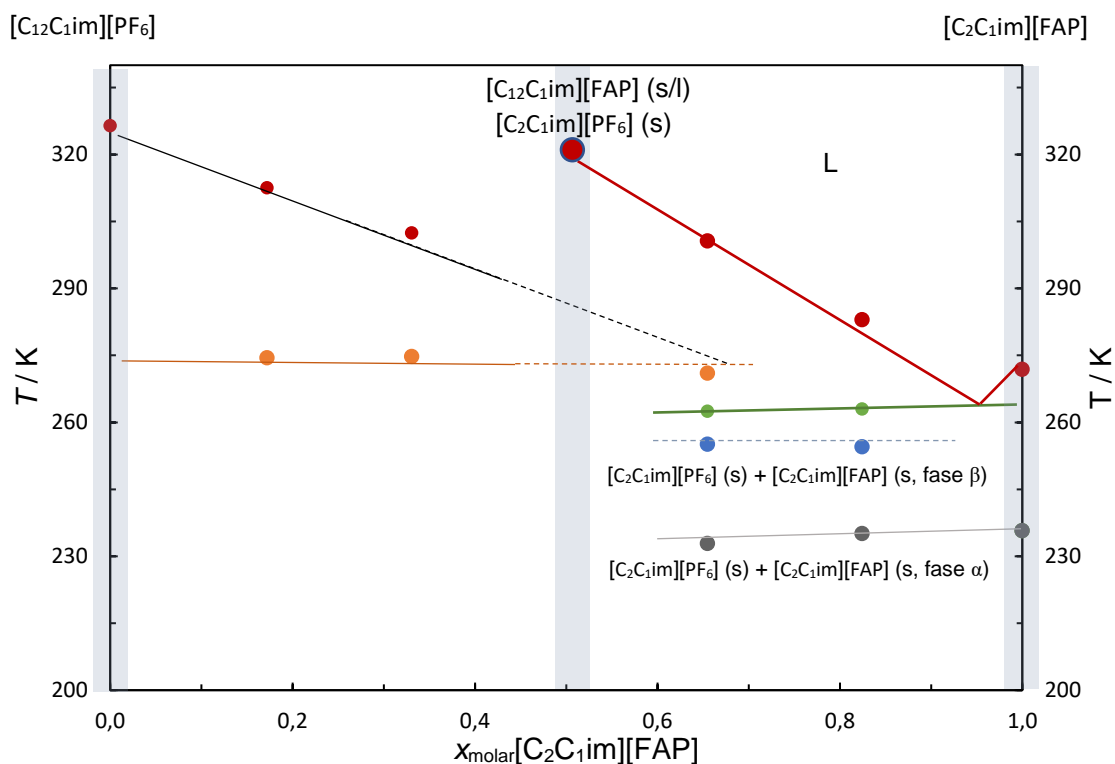


Figura 5.27. Diagrama de fases construído para o sistema $[C_{12}C_{1im}][PF_6] + [C_2C_{1im}][FAP]$. Linha de equilíbrio sólido-líquido —●—; eutético 1 —●—; eutético 2 —●—; transição sólido-sólido $[C_2C_{1im}][FAP]$ (α - β) —●—; transição sólido-sólido 2 —●—.

Tabela 5.20. Temperaturas associadas às transições observadas para as diferentes composições do sistema binário $[C_{12}C_{1im}][PF_6] + [C_2C_{1im}][FAP]$.

Amostra	T_{s-s}	T_{s-s2}	T_{eut1}	T_{eut2}	T_m
$[C_2C_{1im}][PF_6]$	-----	-----	-----	-----	326,4
$[C_2C_{1im}][PF_6]:[C_2C_{1im}][FAP]$ 5:1	-----	-----	274,4	-----	312,5
$[C_2C_{1im}][PF_6]:[C_2C_{1im}][FAP]$ 2:1	-----	-----	274,7	-----	302,4
$[C_2C_{1im}][PF_6]:[C_2C_{1im}][FAP]$ 1:2	232,9	255,1	271,0	262,9	300,6
$[C_2C_{1im}][PF_6]:[C_2C_{1im}][FAP]$ 1:5	235,1	254,4	-----	254,4	283,0
$[C_2C_{1im}][FAP]^a$	235,7	-----	-----	-----	271,8

T_{s-s} linha cinzenta (corresponde à transição sólido-sólido $[C_2C_{1im}][FAP]$ (α - β)); T_{s-s2} linha azul; T_{eut1} linha cor de laranja; T_{eut2} linha verde; T_m linha vermelha. As temperaturas de fusão correspondentes à linha de equilíbrio sólido-líquido foram corrigidas com base em $T_{onset} - T_{pico}$ de fusão de um dos líquidos iônicos puros. Incerteza estimada:

As linhas de equilíbrio sólido-líquido, representadas a vermelho sugerem a formação de uma fase sólida constituída por $[C_2C_{1im}][PF_6]$ na região equimolar ($x_{molar}[C_2C_{1im}][FAP] \sim 0,5$). A conclusão anterior é suportada pela temperatura de fusão, extrapolada com base na informação da linha de líquido observada na região de maior concentração do catião $[C_2C_{1im}]^+$. Esta observação sugere que a separação de fases observada visualmente para a mistura $[C_{12}C_{1im}][PF_6]:[C_2C_{1im}][FAP]$ na proporção de (1:1), corresponde à precipitação do sólido ($[C_2C_{1im}][PF_6]$) e à formação de uma solução líquida predominantemente constituída por $[C_{12}C_{1im}][FAP]$. No entanto, o facto de não se conhecer a temperatura de fusão de $[C_{12}C_{1im}][FAP]$ e da região intermédia do diagrama de fases ser uma região multifásica, a caracterização completa deste diagrama de fases é muito complexa. Contudo a semelhança da região entre $x_{molar}[C_2C_{1im}][FAP] = 0,5$ e 1 deste diagrama de fases, como diagrama de fases construído para o sistema $[C_2C_{1im}][PF_6]:[C_2C_{1im}][FAP]$ suporte a formação do sólido $[C_2C_{1im}][PF_6]$ na região de $x_{molar}[C_2C_{1im}][FAP] \sim 0,5$, pelo que a linha representada a verde corresponde à temperatura eutética da mistura binária $[C_2C_{1im}][PF_6]:[C_2C_{1im}][FAP]$, sendo que foi estimado que ponto eutético tem uma composição de aproximadamente $x_{molar}[C_2C_{1im}][FAP] \sim 0,95$, o que está de acordo com os resultados obtidos neste diagrama de fases. A linha representada a cor de laranja corresponde a uma linha de um eutético envolvendo dois outros sólidos presentes este sistema. O facto desta transição ser observada para composições de $x_{molar}[C_2C_{1im}][FAP]$ superior a 0,5 sugere a existência de equilíbrios de coexistência entre várias fases sólidas, resultante complexidade da possível permuta iónica entre os constituintes. Desta forma a correta / completa interpretação do comportamento físico desta mistura binária $[C_{12}C_{1im}][PF_6]:[C_2C_{1im}][FAP]$ é enormemente facilitada pelo conhecimento dos diagramas de fase dos sistemas binários mais simples envolvendo a combinação destes catiões ($[C_{12}C_{1im}]^+$ e $[C_2C_{1im}]^+$) e aniões ($[PF_6]^-$ e $[FAP]^-$) mas em que é mantido o anião ou o catião (três constituintes). Na figura 5.25 é apresentada um diagrama esquemático dos sistemas binários complementares à mistura $[C_{12}C_{1im}][PF_6]:[C_2C_{1im}][FAP]$, sendo que este diagrama constituído por:

- sistemas binários com anião comum (3 constituintes);
- sistemas binários com catião comum (3 constituintes);
- sistemas binários em que todos os iões envolvidos são diferentes (4 constituintes).

Apesar de $[C_{12}C_{1im}][PF_6]:[C_2C_{1im}][FAP]$ e $[C_2C_{1im}][PF_6]:[C_{12}C_{1im}][FAP]$ serem equivalentes em termos da qualidade dos constituintes envolvidos na sua composição, estes dois sistemas diferenciam-se pelo tipo de relação restritiva existente na proporção relativa destes iões (relação entre concentração de catiões e aniões) o que leva a uma diferenciação do comportamento fásico.

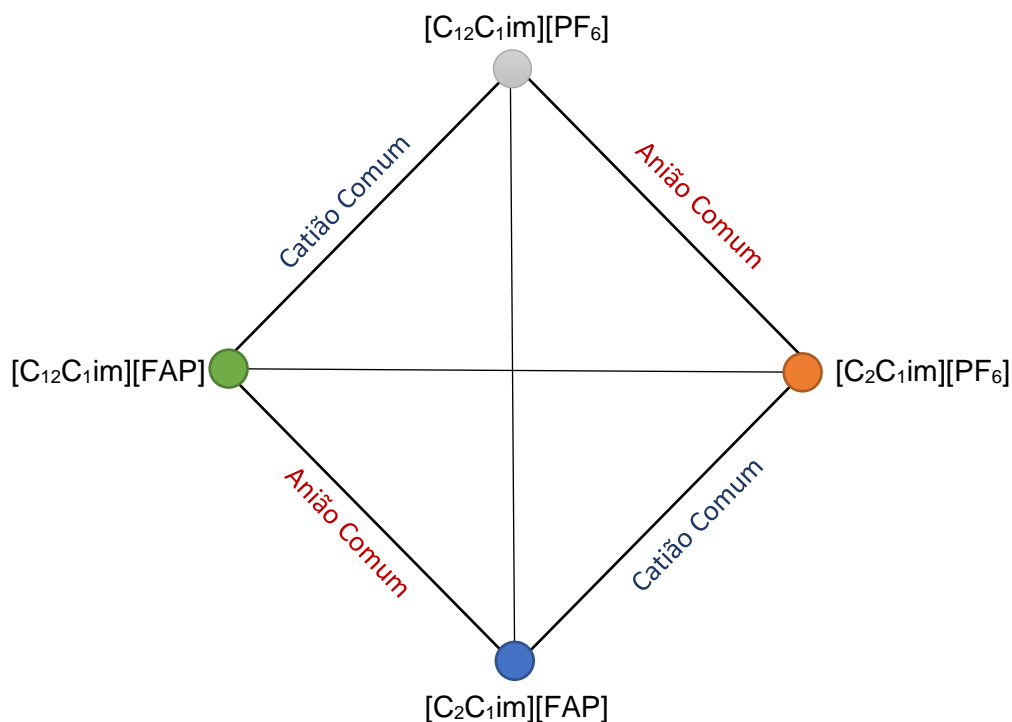


Figura 5.28. Diagrama esquemático dos sistemas binários possíveis envolvendo os catiões ($[C_{12}C_{1im}]^+$ e $[C_2C_{1im}]^+$) e envolvendo os aniões ($[PF_6]^-$ e $[FAP]^-$).

5.6.2. Determinação de Capacidade Calorífica e Capacidade Calorífica de Excesso de $[C_{12}C_{1im}][PF_6]:[C_2C_{1im}][FAP]$ com a Composição (1:1)

Tal como já foi referido no início deste capítulo não foi possível medir o valor de capacidade calorífica a 298,15 K para a mistura de composição equimolar deste sistema, devido ao facto de para esta composição de mistura binária ser observada a separação de duas fases, caracterizada pela coexistência de uma fase sólida e de uma fase líquida, tal como observado e descrito no diagrama de fases, figura 5.27.

Referências Bibliográficas

1. Niedermeyer, H.; Hallett, J. P.; Villar-Garcia, I. J.; Hunt, P. A.; Welton, T., Mixtures of ionic liquids. *Chemical Society Reviews* **2012**, *41* (23), 7780-7802.
2. Sedláková, Z.; Malijevská, I., Solid–liquid equilibrium in the ternary system acetic acid–propanoic acid–formamide. *Fluid Phase Equilibria* **2007**, *261* (1), 129-132.
3. Serra, P. B. P.; Ribeiro, F. M. S.; Rocha, M. A. A.; Fulem, M.; Růžička, K.; Coutinho, J. A. P.; Santos, L. M. N. B. F., Solid-liquid equilibrium and heat capacity trend in the alkylimidazolium PF6 series. *Journal of Molecular Liquids* **2017**, *248*, 678-687.
4. Rodrigues, A. S. M. C.; Santos, L. M. N. B. F., Nanostructuring Effect on the Thermal Behavior of Ionic Liquids. *ChemPhysChem* **2016**, *17* (10), 1512-1517.
5. Fredlake, C. P.; Crosthwaite, J. M.; Hert, D. G.; Aki, S. N. V. K.; Brennecke, J. F., Thermophysical Properties of Imidazolium-Based Ionic Liquids. *Journal of Chemical & Engineering Data* **2004**, *49* (4), 954-964.
6. Tokuda, H.; Hayamizu, K.; Ishii, K.; Susan, M. A. B. H.; Watanabe, M., Physicochemical Properties and Structures of Room Temperature Ionic Liquids. 2. Variation of Alkyl Chain Length in Imidazolium Cation. *The Journal of Physical Chemistry B* **2005**, *109* (13), 6103-6110.
7. Dzyuba, S. V.; Bartsch, R. A., Influence of Structural Variations in 1-Alkyl(aralkyl)-3-Methylimidazolium Hexafluorophosphates and Bis(trifluoromethylsulfonyl)imides on Physical Properties of the Ionic Liquids. *ChemPhysChem* **2002**, *3* (2), 161-166.
8. Every, H.; Bishop, A. G.; Forsyth, M.; MacFarlane, D. R., Ion diffusion in molten salt mixtures. *Electrochimica Acta* **2000**, *45* (8), 1279-1284.
9. Shimizu, Y.; Ohte, Y.; Yamamura, Y.; 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 [Cnmim][Tf2N]. *Chemical Physics Letters* **2009**, *470* (4), 295-299.
10. Bonhôte, P.; Dias, A.-P.; Papageorgiou, N.; Kalyanasundaram, K.; Grätzel, M., Hydrophobic, Highly Conductive Ambient-Temperature Molten Salts. *Inorganic Chemistry* **1996**, *35* (5), 1168-1178.
11. Cooper, E. I.; O'Sullivan, E. J. M., New, Stable, Ambient-Temperature Molten Salts. *ECS Proceedings Volumes* **1992**, *1992-16*, 386-396.
12. Sifaoui, H.; Ait-Kaci, A.; Modarressi, A.; Rogalski, M., Solid–liquid equilibria of three binary systems: {1-Ethyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate+2-

- phenylimidazole, or 4,5-diphenylimidazole or 2,4,5-triphenylimidazole}. *Thermochimica Acta* **2007**, *456* (2), 114-119.
13. Ngo, H. L.; LeCompte, K.; Hargens, L.; McEwen, A. B., Thermal properties of imidazolium ionic liquids. *Thermochimica Acta* **2000**, *357-358*, 97-102.
 14. Domańska, U.; Marciniak, A., Solubility of 1-Alkyl-3-methylimidazolium Hexafluorophosphate in Hydrocarbons. *Journal of Chemical & Engineering Data* **2003**, *48* (3), 451-456.
 15. Nemoto, F.; Kofu, M.; Yamamuro, O., Thermal and Structural Studies of Imidazolium-Based Ionic Liquids with and without Liquid-Crystalline Phases: The Origin of Nanostructure. *The Journal of Physical Chemistry B* **2015**, *119* (15), 5028-5034.
 16. Clough, M. T.; Crick, C. R.; Gräsvik, J.; Hunt, P. A.; Niedermeyer, H.; Welton, T.; Whitaker, O. P., A physicochemical investigation of ionic liquid mixtures. *Chemical Science* **2015**, *6* (2), 1101-1114.
 17. Scheers, J.; Pitawala, J.; Thebault, F.; Kim, J.-K.; Ahn, J.-H.; Matic, A.; Johansson, P.; Jacobsson, P., Ionic liquids and oligomer electrolytes based on the B(CN)₄⁻ anion; ion association, physical and electrochemical properties. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2011**, *13* (33), 14953-14959.
 18. Rocha, M. A. A.; Bastos, M.; Coutinho, J. A. P.; Santos, L. M. N. B. F., Heat capacities at 298.15K of the extended [C_nC₁im][Ntf₂] ionic liquid series. *The Journal of Chemical Thermodynamics* **2012**, *53*, 140-143.
 19. García-Miaja, G.; Troncoso, J.; Romani, L., Excess enthalpy, density, and heat capacity for binary systems of alkylimidazolium-based ionic liquids+water. *The Journal of Chemical Thermodynamics* **2009**, *41* (2), 161-166.
 20. Patterson, D., Structure and the thermodynamics of non-electrolyte mixtures. *Journal of Solution Chemistry* **1994**, *23* (2), 105-120.
 21. Troncoso, J., Isobaric Heat Capacity of Ionic Liquids in Aqueous Solutions. A Review. *Journal of Chemical & Engineering Data* **2019**.
 22. Hunt, P. A.; Ashworth, C. R.; Matthews, R. P., Hydrogen bonding in ionic liquids. *Chemical Society Reviews* **2015**, *44* (5), 1257-1288.
 23. Fumino, K.; Bónsa, A.-M.; Golub, B.; Paschek, D.; Ludwig, R., Non-Ideal Mixing Behaviour of Hydrogen Bonding in Mixtures of Protic Ionic Liquids. *ChemPhysChem* **2015**, *16* (2), 299-304.
 24. Matthews, R. P.; Villar-Garcia, I. J.; Weber, C. C.; Griffith, J.; Cameron, F.; Hallett, J. P.; Hunt, P. A.; Welton, T., A structural investigation of ionic liquid mixtures. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2016**, *18* (12), 8608-8624.

25. Chatel, G.; Pereira, J. F. B.; Debbeti, V.; Wang, H.; Rogers, R. D., Mixing ionic liquids – “simple mixtures” or “double salts”? *Green Chemistry* **2014**, *16* (4), 2051-2083.
26. Vaz, I. C. M.; Bastos, M.; Bernardes, C. E. S.; Canongia Lopes, J. N.; Santos, L. M. N. B. F., Solvation of alcohols in ionic liquids – understanding the effect of the anion and cation. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2018**, *20* (4), 2536-2548.
27. Xiao, D.; Rajian, J. R.; Hines, L. G.; Li, S.; Bartsch, R. A.; Quitevis, E. L., Nanostructural Organization and Anion Effects in the Optical Kerr Effect Spectra of Binary Ionic Liquid Mixtures. *The Journal of Physical Chemistry B* **2008**, *112* (42), 13316-13325.
28. Voroshylova, I. V.; Ferreira, E. S. C.; Malček, M.; Costa, R.; Pereira, C. M.; Cordeiro, M. N. D. S., Influence of the anion on the properties of ionic liquid mixtures: a molecular dynamics study. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2018**, *20* (21), 14899-14918.

Capítulo 6 - Conclusões e Perspetivas Futuras

6.1. Otimização e Avaliação do Funcionamento de um Novo Sistema de Efusão de Knudsen Combinado com uma Microbalança de Cristal de Quartzo (KEQCM III)

6.2. Estudo do Efeito da Metilação na Posição C2 do Anel de Imidazólio em Líquidos Iónicos Baseados no Anião Trifluorometanosulfonato

6.3. Estudo de Misturas Binárias de Líquidos Iónicos

6.1. Otimização e Avaliação do Funcionamento de um Novo Sistema de Efusão de Knudsen Combinado com uma Microbalança de Cristal de Quartzo (KEQCM III)

O teste do funcionamento de um novo sistema de efusão de Knudsen acoplado com uma microbalança de quartzo com base em experiências de teste com um material de referência para a medição de pressões de vapor, demonstrou o bom desempenho deste sistema para o estudo da volatilidade de compostos orgânicos pouco voláteis, sendo indicado para a medição de pressões de vapor em função da temperatura e derivação das propriedades termodinâmicas de vaporização/sublimação deste tipo de compostos. Adicionalmente foi verificado que a metodologia de deteção de massa efundida em tempo real (microbalança de cristal quartzo) produz resultados de qualidade semelhante aos obtidos pela determinação gravimétrica clássica.

Contudo, com este trabalho foi verificado que atualmente o sistema não está preparado para a medição de pressões de vapor de líquidos iónicos, sendo necessário efetuar alterações no desenho do forno.

6.2. Estudo do Efeito da Metilação na Posição C2 do Anel de Imidazólio em Líquidos Iónicos Baseados no Anião Trifluorometanosulfonato

Com base no estudo químico-físico de trifluorometanosulfonato de 1-etil-2,3-dimetilimidazólio, $[^1\text{C}_2^2\text{C}_1^3\text{C}_1\text{im}][\text{OTf}]$ e trifluorometanosulfonato de 1-butil-2,3-dimetilimidazólio, $[^1\text{C}_4^2\text{C}_1^3\text{C}_1\text{im}][\text{OTf}]$ e na comparação com os seus análogos não metilados, foi avaliada a natureza do efeito de metilação na posição C2 do anel de imidazólio nas propriedades químico-físicas destes líquidos iónicos.

Os resultados do estudo de equilíbrio sólido-líquido demonstram que a substituição do hidrogénio na posição 2 por um grupo metilo leva ao aumento da temperatura de fusão. Este efeito é especialmente significativo para os líquidos iónicos de cadeia alquílica mais curta ($[\text{C}_2\text{C}_1\text{C}_1\text{im}][\text{OTf}]$) tendo sido verificado um aumento de temperatura

de fusão superior a 100 K. Com base na racionalização destes resultados em conjunto com as propriedades termodinâmicas de vaporização derivadas a partir dos valores experimentais de pressão de vapor, verificou-se que este efeito deverá estar relacionado a um aumento da entropia absoluta do estado sólido. Isto poderá ser explicado com base no impacto da introdução do grupo metilo na estrutura cristalina do líquido iónico, sendo que a substituição de um átomo de hidrogénio por um grupo mais volumoso poderá conduzir a uma perturbação significativa da estrutura cristalina associada à desproporção entre os volumes do catião e anião. De forma a comprovar esta hipótese num trabalho futuro será necessário recorrer a técnicas de caracterização de fase sólida, como difração de raios-X “XRD”.

O estudo efetuado neste trabalho permitiu também uma melhor compreensão da influência do anião na natureza do efeito da metilação na posição C2 do anel de imidazólio. Com base nos resultados obtidos neste trabalho e na comparação com resultados publicados para líquidos iónicos baseados no anião $[\text{NTf}_2]^-$, é possível racionalizar a natureza do efeito da metilação com base em certas propriedades do anião, nomeadamente dimensão e basicidade. Sendo que os resultados indicam que para aniões maiores e com menores basicidades, ou seja, menor aptidão para interagir com o hidrogénio ácido do anel de imidazólio, como $[\text{NTf}_2]^-$, o efeito da metilação é predominantemente de natureza entrópica, enquanto que para aniões mais pequenos e com uma maior basicidade, $[\text{OTf}]^-$ o efeito da metilação é maioritariamente relacionado com a existência de uma interação por ligação de hidrogénio entre o anião e o hidrogénio ácido. Uma avaliação e racionalização mais aprofundada deste problema, requer o estudo de um maior número de líquidos iónicos de forma a explorar o efeito da basicidade e da perturbação dimensional e conformacional dos diferentes iões.

6.3. Estudo de Misturas Binárias de Líquidos Iónicos

Neste trabalho foram estudados quatro sistemas binários, sendo que foi verificado diversos graus de complexidade.

Para o sistema binário $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2] + [\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{OTf}]$ foi verificada a ausência de formação de sólidos cristalinos, o que é relacionado com um mecanismo de cristalização pouco eficiente devido à mobilidade dos aniões $[\text{NTf}_2]^-$ e $[\text{OTf}]^-$. Adicionalmente foi determinado que a mistura equimolar apresenta uma capacidade calorífica de excesso

de 2,1% o que poderá indicar que o processo de mistura resulta na redução de potencial de interações.

Para o sistema binário **[C₂C₁im][OTf] + [C₂C₁im][FAP]** foi verificada apenas formação de sólido cristalino para a mistura com maior composição de [C₂C₁im][FAP], o que sugere que a introdução do anião [OTf]⁻, dificulta o mecanismo de empacotamento da fase cristalina. Relativamente, às capacidades caloríficas de excesso foram obtidos resultados semelhantes aos obtidos para o sistema [C₂C₁im][NTf₂]:[C₂C₁im][OTf], o que sugere que a introdução de uma base mais fraca no sistema reduz o potencial das interações de hidrogénio entre o anião [OTf]⁻ e o hidrogénio ácido do anel de imidazólio.

Para o sistema **[C₂C₁im][PF₆] + [C₂C₁im][FAP]** foi possível a construção completa do diagrama de fases, sendo que este sistema foi caracterizado como apresentando um comportamento eutético simples, sendo que este ponto está deslocado para composições mais ricas em [FAP]⁻ relativamente ao previsto para uma mistura ideal.

O estudo do sistema **[C₁₂C₁im][PF₆] + [C₂C₁im][FAP]** evidenciou a complexidade do comportamento físico de um sistema binário de líquidos iónicos em que todos iões constituintes são diferentes. Os resultados experimentais indicam a presença de duas linhas de eutético distintas e sugerem a existência de equilíbrios de coexistência entre várias fases sólidas, resultante complexidade da possível permuta iónica entre os constituintes, sendo que um destes equilíbrios corresponde ao sistema binário [C₂C₁im][PF₆]:[C₂C₁im][FAP], em que as linhas de equilíbrio sólido-líquido sugerem a formação de [C₂C₁im][PF₆] para regiões próximas da composição equimolar da mistura binária [C₁₂C₁im][PF₆]:[C₂C₁im][FAP]. Com base nisto, para trabalho futuro seria interessante estudar o comportamento físico dos sistemas binários mais simples envolvendo a combinação destes catiões ([C₁₂C₁im]⁺ e [C₂C₁im]⁺) e aniões ([PF₆]⁻ e [FAP]⁻) mas em que é mantido o anião ou o catião (três constituintes) de forma a poder correlacionar o seu comportamento com o comportamento deste sistema mais complexo.