



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
CURSO DE ENGENHARIA QUÍMICA**

LAÍS COELHO LOPES

**PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS DE MISTURAS BINÁRIAS: LÍQUIDOS
IÔNICOS PRÓTICOS E ÁLCOOIS**

FORTALEZA

2018

LAÍS COELHO LOPES

PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS DE MISTURAS BINÁRIAS: LÍQUIDOS
IÔNICOS PRÓTICOS E ÁLCOOIS

Monografia apresentada ao Curso de Engenharia Química do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Engenharia Química.

Orientadora: Dra. Regiane Silva Pinheiro

FORTALEZA

2018

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca Universitária
Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

L854p Lopes, Laís Coelho.
Propriedades termodinâmicas de misturas binárias : líquidos iônicos próticos e álcoois / Laís Coelho Lopes.
– 2018.
50 f. : il. color.

Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia,
Curso de Engenharia Química, Fortaleza, 2018.
Orientação: Profa. Dra. Regiane Silva Pinheiro.

1. Líquido iônico prótico. 2. Mistura binária. 3. Propriedades termodinâmicas. I. Título.

CDD 660

LAÍS COELHO LOPES

PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS DE MISTURAS BINÁRIAS: LÍQUIDOS
IÔNICOS PRÓTICOS E ÁLCOOIS

Monografia apresentada ao Curso de Engenharia Química do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Engenharia Química.

Aprovada em: 19 /06/2018.

BANCA EXAMINADORA

Dra. Regiane Silva Pinheiro (Orientadora)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

MSC. Aline Mara Maia Bessa
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof^ª. Dra. Rílvia Saraiva Santiago-Aguiar
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Aos meus pais.

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais e à minha irmã pelo suporte e carinho.

Aos amigos de graduação pelo apoio em todos os momentos.

Ao Grupo de Pesquisa em Termodinâmica Aplicada pela infraestrutura disponibilizada e pela boa convivência com os demais participantes.

À Dra. Regiane Pinheiro, pela excelente orientação.

Ao CNPQ, pelo apoio financeiro com a manutenção da bolsa de auxílio durante a execução prática do trabalho.

RESUMO

Nesse trabalho foram produzidos dois líquidos iônicos próticos (LIP's), acetato de 2-hidroxiethylamônio (2-HEAA) e acetato de 2-hidroxiethylamônio (2-HDEAA), com diferentes cátions. Os LIP's foram sintetizados em laboratório, por meio de reação de neutralização entre ácido orgânico e base orgânica. Em seguida, foram secos por rotaevaporação à vácuo e a estrutura química foi analisada por meio de ensaios de Ressonância Magnética Nuclear de H^1 (H^1 RMN). As misturas binárias (2-HEAA + 1-propanol, 2-HEAA + 2-propanol, 2-HDEAA + 1-propanol e 2-HDEAA + 2-propanol) foram preparadas em tubos de ensaios com tampas e homogeneizadas em vórtex. Um densímetro foi utilizado para realizar as medições de densidade e de velocidade do som das amostras em todo o intervalo de composição, na faixa de temperatura (293,15 - 323,15) K e pressão atmosférica. A densidade e a velocidade do som apresentaram valores decrescentes com o aumento da temperatura e crescentes com o aumento da concentração de líquido iônico. O volume molar em excesso foi calculado por meio dos dados experimentais de densidade e ajustado utilizando a equação de Redlich-Kister. Os resultados obtidos para essa propriedade foram majoritariamente negativos, indicando a presença de forças atrativas no sistema e levando à contração de volume. A compressibilidade isentrópica foi calculada utilizando dados experimentais de densidade e de velocidade do som. Para essa propriedade, os resultados cresceram com o aumento da temperatura e decresceram com o aumento da concentração de líquido iônico na mistura.

Palavras-chave: Líquido iônico prótico, Mistura binária, Propriedades termodinâmicas.

ABSTRACT

In this study, two protic ionic liquids (PILs) were produced, 2-hydroxyethylammonium acetate (2-HEAA) and 2-hydroxydiethylammonium acetate (2-HDEAA), with different cations. PILs were synthesized in laboratory by a neutralization reaction between organic acid and organic base. Then, they were dried by rotary evaporation under vacuum and the chemical structure was analyzed by H^1 Nuclear Magnetic Resonance (H^1 NMR) tests. Binary mixtures (2-HEAA + 1-propanol, 2-HEAA + 2-propanol, 2-HDEAA + 1-propanol and 2-HDEAA + 2-propanol) were prepared in lidded test tubes and homogenized in vortex. A densimeter was used to measure density and speed of sound of the samples throughout the composition range, in the temperature range (293,15 - 323,15) K and at atmospheric pressure. The density and speed of sound presented decreasing values with increasing temperature and increasing values as the concentration of the ionic liquids increased. The excess molar volume was calculated using the experimental data of density and adjusted using the Redlich-Kister equation. The results obtained for this property were mostly negative, indicating the presence of attractive forces in the system and that takes to volume contraction. Isentropic compressibility was calculated using experimental data of density and speed of sound. For this property, the results grew with increasing temperature and decreased with increasing ionic liquid concentration in the mixture.

Keywords: Protic ionic liquid, Binary mixture, Thermodynamic properties.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

- Figura 1 - Balança analítica Shimadzu AY 220.....12
- Figura 2 - Agitador de Tubos tipo Vórtex QL-901.....12
- Figura 3 - Densímetro Anton Paar DSA 5000.....12
- Figura 4 - Espectro RMN de ^1H para o 2-HDEAA.....15
- Figura 5 - Espectro RMN de ^1H para o 2-HEAA.....15
- Figura 6 - Densidade de componentes puros e das misturas binárias em diferentes composições e temperaturas. Mistura de 2-HDEAA + 1-propanol: (■) $x_1=0$; (●) $x_1=0,0959$; (▲) $x_1=0,1994$; (▼) $x_1=0,2948$; (□) $x_1=0,4002$; (◄) $x_1=0,5010$; (►) $x_1=0,5994$; (○) $x_1=0,6968$; (△) $x_1=0,8005$; (▽) $x_1=0,9013$; (◄) $x_1=1$17
- Figura 7 - Densidade de componentes puros e das misturas binárias em diferentes composições e temperaturas. Mistura de 2-HDEAA+ 2-propanol: (■) $x_1=0$; (●) $x_1=0,1017$; (▲) $x_1=0,1999$; (▼) $x_1=0,2987$; (□) $x_1=0,3981$; (◄) $x_1=0,5016$; (►) $x_1=0,5896$; (○) $x_1=0,6962$; (△) $x_1=0,7991$; (▽) $x_1=0,9000$; (◄) $x_1=1$18
- Figura 8 - Densidade de componentes puros e das misturas binárias em diferentes composições e temperaturas. Mistura de 2-HEAA+ 1-propanol: (■) $x_1=0$; (●) $x_1=0,1010$; (▲) $x_1=0,1987$; (▼) $x_1=0,2979$; (□) $x_1=0,4012$; (◄) $x_1=0,5015$; (►) $x_1=0,5918$; (○) $x_1=0,6806$; (△) $x_1=0,7945$; (▽) $x_1=0,8903$; (◄) $x_1=1$18
- Figura 9 - Densidade de componentes puros e das misturas binárias em diferentes composições e temperaturas. Mistura de 2-HEAA+ 2-propanol: (■) $x_1=0$; (●) $x_1=0,1020$; (▲) $x_1=0,2004$; (▼) $x_1=0,2991$; (□) $x_1=0,3966$; (◄) $x_1=0,4928$; (►) $x_1=0,5996$; (○) $x_1=0,6924$; (△) $x_1=0,7984$; (▽) $x_1=0,8944$; (◄) $x_1=1$19
- Figura 10 - Volume em excesso para misturas binárias em função da composição nas temperaturas: (O) 293,15 K; (■) 303,15 K, (△) 313,15 K e (●) 323,15 K, à pressão atmosférica. a) 2-HDEAA + 1-propanol; b) 2-HDEAA + 2-propanol; c) 2-HEAA + 1-propanol; d) 2-HEAA + 2-propanol. As curvas sólidas representam a equação de Redlich-Kister.....22
- Figura 11 - Velocidade do som de componentes puros e das misturas binárias em diferentes composições e temperaturas. Mistura de 2-HDEAA + 1-propanol: (■) $x_1=0$; (●)

$x_1 = 0,0959$; (\blacktriangle) $x_1 = 0,1994$; (\blacktriangledown) $x_1 = 0,2948$; (\square) $x_1 = 0,4002$; (\blacktriangleleft) $x_1 = 0,5010$; (\blacktriangleright) $x_1 = 0,6968$; (\triangle) $x_1 = 0,8005$; (∇) $x_1 = 0,9013$; (\triangleleft) $x_1 = 1$27

Figura 12 - Velocidade do som de componentes puros e das misturas binárias em diferentes composições e temperaturas. Mistura de 2-HDEAA+ 2-propanol: (\blacksquare) $x_1 = 0$; (\bullet) $x_1 = 0,1017$; (\blacktriangle) $x_1 = 0,1999$; (\blacktriangledown) $x_1 = 0,2987$; (\square) $x_1 = 0,3981$; (\blacktriangleleft) $x_1 = 0,5016$; (\blacktriangleright) $x_1 = 0,5896$; (\circ) $x_1 = 0,6962$; (\triangle) $x_1 = 0,7991$; (∇) $x_1 = 0,9000$; (\triangleleft) $x_1 = 1$27

Figura 13 - Velocidade do som de componentes puros e das misturas binárias em diferentes composições e temperaturas. Mistura de 2-HEAA+ 1-propanol: (\blacksquare) $x_1 = 0$; (\bullet) $x_1 = 0,1010$; (\blacktriangle) $x_1 = 0,1987$; (\blacktriangledown) $x_1 = 0,2979$; (\square) $x_1 = 0,4012$; (\blacktriangleleft) $x_1 = 0,5015$; (\blacktriangleright) $x_1 = 0,5918$; (\circ) $x_1 = 0,6806$; (\triangle) $x_1 = 0,7945$; (∇) $x_1 = 0,8903$; (\triangleleft) $x_1 = 1$28

Figura 14 - Velocidade do som de componentes puros e das misturas binárias em diferentes composições e temperaturas. Mistura de 2-HEAA+ 2-propanol: (\blacksquare) $x_1 = 0$; (\bullet) $x_1 = 0,1020$; (\blacktriangle) $x_1 = 0,2004$; (\blacktriangledown) $x_1 = 0,2991$; (\square) $x_1 = 0,3966$; (\blacktriangleleft) $x_1 = 0,4928$; (\blacktriangleright) $x_1 = 0,5996$; (\circ) $x_1 = 0,6924$; (\triangle) $x_1 = 0,7984$; (∇) $x_1 = 0,8944$; (\triangleleft) $x_1 = 1$28

Figura 15 - Compressibilidade isentrópica para misturas de LI's + álcoois em função da composição nas temperaturas: (O), 293.15 K; (\blacksquare), 303.15 K; (\triangle), 313.15 K and (\bullet), 323.15 K; à pressão atmosférica. a) 2-HDEAA + 1-propanol; b) 2-HDEAA + 2-propanol; c) 2-HEAA + 1-propanol; d) 2-HEAA + 2-propanol.....31

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Reagentes utilizados no trabalho	11
Tabela 2 - Estrutura química do 2-HEAA e do 2-HDEAA	14
Tabela 3 - Densidade experimental para componentes puros e misturas binárias (2-HDEAA + 1-propanol, 2-HDEAA + 2-propanol, 2-HEAA + 1-propanol e 2-HEAA + 2-propanol) em T = (293,15 a 323,15) K e à pressão atmosférica.....	16
Tabela 4 - Parâmetros estimados para densidade utilizando regressão linear	20
Tabela 5 - Parâmetros estimados, a diferentes temperaturas (T), para volume molar em excesso, utilizando a equação de Redlich-Kisten, e desvio padrão (σ)	25
Tabela 6 - Dados de velocidade do som experimental para componentes puros e misturas binárias (2-HDEAA + 1-propanol, 2-HDEAA + 2-propanol, 2-HEAA + 1-propanol e 2-HEAA + 2-propanol) em T = (293,15 a 323,15) K e à pressão atmosférica.....	26
Tabela 7 - Parâmetros estimados para velocidade do som utilizando regressão linear	29

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

EMBRAPA	Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
GPTA	Grupo de Pesquisa em Termodinâmica Aplicada
HDEAA	Acetato de 2-hidroxi-dietilamônio
HEAA	Acetato de 2- hidroxietilamônio
LI	Líquido iônico
LIA's	Líquido iônico aprótico
LIP's	Líquido iônico prótico
M	Massa molar
M ^E	Propriedade em excesso
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
T	Temperatura
V ^E	Volume molar em excesso
VOC's	Volatile Organic Solvents
x	Fração mássica

LISTA DE SÍMBOLOS

ρ	Densidade
Σ	Somatório
σ	Desvio padrão
v	Velocidade do som
κ_s	Compressibilidade isentrópica

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	1
2 OBJETIVOS	3
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
3.1 Líquidos iônicos	4
3.2 Álcoois	7
3.3 Propriedades Termodinâmicas	8
<i>3.3.1 Densidade</i>	8
<i>3.3.2 Velocidade do Som</i>	8
<i>3.3.3 Volume em Excesso</i>	9
<i>3.3.4 Compressibilidade Isentrópica</i>	10
4 MATERIAIS E MÉTODOS	11
4.1 Materiais	11
4.2 Equipamentos	11
4.3 Métodos	12
<i>4.3.1 Síntese de líquidos iônicos próticos (LIP's)</i>	12
<i>4.3.2 Preparação de misturas binárias</i>	13
5 REDULTADOS E DISCUSSÃO	14
5.1 Líquidos Iônicos Próticos	14
5.2 Propriedades termodinâmicas	16
<i>5.2.1 Densidade</i>	16
<i>5.2.2 Volume em Excesso</i>	21
<i>5.2.3 Velocidade do Som</i>	25
<i>5.2.4 Compressibilidade Isentrópica</i>	30
6 CONCLUSÃO	34
SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS	35
REFERÊNCIAS	36

1 INTRODUÇÃO

Os líquidos iônicos (LI's) são sais formados por cátions orgânicos e ânions orgânicos ou inorgânicos que apresentam ponto de fusão geralmente inferior à 100°C. O interesse em seu estudo está relacionado com a substituição mais ecológica de alguns solventes orgânicos voláteis, uma vez que possuem baixa volatilidade, tornando-os conseqüentemente pouco inflamáveis e explosivos. Além disso, eles possuem propriedades diversificadas de acordo com os íons utilizados na sua síntese, fazendo com que tenha uma grande gama de aplicações, como solventes em catálise, polimerizações e extrações.

Esses sais possuem também outras características benéficas, como estabilidade química, boa solubilidade em compostos orgânicos e inorgânicos, alguns possuem alta polaridade, permanência no estado líquido em uma ampla faixa de temperatura e a possibilidade de serem reutilizados. Os líquidos iônicos próticos (LIP's), além das características gerais dos líquidos iônicos, possuem simplicidade de síntese, baixo custo e baixa toxicidade.

Os álcoois são compostos que apresentam grupo hidroxila ligado a um carbono saturado. Eles possuem inúmeras aplicações, como nas indústrias de bebidas, de medicamentos e de combustíveis. Além disso, podem ser utilizados como solventes. Álcoois com cadeia carbônica pequena, como 1-propanol e 2-propanol, são bons solventes para sais, por conta da sua polaridade.

O estudo das propriedades termodinâmicas dos LI's puros e suas misturas com outros solventes são relevantes industrialmente, como projeto de equipamentos e controle de processos. Além disso, algumas propriedades podem ser utilizadas para analisar as interações intermoleculares entre LI's e outros solventes.

Neste trabalho foram sintetizados os líquidos iônicos próticos acetato de 2-hidroxietilamônio (2-HEAA) e acetato de 2-hidroxi-dietilamônio (2-HDEAA) através de reação de neutralização. Dados experimentais de densidade e velocidade do som foram obtidos para os líquidos iônicos produzidos e para álcoois (1-propanol e 2-propanol) puros, bem como para suas misturas binárias 2-HDEAA + 1-propanol, 2-HDEAA + 2-propanol, 2-HEAA + 1-propanol e 2-HEAA + 2-propanol) nas temperaturas $T = (293,15; 303,15; 313,15$ e $323,15)$ K e à pressão atmosférica. Com esses dados experimentais, foram calculados o volume molar em excesso e a compressibilidade isentrópica, com o intuito de analisar o comportamento dessas propriedades e das interações intermoleculares nesses sistemas.

Essas misturas de líquidos iônicos com álcoois foram estudadas com o intuito de entender as interações intermoleculares que podem ocorrer entre misturas de solvente (líquidos iônicos) e de soluto (álcoois) com características polares. Essa análise é relevante por esses líquidos iônicos poderem ser utilizados para extrair álcoois de misturas azeotrópicas com alcanos do corte da gasolina (pentano, hexano, heptano e octano) como alternativa para o processo de destilação

Além disso, os álcoois podem ser utilizados nesses sistemas para reduzir a viscosidade da mistura, uma vez que uma das desvantagens no uso dos líquidos iônicos é sua alta viscosidade, que dificulta os processos de mistura e de transferência de massa.

O 1-propanol e o 2-propanol foram utilizados nesse trabalho, com o intuito de avaliar o efeito da variação da cadeia nas propriedades das misturas. Além disso, são menos tóxicos e inflamáveis com relação aos álcoois de cadeia menor e possuem uma menor quantidade de informações na literatura.

2 OBJETIVOS

- Sintetizar líquidos iônicos próticos (2-HEAA e 2-HDEAA);
- Obter dados experimentais de densidade e de velocidade do som para líquidos iônicos e álcoois em estado puro e em suas misturas binárias (2-HDEAA + 1-propanol, 2-HDEAA + 2-propanol, 2-HEAA + 1-propanol e 2-HEAA + 2-propanol) em todo intervalo de composição, na faixa de temperatura de 293,15 K a 323,15 K, à pressão atmosférica;
- Calcular e analisar o comportamento do volume molar em excesso e da compressibilidade isentrópica.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Líquidos iônicos

Os líquidos iônicos são sais que apresentam baixo ponto de fusão. Em sua maioria, são compostos iônicos com ponto de fusão inferior a 100 °C (ANOUTI *et al.*, 2009). Essa característica difere-os dos sais inorgânicos, que possuem alto ponto de fusão e são sólidos à temperatura ambiente, como o cloreto de sódio que possui um ponto de fusão de 801 °C (SILVA, 2004).

O início da produção de líquidos iônicos foi relatado em 1888 por Gabriel e Weiner, com a síntese do nitrato de 2-hidroxietilamônio, que apresentou ponto de fusão de 52 – 55 °C. O nitrato de etilamônio, sintetizado por Walden em 1914, foi um dos primeiros sais líquidos à temperatura ambiente, apresentando ponto de fusão de 12 °C (ÁLVAREZ, 2010). Na década de 1990, a síntese de líquidos iônicos estáveis em água e ar (WILKES; ZAWAROTKO, 1992) foi relatada, com os sais de imidazólio. Por volta de 2003, o processo BASIL-BASF representou um dos primeiros exemplos industriais bem-sucedidos da produção de líquidos iônicos (WASSERSCHIED; SCHRÖER, 2014).

Normalmente, os sais estão no estado sólido à temperatura ambiente, por conta da atração eletrostática dos íons. Essa força está diretamente ligada às cargas entre os íons e inversamente ligada à distância entre o cátion e o ânion. A mudança da carga dos íons não se mostrou um método eficiente para produzir líquidos iônicos. No entanto, o uso de íons volumosos mostrou-se eficiente, por conta do aumento da distância entre o cátion e o ânion. Assim, os LI's são formados por cátions volumosos, como 1-butil-3-metil-imidazólio, tetraalquilamônio e 1-alkilpiridínio, sendo, em geral, orgânicos. Já os ânions possuem geralmente natureza inorgânica, evidenciando volumes menores em relação aos cátions, como o cloreto e o tetrafluorborato. Ânions orgânicos também podem ser utilizados, como acetato e triflato (PINHEIRO, 2017).

São diversas as variações que podem ocorrer na escolha dos íons e isso dá origem a líquidos iônicos com propriedades diferentes, fazendo com que eles ganhem a descrição de “*designer solvents*” (WESTERHOLT; LIEBERT; GMEHLING, 2009). Essa variedade de propriedades faz com que os líquidos iônicos possuam inúmeras aplicações, como solventes em catálises, extrações, polimerizações e nanotecnologia (PERIC *et al.*, 2013). No entanto, ainda há muito a ser descoberto nessa área.

Os solventes estão entre os produtos químicos mais prejudiciais à saúde e ao meio ambiente, uma vez que são usados em grandes quantidades e são normalmente líquidos voláteis difíceis de estocar. Com isso, são conhecidos como *Volatile Organic Solvents* (VOC's), isto é, solventes orgânicos voláteis (ÁLVAREZ, 2010). Os LI's surgiram com a capacidade de substituir os VOC's, pois possuem volatilidade insignificante. Além disso, possuem íons volumosos com grande cadeia orgânica lateral, capazes de solubilizar compostos orgânicos com eficiência considerável.

A baixa volatilidade ocorre porque são formados por interações iônicas, fortes por natureza, e mais comuns em compostos sólidos, fazendo com que os íons interajam bem e dificulte a passagem do estado líquido para o estado gasoso. Essa característica contribui também para que os LI's tenham menos chance de serem inflamáveis e explosivos em relação aos VOC's.

Outra característica importante dos líquidos iônicos é que, dependendo do processo, eles podem ser reciclados e reutilizados repetidamente. Isso faz com que eles sejam conhecidos como solventes verdes (KURNIA *et al.*, 2011).

O grande interesse do uso dos LI's é em grande parte referente às suas propriedades atreladas ao baixo ponto de fusão. O ponto de fusão dos compostos é influenciado principalmente pelas forças intermoleculares, pela polaridade, pela massa molecular e pela simetria dos íons. O tamanho do cátion em relação ao ânion é um dos fatores que mais influenciam o baixo ponto de fusão dos líquidos iônicos. Como exemplo disso, tem-se a troca de um cátion pequeno, como o sódio no cloreto de sódio (ponto de fusão: 801 °C) para o 1-propil-3-metilimidazólio no cloreto de 1-propil-3-metilimidazólio (ponto de fusão: 60°C) (MARSH; BOXALL; LICHTENTHALER, 2004). Assim, os líquidos iônicos tendem a apresentar um ponto de fusão decrescente, quanto maior for o tamanho do cátion e a assimetria do cátion em relação ao ânion, pois isso resulta em uma melhor distribuição de carga, reduzindo a atração entre os íons e reduzindo a interação intermolecular do cristal (WASSERSCHIED; WELTON, 2007).

A densidade dos líquidos iônicos também possui influência dos tipos de cátions e de ânions utilizados. Pode-se dizer, genericamente, que a densidade dos líquidos iônicos diminui quanto mais volumosos são os cátions. Para o cátion imidazólio, por exemplo, foi observado que quanto maior o número de carbonos na cadeia alquílica, menor a densidade, possuindo linearidade nessa relação. Isso porque o aumento da cadeia alquílica aumenta os graus internos de liberdade rotacional, diminuindo o empacotamento entre as espécies iônicas, aumentando o volume específico e diminuindo a densidade do sal. Já para os ânions, quanto

maior sua massa, maior a densidade do líquido iônico, pois eles não alteram significativamente as forças de interação, provocando um aumento da massa e, com isso, um aumento na densidade. Uma exceção para isso é o íon PF_6^- , que apresenta uma densidade do sal formado com esse ânion elevada em relação a densidade do sal formado com íons de pequena massa molar. Isso pode ser explicado pelo maior empacotamento das espécies, fazendo com que o volume específico do sal diminua, levando a uma maior densidade (CONSORTI *et al.*, 2001).

A viscosidade dos líquidos iônicos é influenciada principalmente pelas forças de Van der Waals e pelas ligações de hidrogênio. Esses sais possuem, em geral, alta viscosidade, sendo de duas a três ordens de magnitude superior em relação aos solventes orgânicos convencionais. Isso torna-se uma desvantagem na aplicação dos líquidos iônicos, pois influencia negativamente no processo de transferência de massa e nos processos de mistura de líquidos heterogêneos (MARSH; BOXALL; LICHTENTHALER, 2004). No entanto, a viscosidade desses sais pode ser diminuída significativamente pelo aumento da temperatura e pela adição de pequenas quantidades de solvente (WASSERSCHIED; KEIM, 2000).

A solubilidade dos líquidos iônicos também pode ser influenciada pelo cátion utilizado. Um sal com cátion de cadeia alquílica grande, tendo, com isso, uma grande contribuição apolar, provavelmente não será dissolvido em água, que é polar. No entanto, esse sal pode ser dissolvido em um alcano, que é apolar. Similarmente, a solubilidade do sal pode ser afetada pelo ânion utilizado (SILVA, 2004). A capacidade de solvatação está relacionada principalmente às forças intramoleculares do soluto antes da dissolução e das forças intermoleculares que soluto e solvente são capazes de formar.

Solventes podem ser classificados em próticos, que correspondem aos bons doadores de prótons e formadores de ligação de hidrogênio, e apróticos, que não possuem essas características. Assim, os líquidos iônicos, atuando como solventes, podem ser próticos (LIP's) ou apróticos (LIA's) (ÁLVAREZ, 2010).

As ligações de hidrogênio provavelmente têm uma maior influência sobre as interações solvente-soluto do que qualquer outra propriedade do solvente. A presença de ligações como N-H e O-H nos solventes os tornam doadores de prótons e capazes de formar ligações de hidrogênio. Qualquer sítio com elétrons não compartilhados é um potencial receptor de ligações de hidrogênio (LOWRY; RICHARDSON, 1987).

Os líquidos iônicos próticos são produzidos pela transferência de prótons de um ácido de Brønsted a uma base de Brønsted, sendo também conhecidos como sais de Brønsted. Eles possuem um próton de alta mobilidade, além das características gerais dos LI's. Muitos

dos estudos relacionados aos LI's são referentes aos LIA's. No entanto, o número de pesquisas com relação aos LIP's tem aumentado nos últimos anos. O pesquisador Bicak (2005), por exemplo, sintetizou um líquido iônico a partir da neutralização de monoetanolamina com ácido fórmico. Greaves *et al.* (2006) propuseram LIP's a partir de aminas primárias e ácidos inorgânicos. Iglesias e colaboradores sintetizaram uma família de LIP's, modificando a cadeia alifática dos ácidos orgânicos e utilizando hidroxilaminas secundárias e terciárias (ÁLVAREZ, 2010; IGLESIAS *et al.*, 2008). Esses autores enfatizam o baixo custo, a simplicidade de síntese e várias aplicações dessa família de líquidos iônicos. Além disso, foi verificada uma baixa toxicidade para esses tipos de líquidos iônicos (PERIC *et al.*, 2013; PERIC *et al.*, 2014).

3.2 Álcoois

Álcoois são compostos orgânicos que apresentam o grupo funcional hidroxila (-OH) ligado a um ou mais carbonos saturados. Essas substâncias podem ser consideradas ácidos fracos, pois o oxigênio é muito eletronegativo, atraindo os elétrons da ligação para si e deixando o hidrogênio com caráter ácido.

Essas substâncias podem ser classificadas de acordo com a posição da hidroxila na estrutura química. Álcoois primários apresentam a hidroxila ligada a um carbono primário, ou seja, a um carbono ligado apenas a outro carbono. Álcoois secundários apresentam sua hidroxila ligada a um carbono secundário, ou seja, a um carbono ligado a mais dois carbonos. Por fim, álcoois terciários apresentam hidroxila ligada a um carbono terciário (ATKINS; JONES, 2012). Eles podem ser classificados também de acordo com o número de hidroxilas ligadas à estrutura química, podendo ser monoálcool, diálcool ou poliálcool.

Os álcoois possuem parte da molécula polar e parte apolar. A parte polar refere-se a que possui o grupo hidroxila e a apolar a que possui a cadeia carbônica. As moléculas que possuem poucos átomos de carbono, tendem a ser polares, porém, quando a cadeia carbônica se alonga, esses compostos tendem a ser apolares. Os poliálcoois são mais polares que os monoálcoois. O mesmo raciocínio é seguido para a solubilidade. Quanto menor a cadeia carbônica do álcool, mais a sua solubilidade em compostos polares.

O ponto de fusão dos álcoois é relativamente elevado devido a presença de ligações de hidrogênio entre as suas moléculas. O estado físico dos álcoois pode ser evidenciado de acordo com o tamanho da cadeia carbônica que possuem. Os monoálcoois

com cadeia carbônica de até doze carbonos são líquidos, já com cadeias maiores, são sólidos. Poliálcoois com até cinco carbonos são líquidos, acima disso, sólidos.

O 1-propanol ou n-propanol é um monoálcool primário, já o 2-propanol é um monoálcool secundário. Eles são isômeros, porém possuem características diferentes. O 1-propanol, por exemplo, possui um ponto de fusão superior ao 2-propanol. Isso porque, quanto maior o número de ramificações na cadeia, menor a temperatura de fusão. O 2-propanol, por outro lado, possui uma polaridade maior, pois, por conta das ramificações, a área de contato de sua região apolar é menor.

3.3 Propriedades Termodinâmicas

3.3.1 Densidade

A densidade corresponde a uma relação existente entre a massa e o volume de um material, a uma dada temperatura e pressão. Ela é, então, dada pela divisão da massa pelo volume do material em análise. O chumbo, por exemplo, é mais denso que o papel. Isso porque, para um mesmo volume de material, o chumbo apresenta uma quantidade superior de matéria em relação ao papel.

A densidade pode ser determinada para substâncias puras e para misturas. Ela varia de acordo com a concentração dos componentes na mistura. Em misturas binárias, quanto maior a concentração do componente mais denso, maior a densidade da mistura, mantendo-se as mesmas condições de análise.

A temperatura também influencia a densidade dos materiais. Um exemplo disso é a água em baixas temperaturas, como o gelo, que apresenta densidade menor que a água líquida, fazendo com que o gelo flutue na água.

Essa propriedade permite identificar substâncias, realizar controle de processos industriais e verificar adulteração de produtos, como pode ser realizado no caso da adição irregular de água no etanol.

3.3.2 Velocidade do Som

O som é uma onda mecânica longitudinal que se propaga através de pequenas expansões e contrações do meio material que provoque esse tipo de onda, como o ar, a água ou a terra. Assim, o meio material influencia a velocidade de propagação do som. Em geral, o

som se propaga mais rapidamente nos sólidos, em seguida nos líquidos e por fim, nos gases. Além disso, a temperatura e a pressão também afetam essa propriedade.

A medição de velocidade do som em líquidos demonstrou constituir uma informação importante sobre as propriedades termofísicas de substâncias químicas e suas misturas (FIGUEIREDO, 2013). Essa propriedade é importante em vários aspectos técnicos, como medição de vazão e monitoramento de produção (FORTIN *et al.*, 2013). No entanto, o principal interesse nessa propriedade consiste na sua utilização para calcular propriedades importantes como compressibilidade isentrópica, compressibilidade isotérmica e coeficiente de expansão térmico (NOGUEIRA, 2016).

3.3.3 Volume em Excesso

Uma solução ideal corresponde a uma solução (solvente + soluto) formada sem que haja variação de energia e cujas forças intermoleculares atuantes sobre as moléculas da solução sejam de mesma magnitude daquelas agindo sobre as moléculas dos componentes separados (TERRON, 2007).

Um modelo de solução ideal serve como base para descrever, de forma aproximada, o comportamento de uma solução real. No entanto, as soluções reais muitas vezes possuem desvio de comportamento em relação às soluções ideais.

Propriedade em excesso corresponde à diferença entre o valor de uma propriedade para uma solução real e o valor da mesma propriedade para uma solução ideal, nas mesmas condições de temperatura, pressão e composição. O valor dessa propriedade em excesso pode assumir valores negativos e positivos. Já para uma solução ideal o valor é zero.

As propriedades em excesso possuem as seguintes características (SMITH; VAN NESS; ABBOTT, 2007):

- As propriedades em excesso tornam-se nulas quando qualquer espécie tende a ficar pura;
- Exibem dependência com a composição sem um comportamento típico;
- Quando uma propriedade em excesso possui um único sinal (positivo ou negativo), o valor extremo (máximo ou mínimo) dessa propriedade frequentemente ocorre próximo à composição equimolar.

O conhecimento das propriedades termodinâmicas em excesso é de grande importância para que equipamentos da indústria química sejam projetados, como destiladores, torres de absorção e torres de extração (PINHEIRO, 2017).

O volume molar em excesso é uma propriedade em excesso derivada da densidade. É importante pois com ela é possível obter informações sobre interações intermoleculares e efeitos geométricos entre as moléculas componentes (MEGHELLI *et al.*, 2017).

O comportamento dessa propriedade está associado a efeitos físicos, químicos e estruturais. Assim, ela possui uma complexidade associada ao seu comportamento, porém sua obtenção é relativamente fácil, tornando-se importante no desenvolvimento de teorias de soluções e teste de modelos (VICENTE; TÔRRES, 2014). Contribuições positivas para o valor do volume em excesso estão associados às interações físicas e à quebra da organização da estrutura líquida quando ocorre a mistura entre os solventes. Contribuições negativas estão associadas a interações químicas, tais como formação de complexo de solvatação ou formação de ligações de hidrogênio entre as moléculas envolvidas na solução, e a efeitos estruturais provenientes de acomodações intersticiais, devido à diferença de forma, volume molar e volume livre (MAGALHÃES, 2007).

3.3.4 Compressibilidade Isentrópica

A compressibilidade é definida como a variação de volume dada por uma variação de pressão. Ela pode ser analisada à temperatura ou à entropia constante. No caso de ocorrer à temperatura constante, é designada de compressibilidade isotérmica e no caso de ocorrer à entropia constante, compressibilidade isentrópica (FIGUEIREDO, 2013).

A compressibilidade isentrópica fornece informação importante sobre o espaço entre as moléculas ou sobre quanto o material pode ser comprimido. O valor dessa propriedade é geralmente obtido a partir da densidade e da velocidade do som através da equação de Newton-Laplace (KRISANANGKURA *et al.*, 2018).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais

Os líquidos iônicos utilizados no trabalho foram produzidos no Grupo de Pesquisa em Termodinâmica Aplicada (GPTA), utilizando ácido acético, monoetanolamina e dietanolamina. Os álcoois foram obtidos de fornecedores. Os reagentes não passaram por etapas adicionais de purificação. A marca e a pureza dos mesmos estão dispostas na Tabela 1.

Tabela 1 - Reagentes utilizados no trabalho

Reagente	Marca	Pureza
1-Propanol	Sigma	99,5
2-Propanol	Vetec	99,5
Ácido acético	Dinâmica	99
Monoetanolamina	Dinâmica	99
Dietanolamina	Química Moderna	98,5

Fonte: Elaborado pela autora.

4.2 Equipamentos

Na produção de líquidos iônicos e na preparação de misturas binárias, em alguns momentos, foram utilizados equipamentos diferentes. Assim, os mesmos foram citados separadamente abaixo.

- Equipamentos utilizados na produção de líquidos iônicos: balança analítica (Shimadzu, AY 220), Figura 1, béqueres, balão de fundo chato com três bocas angulares, termômetro, funil de decantação, suporte para funil de decantação, condensador, agitador magnético, barra magnética e bomba à vácuo.
- Equipamentos utilizados na preparação de misturas binárias: balança analítica (Shimadzu, AY 220), béqueres, tubos de ensaio de vidro com tampa, agitador de tubos tipo vórtex (QL-901), Figura 2, seringas descartáveis e densímetro digital (Anton Paar, DSA 5000), Figura 3.

Figura 1 - Balança analítica Shimadzu AY 220



Fonte: <https://spectraservices.com>.
Acesso em 14 de março de 2018.

Figura 2 - Agitador de Tubos tipo Vórtex QL-901



Fonte: <https://lupetec.com.br>.
Acesso em 14 de março de 2018.

Figura 3 - Densímetro Anton Paar DSA 5000



Fonte: <http://www.anamingroup.cl>.
Acesso em 14 de março de 2018

4.3 Métodos

4.3.1 Síntese de líquidos iônicos próticos (LIP's)

Os líquidos iônicos próticos foram sintetizados por meio de uma reação de neutralização de um ácido orgânico (ácido acético) com uma base orgânica (etanolamina e dietanolamina). Inicialmente, houve a pesagem equimolar dos reagentes. A base orgânica foi pesada em um balão de três bocas e o ácido em um funil de decantação. Nas outras duas bocas do balão foram adicionados um termômetro, para controlar a temperatura do sistema de modo a evitar que o mesmo atingisse temperaturas superiores a 50 °C, e um condensador, para que o vapor de ácido acético fosse condensado e voltasse ao sistema. O ácido foi adicionado gota a gota sobre a base estocada no balão, que estava submetido à forte agitação. Após finalizar o gotejamento do ácido, o sistema permaneceu sob as mesmas condições por mais 24 horas.

O líquido iônico produzido passou por processo de secagem em bomba à vácuo (Tecnal, modelo 058) a uma temperatura de 323,15 K e uma pressão de 20 KPa por 48 horas. Com o intuito de analisar se a água havia sido eliminada no processo de secagem, houve análise da densidade e da viscosidade antes e depois da secagem, pois a variação de massa da água no meio causa alteração significativa nessas propriedades.

A estrutura química dos líquidos iônicos foi confirmada por meio de ensaios de Ressonância Magnética Nuclear de H^1 (H^1 RMN). Essas análises tiveram a colaboração da Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA).

4.3.2 Preparação de misturas binárias

As misturas estudadas são de líquidos iônicos próticos e álcoois. A pesagem dos constituintes da mistura foi realizada em balança analítica (Shimadzu, AY 220) de incerteza $\pm 1 \times 10^{-4}$ g. Cada amostra de mistura binária foi preparada em um tubo de ensaio com tampa, para evitar a perda de solvente por evaporação. Após a pesagem, o tubo de ensaio foi agitado por um minuto em vórtex (QL-901), com intuito de homogeneizar a amostra. Cerca de 5 ml do material agitado foi adicionado ao densímetro (Anton Paar, DSA 5000), com auxílio de uma seringa descartável. Nesse equipamento, foram obtidos dados de densidade e de velocidade do som da amostra.

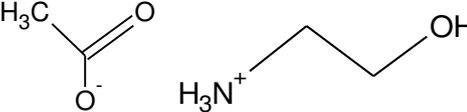
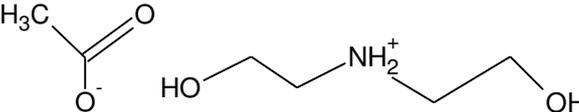
Essas análises foram realizadas para os líquidos puros (2-HEAA, 2-HDEAA, 1-propanol e 2-propanol) e suas misturas (2-HEAA + 1-propanol, 2-HEAA+ 2-propanol, 2-HDEAA + 1-propanol e 2-HDEAA + 2-propanol) na faixa de temperatura de 293,15 K a 323,15 K, com intervalos de 10 K, e à pressão atmosférica. As análises foram realizadas em duplicata. A incerteza, isto é, a repetibilidade das medições experimentais no equipamento foi de $\pm 1 \times 10^{-5}$ g.cm⁻³ para a densidade e de $\pm 0,1$ m.s⁻¹ para a velocidade do som. O densímetro digital apresenta uma repetibilidade para a densidade de 1×10^{-6} g.cm⁻³, para a velocidade do som de 0,1 m.s⁻¹ e para a temperatura de 0,001 °C.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Líquidos Iônicos Próticos

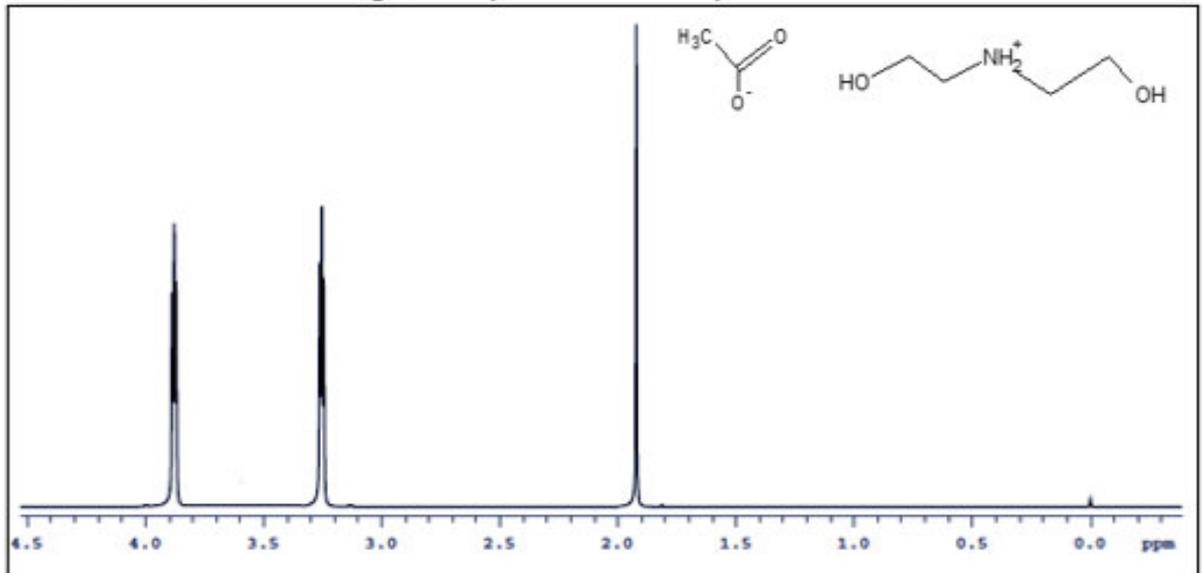
Os líquidos iônicos 2-HEAA e 2-HDEAA foram produzidos mudando apenas a base orgânica utilizada, o ácido acético foi utilizado nos dois casos. A síntese ocorreu no Grupo de Pesquisa em Termodinâmica Aplicada (GPTA). As estruturas químicas desses LI's estão dispostas na Tabela 2 e a confirmação dessas estruturas foi realizada utilizando RMN de ^1H .

Tabela 2 - Estrutura química do 2-HEAA e do 2-HDEAA

Descrição	Estrutura química
2-HEAA	
2-HDEAA	

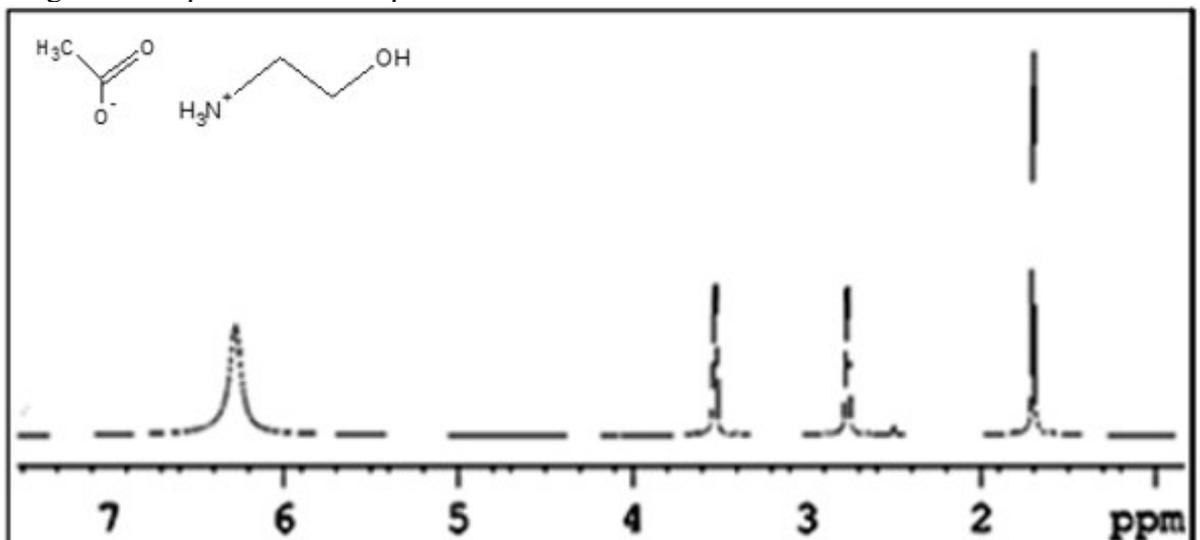
Fonte: Elaborada pela autora.

O espectro ^1H RMN para o 2-HDEAA está disposto na Figura 4. O pico presente no deslocamento químico de 3,8 ppm refere-se aos hidrogênios do grupo (CH_2) ligado ao grupo hidroxila do cátion. O pico no deslocamento químico 3,45 ppm refere-se aos hidrogênios do grupo (CH_2) ligado ao nitrogênio do cátion. Por fim, o pico no deslocamento químico de 1,9 ppm refere-se aos hidrogênios do grupo (CH_3) ligado ao grupo carbonila do ânion. Resultado semelhante foi observado por Pinheiro (2017).

Figura 4 - Espectro H^1 RMN para o 2-HDEAA

Fonte: Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária - EMBRAPA.

O espectro H^1 RMN para o 2-HEAA está disposto na Figura 5. O pico presente no deslocamento químico de 6,3 ppm refere-se aos hidrogênios ligados ao nitrogênio do cátion. O deslocamento de 3,45 ppm corresponde aos hidrogênios do grupo (CH_2) ligado à hidroxila do cátion. O pico no deslocamento químico 2,8 ppm refere-se aos hidrogênios do grupo (CH_2) ligado ao nitrogênio do cátion. Por fim, o pico de deslocamento químico de 1,9 ppm refere-se aos hidrogênios do grupo (CH_3) ligado ao grupo carbonila do ânion. Resultado semelhante foi observado por Pentillã *et al.* (2014).

Figura 5 - Espectro H^1 RMN para o 2-HEAA

Fonte: Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária - EMBRAPA.

A ausência dos picos referentes ao hidrogênio da hidroxila do 2-HDEAA e do 2-

HEAA e aos hidrogênios ligados ao nitrogênio do 2-HDEAA pode estar relacionada com a não representação do deslocamento químico desses picos no espectro de H^1 RMN apresentado nas Figuras 4 e 5. O hidrogênio da hidroxila, por exemplo, pode aparecer entre o deslocamento de 7 e 8 ppm. Além disso, pode ocorrer reação entre esses hidrogênios e a água deuterada que foi utilizada como solvente no qual o líquido iônico foi diluído para a análise de H^1 RMN (PINHEIRO, 2017).

5.2 Propriedades termodinâmicas

5.2.1 Densidade

Os dados experimentais de densidade para os líquidos puros (2-HEAA, 2-HDEAA, 1-propanol e 2-propanol) e para as misturas binárias (2-HDEAA + 1-propanol, 2-HDEAA + 2-propanol, 2-HEAA + 1-propanol e 2-HEAA + 2-propanol) no intervalo de composição de 0,1 a 0,9, nas temperaturas de 293,15 K e 323,15 K, com intervalos de 10 K, e à pressão atmosférica estão dispostos na Tabela 3 e nas Figuras 6 a 9. A composição (x_1) refere-se à fração molar do líquido iônico na mistura binária

Tabela 3 - Densidade experimental para componentes puros e misturas binárias (2-HDEAA + 1-propanol, 2-HDEAA + 2-propanol, 2-HEAA + 1-propanol e 2-HEAA + 2-propanol) em T = (293,15 a 323,15) K e à pressão atmosférica

x_1	Densidade ($g.cm^{-3}$)			
	T (K) = 293,15	T (K) = 303,15	T (K) = 313,15	T (K) = 323,15
2-HDEAA + 1-propanol				
1-propanol	0,80365	0,79573	0,78754	0,77917
0,0959	0,86949	0,86158	0,85355	0,84542
0,1994	0,92900	0,92120	0,91340	0,90568
0,2948	0,97500	0,96754	0,95999	0,95198
0,4002	1,01815	1,01148	1,00415	0,99660
0,5010	1,05398	1,04687	1,03996	1,03274
0,5994	1,08513	1,07833	1,07149	1,06468
0,6968	1,11261	1,10584	1,09917	1,09253
0,8005	1,13723	1,13079	1,12418	1,11769
0,9013	1,15949	1,15300	1,14645	1,13978
2-HDEAA	1,17942	1,17304	1,16661	1,16002
2-HDEAA + 2-propanol				
2-propanol	0,79148	0,77698	0,76819	0,75901
0,1017	0,85772	0,84955	0,84115	0,83250
0,1999	0,91545	0,90760	0,89939	0,89144
0,2987	0,96533	0,95773	0,94983	0,94229
0,3981	1,00873	1,00130	0,99321	0,98665
0,5016	1,04792	1,04084	1,03355	1,02526
0,5896	1,07586	1,06866	1,06152	1,05594
0,6962	1,10883	1,10214	1,09544	1,08861
0,7991	1,13733	1,13078	1,12409	1,11752

Tabela 3 - Densidade experimental para componentes puros e misturas binárias (2-HDEAA + 1-propanol, 2-HDEAA + 2-propanol, 2-HEAA + 1-propanol e 2-HEAA + 2-propanol) em T = (293,15 a 323,15) K e à pressão atmosférica (Continuação)

x_1	Densidade ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)			
	T (K) = 293,15	T (K) = 303,15	T (K) = 313,15	T (K) = 323,15
0,9000	1,16179	1,15533	1,14881	1,14218
2-HDEAA	1,17942	1,17304	1,16661	1,16002
2-HEAA + 1-propanol				
1-propanol	0,80365	0,79573	0,78754	0,77917
0,1010	0,85562	0,84784	0,83993	0,83186
0,1987	0,90004	0,89251	0,88480	0,87705
0,2979	0,94174	0,93453	0,92723	0,91962
0,4012	0,98114	0,97412	0,96729	0,96026
0,5015	1,01634	1,00969	1,00293	0,99638
0,5918	1,04606	1,03963	1,03313	1,02660
0,6806	1,07343	1,06724	1,06100	1,05468
0,7945	1,10404	1,09808	1,09218	1,08628
0,8903	1,12968	1,12394	1,11807	1,11233
2-HEAA	1,14991	1,14429	1,13852	1,13317
2-HEAA + 2-propanol				
2-propanol	0,79148	0,77698	0,76819	0,75901
0,1020	0,84080	0,83272	0,82437	0,81573
0,2004	0,88845	0,88077	0,87291	0,86482
0,2991	0,93083	0,92349	0,91599	0,90832
0,3966	0,97037	0,96333	0,95616	0,94853
0,4928	1,00646	0,99971	0,99284	0,98547
0,5996	1,04223	1,03659	1,03000	1,02250
0,6924	1,07229	1,06588	1,05951	1,05242
0,7984	1,10302	1,09712	1,09111	1,08519
0,8944	1,12936	1,12358	1,11767	1,11188
2-HEAA	1,14991	1,14429	1,13852	1,13317

Fonte: Elaborada pela autora

Figura 6 - Densidade de componentes puros e das misturas binárias em diferentes composições e temperaturas. Mistura de 2-HDEAA + 1-propanol: (■) $x_1 = 0$; (●) $x_1 = 0,0959$; (▲) $x_1 = 0,1994$; (▼) $x_1 = 0,2948$; (□) $x_1 = 0,4002$; (◀) $x_1 = 0,5010$; (▶) $x_1 = 0,5994$; (○) $x_1 = 0,6968$; (△) $x_1 = 0,8005$; (▽) $x_1 = 0,9013$; (◁) $x_1 = 1$.

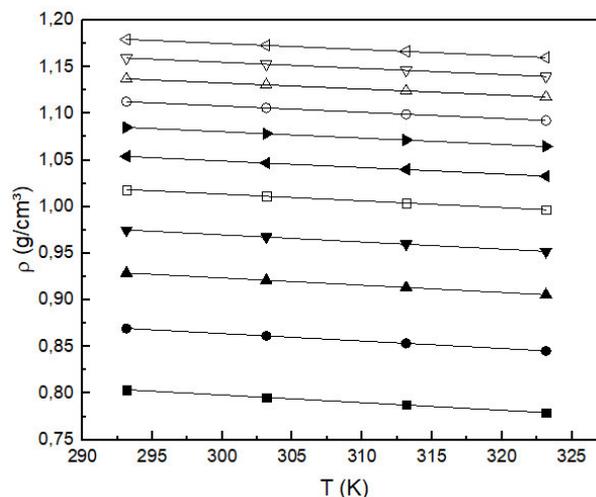


Figura 7 - Densidade de componentes puros e das misturas binárias em diferentes composições e temperaturas. Mistura de 2-HDEAA+ 2-propanol: (■) $x_1 = 0$; (●) $x_1 = 0,1017$; (▲) $x_1 = 0,1999$; (▼) $x_1 = 0,2987$; (□) $x_1 = 0,3981$; (◄) $x_1 = 0,5016$; (►) $x_1 = 0,5896$; (○) $x_1 = 0,6962$; (△) $x_1 = 0,7991$; (▽) $x_1 = 0,9000$; (◁) $x_1 = 1$.

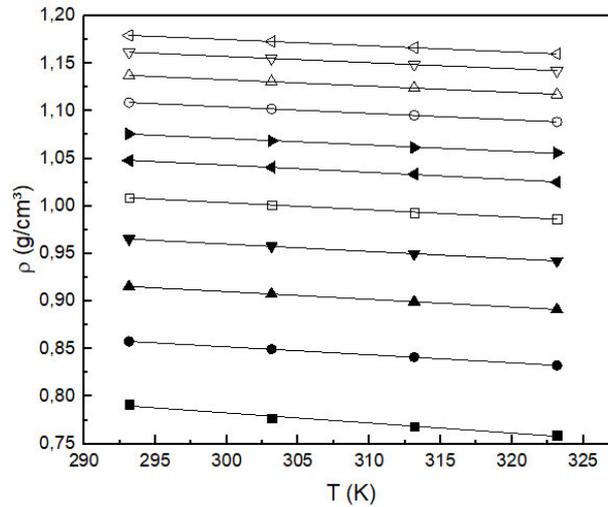


Figura 8 - Densidade de componentes puros e das misturas binárias em diferentes composições e temperaturas. Mistura de 2-HEAA+ 1-propanol: (■) $x_1 = 0$; (●) $x_1 = 0,1010$; (▲) $x_1 = 0,1987$; (▼) $x_1 = 0,2979$; (□) $x_1 = 0,4012$; (◄) $x_1 = 0,5015$; (►) $x_1 = 0,5918$; (○) $x_1 = 0,6806$; (△) $x_1 = 0,7945$; (▽) $x_1 = 0,8903$; (◁) $x_1 = 1$.

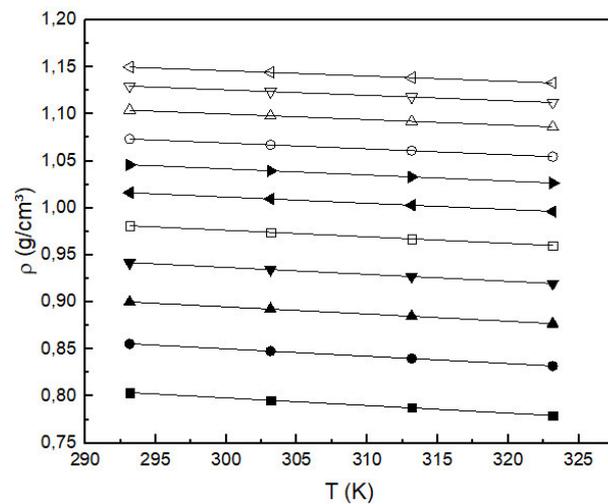
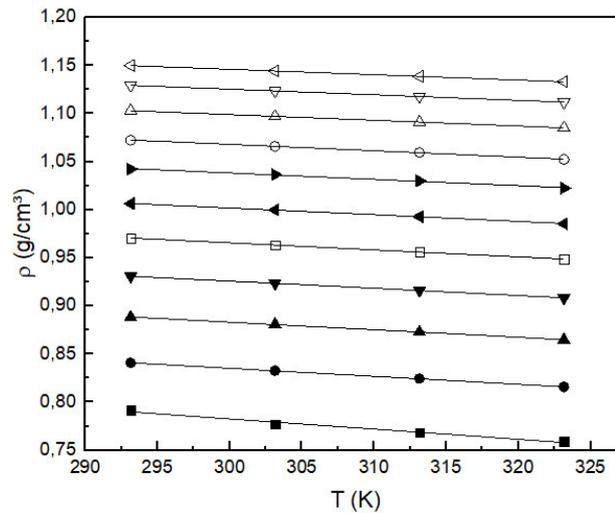


Figura 9 - Densidade de componentes puros e das misturas binárias em diferentes composições e temperaturas. Mistura de 2-HEAA+ 2-propanol: (■) $x_1 = 0$; (●) $x_1 = 0,1020$; (▲) $x_1 = 0,2004$; (▼) $x_1 = 0,2991$; (□) $x_1 = 0,3966$; (◄) $x_1 = 0,4928$; (►) $x_1 = 0,5996$; (○) $x_1 = 0,6924$; (△) $x_1 = 0,7984$; (▽) $x_1 = 0,8944$; (◁) $x_1 = 1$



Fonte: Elaborado pela autora

De acordo com os dados de densidade para os líquidos iônicos puros da Tabela 3 foi possível observar que a densidade do 2-HDEAA é superior à do 2-HEAA. Isso pode ser explicado pelo maior empacotamento no 2-HDEAA, fazendo com que o volume específico do sal diminua, elevando sua densidade.

A composição e a temperatura da mistura possuem influência sobre a densidade. Foi possível observar que quanto maior a porcentagem de líquido iônico na mistura, maior sua densidade, para uma mesma temperatura. Já para uma mesma composição, foi verificado que houve diminuição da densidade com o aumento da temperatura.

Os dados experimentais de densidade (ρ), dos líquidos puros e de suas misturas binárias, foram relacionadas com a temperatura por meio de uma equação de primeiro grau, conforme a Equação 1:

$$\rho = A_0 + A_1 \cdot T \quad (1)$$

onde A_0 e A_1 correspondem aos coeficientes da equação e T à temperatura.

Os coeficientes de regressão (R^2) foram iguais ou maiores que 0,98, demonstrando que a regressão linear representa o efeito da temperatura sobre a densidade, para os dados em estudo. Os valores dos coeficientes A_0 e A_1 e os coeficientes de regressão estão dispostos na Tabela 4.

Tabela 4 - Parâmetros estimados para densidade utilizando regressão linear

Composição	A_0 (g.cm ⁻³)	A_1 (g.cm ⁻³ K ⁻¹)	R ²
2-HDEAA + 1-propanol			
1-propanol	1,0431	-8,136.10 ⁻⁴	0,99
0,0959	1,1048	-8,024.10 ⁻⁴	0,99
0,1994	1,1570	-7,776.10 ⁻⁴	0,99
0,2948	1,1997	-7,661.10 ⁻⁴	0,99
0,4002	1,2294	-7,198.10 ⁻⁴	0,99
0,5010	1,2610	-7,063.10 ⁻⁴	0,99
0,5994	1,2850	-6,819.10 ⁻⁴	1,00
0,6968	1,3087	-6,691.10 ⁻⁴	0,99
0,8005	1,3285	-6,523.10 ⁻⁴	0,99
0,9013	1,3521	-6,568.10 ⁻⁴	0,99
2-HDEAA	1,3689	-6,463.10 ⁻⁴	0,99
2-HDEAA + 2-propanol			
2-propanol	1,1012	-0,0011	0,98
0,1017	1,1043	-8,406.10 ⁻⁴	0,99
0,1999	1,1507	-8,024.10 ⁻⁴	0,99
0,2987	1,1911	-7,702.10 ⁻⁴	0,99
0,3981	1,2265	-7,433.10 ⁻⁴	0,99
0,5016	1,2688	-7,527.10 ⁻⁴	0,99
0,5896	1,2717	-6,690.10 ⁻⁴	0,99
0,6962	1,3063	-6,736.10 ⁻⁴	0,99
0,7991	1,3312	-6,612.10 ⁻⁴	0,99
0,9000	1,3534	-6,535.10 ⁻⁴	0,99
2-HDEAA	1,3689	-6,463.10 ⁻⁴	0,99
2-HEAA + 1-propanol			
1-propanol	1,0431	-8,163.10 ⁻⁴	0,99
0,1010	1,0878	-7,919.10 ⁻⁴	0,99
0,1987	1,1249	-7,668.10 ⁻⁴	0,99
0,2979	1,1578	-7,366.10 ⁻⁴	0,99
0,4012	1,1848	-6,947.10 ⁻⁴	0,99
0,5015	1,2117	-6,664.10 ⁻⁴	0,99
0,5918	1,2363	-6,488.10 ⁻⁴	0,99
0,6806	1,2567	-6,249.10 ⁻⁴	0,99
0,7945	1,2775	-5,918.10 ⁻⁴	0,99
0,8903	1,2995	-5,792.10 ⁻⁴	0,99
2-HEAA	1,3140	-5,599.10 ⁻⁴	0,99

Tabela 4 - Parâmetros estimados para densidade utilizando regressão linear (Continuação)

Composição	A ₀ (g.cm ⁻³)	A ₁ (g.cm ⁻³ K ⁻¹)	R ²
2-HEAA + 2-propanol			
2-propanol	1,1012	-0,0011	0,98
0,1020	1,0859	-8,356.10 ⁻⁴	0,99
0,2004	1,1194	-7,875.10 ⁻⁴	0,99
0,2991	1,1509	-7,503.10 ⁻⁴	0,99
0,3966	1,1836	-7,269.10 ⁻⁴	0,99
0,4928	1,2113	-6,984.10 ⁻⁴	0,99
0,5996	1,2355	-6,578.10 ⁻⁴	0,99
0,6924	1,2658	-6,598.10 ⁻⁴	0,99
0,7984	1,2775	-6,950.10 ⁻⁴	0,99
0,8944	1,3004	-5,835.10 ⁻⁴	0,99
2-HEAA	1,3140	-5,599.10 ⁻⁴	0,99

Fonte: Elaborada pela autora

5.2.2 Volume em Excesso

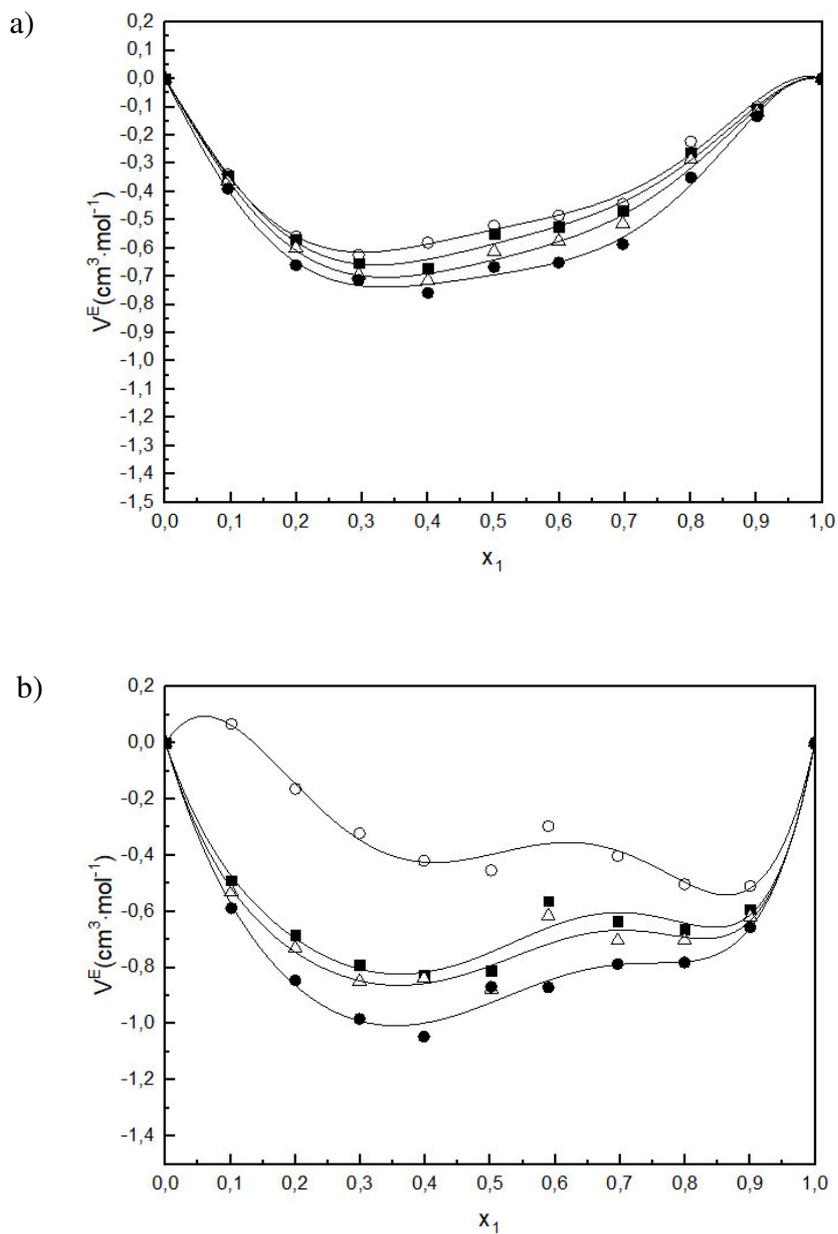
O volume em excesso (V^E) foi calculado, utilizando os dados experimentais de densidade, conforme Equação 2:

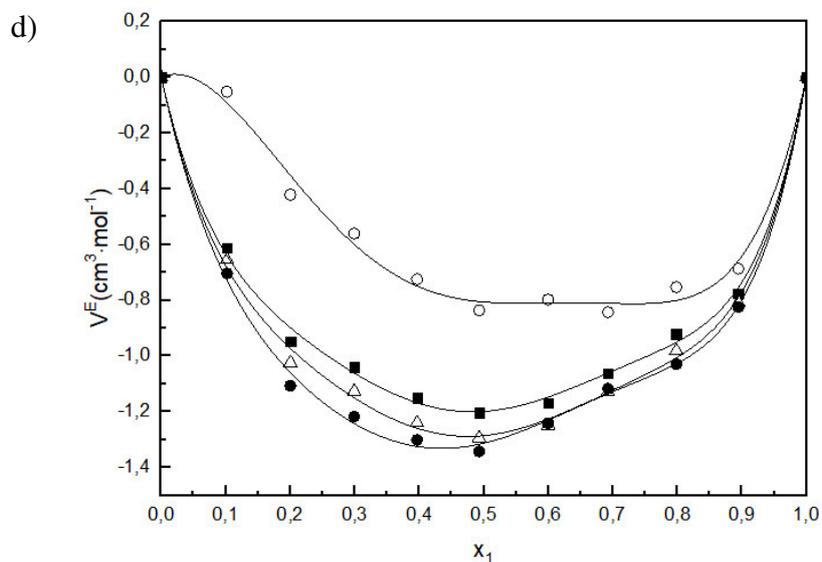
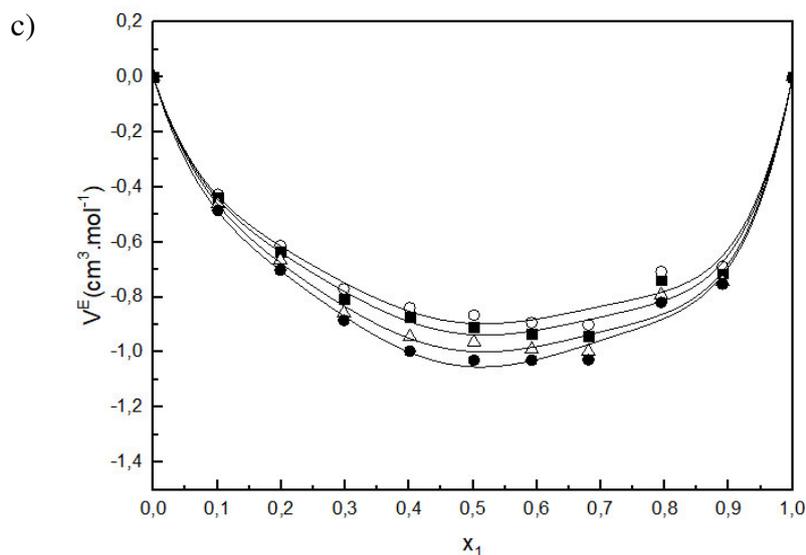
$$V^E = \sum_{i=1}^n x_i \cdot M_i \cdot (\rho^{-1} - \rho_i^{-1}) \quad (2)$$

onde x_i representa a fração molar do componente i , M_i a massa molar do componente i , ρ a densidade da mistura, ρ_i a densidade do componente puro i e n corresponde ao número de componentes na mistura.

Os dados de volume molar em excesso para os sistemas em estudo (2-HEAA, 2-HDEAA, 1-propanol e 2-propanol) nas temperaturas 293,15 K a 313,15 K e à pressão atmosférica estão dispostos na Figura 10.

Figura 10 - Volume em excesso para misturas binárias em função da composição nas temperaturas: (O) 293,15 K; (■) 303,15 K, (Δ) 313,15 K e (\bullet) 323,15 K, à pressão atmosférica. a) 2-HDEAA + 1-propanol; b) 2-HDEAA + 2-propanol; c) 2-HEAA + 1-propanol; d) 2-HEAA + 2-propanol. As curvas sólidas representam a equação de Redlich-Kister.





Fonte: Elaborada pela autora

Os valores de volume em excesso foram majoritariamente negativos nos sistemas estudados, apresentando apenas um ponto positivo no sistema 2-HDEAA + 2-propanol. Esses valores negativos indicam que a diferença na forma e no tamanho das moléculas provoca uma alteração na magnitude das forças intermoleculares em solução com relação aquelas agindo sobre as moléculas dos componentes puros. Os rearranjos moleculares, dependentes da composição e da temperatura, resultam em um empacotamento eficaz da mistura, levando à contração do sistema. A contração do volume pode estar relacionada com a interação íon-dipolo ou ligação de hidrogênio entre as moléculas de LI e álcool.

Os sistemas contendo 2-HEAA apresentaram volume em excesso mais negativos. Isso se deve ao caráter mais polar desse líquido iônico em relação ao 2-HDEAA, fazendo com que ocorra uma maior atração entre os constituintes do sistema e uma diminuição de volume.

Os sistemas com 2-propanol também são mais negativos, pois o 2-propanol é mais polar em relação ao 1-propanol.

O valor mínimo do volume molar em excesso foi observado em aproximadamente $x_1 \approx 0,40$ (2-HDEAA + 1-propanol), $x_1 \approx 0,39$ (2-HDEAA + 2-propanol), $x_1 \approx 0,68$ (2-HEAA + 1-propanol) e $x_1 \approx 0,49$ (2-HDEAA + 2-propanol), para todas as temperaturas estudadas. Assim, o valor extremo, no caso, o valor mínimo ocorreu próximo à composição equimolar para os sistemas estudados.

As propriedades em excesso podem ser ajustadas pela equação polinomial de Redlich-Kister, evidenciada na Equação 3:

$$M^E = x_1(1 - x_1) \sum_{j=0}^k A_j(1 - 2x_1)^j \quad (3)$$

onde M^E corresponde a propriedade em excesso em estudo, que, no caso, trata-se do volume em excesso, x_1 corresponde a fração molar do componente 1 ($x_1 =$ líquido iônico), A_j é um parâmetro ajustável e k é o grau de expansão do polinômio. Os valores do parâmetro A_j foram obtidos por ajuste não linear de mínimos quadrados.

O desvio padrão (σ) entre a propriedade em excesso experimental e a ajustada pela equação polinomial de Redlich-Kisten foi obtido pela Equação 4:

$$\sigma(M^E) = \sqrt{\frac{\sum(M_{\text{exp}}^E - M_{\text{ajustada}}^E)^2}{(n-p)}} \quad (4)$$

sendo M_{exp}^E corresponde a propriedade em excesso experimental, M_{ajustada}^E a propriedade em excesso ajustada por Redlich-Kister, n o número de pontos experimentais e p a ordem do referido polinômio.

Os parâmetros ajustáveis, A_j , e o desvio padrão, σ , estão dispostos na Tabela 5. Os resultados foram expressos por uma expansão de terceiro ou quarto grau.

De acordo com os resultados da Tabela 5, foi possível observar que a equação de Redlich-Rister correlacionou bem os dados de volume molar em excesso.

Tabela 5 - Parâmetros estimados, a diferentes temperaturas (T), para volume molar em excesso, utilizando a equação de Redlich-Kisten, e desvio padrão (σ)

Parâmetros	T (K) = 293,15	T (K) = 303,15	T (K) = 313,15	T (K) = 323,15
2-HDEAA + 1- propanol				
A ₀	-2,1393	-2,3414	-2,5687	-2,7799
A ₁	-1,0190	-1,1953	-1,1415	-0,7473
A ₂	-2,2692	-2,0400	-1,8869	-2,3714
A ₃	-1,3967	-0,8795	-1,0611	-1,8989
A ₄	2,8744	2,8117	2,7253	3,2757
σ	0,23	0,23	0,23	0,22
2-HDEAA + 2- propanol				
A ₀	-1,5932	-2,9823	-3,1736	-3,7034
A ₁	-1,0337	-1,9307	-1,7084	-1,8132
A ₂	-0,7999	-1,5363	-1,9339	-2,8143
A ₃	7,9339	4,5699	3,9708	3,8172
A ₄	-1,0018	-4,9913	-4,7854	-3,2280
σ	0,34	0,16	0,14	0,14
2-HEAA + 1- propanol				
A ₀	-3,5829	-3,7450	-3,9918	-4,2128
A ₁	0,2250	0,2550	0,2321	0,2061
A ₂	-0,3542	-0,3902	-0,4642	0,0148
A ₃	1,7288	1,7924	1,9715	1,8952
A ₄	-5,0062	-5,0004	-4,9616	-5,6921
σ	0,14	0,15	0,15	0,14
2-HEAA + 2-propanol				
A ₀	-3,2248	-4,7943	-5,14162	-5,2499
A ₁	0,3822	-0,3053	-0,44008	-1,0984
A ₂	-0,7303	-0,5649	-0,76766	-1,6417
A ₃	5,4261	1,5809	1,6910	2,5734
A ₄	-0,8545	-5,9578	-5,9578	-5,2079
σ	0,38	0,06	0,06	0,09

Fonte: Elaborada pela autora

5.2.3 Velocidade do Som

Os dados experimentais de velocidade do som para os líquidos puros (2-HEAA, 2-HDEAA, 1-propanol e 2-propanol) e para as misturas binárias (2-HDEAA + 1-propanol, 2-HDEAA + 2-propanol, 2-HEAA + 1-propanol e 2-HEAA + 2-propanol) no intervalo de composição de 0,1 a 0,9, nas temperaturas de 293,15 K e 323,15 K, com intervalos de 10 K, à pressão atmosférica estão dispostos na Tabela 6 e nas Figuras 11 a 14. A composição (x_1) refere-se à concentração de líquido iônico na mistura binária.

Tabela 6 - Dados de velocidade do som experimental para componentes puros e misturas binárias (2-HDEAA + 1-propanol, 2-HDEAA + 2-propanol, 2-HEAA + 1-propanol e 2-HEAA + 2-propanol) em T = (293,15 a 323,15) K e à pressão atmosférica

x ₁	Velocidade do som (m.s ⁻¹)			
	T (K) = 293,15	T (K) = 303,15	T (K) = 313,15	T (K) = 323,15
2-HDEAA + 1-propanol				
1-propanol	1223,37	1189,39	1155,50	1121,97
0,0959	1286,26	1253,46	1221,18	1188,77
0,1994	1352,68	1321,04	1289,80	1258,76
0,2948	1415,24	1384,17	1353,59	1323,12
0,4002	1488,23	1457,18	1427,27	1397,43
0,5010	1556,46	1524,67	1494,64	1465,42
0,5994	1626,41	1590,65	1559,19	1529,16
0,6968	1701,06	1657,39	1623,19	1592,28
0,8005	1756,47	1720,09	1688,86	1659,20
0,9013	1817,83	1772,89	1738,09	1707,40
2-HDEAA	1884,73	1828,19	1788,64	1756,03
2-HDEAA + 2-propanol				
2-propanol	1174,28	1122,44	1087,41	1051,60
0,1017	1233,43	1200,30	1167,12	1133,60
0,1999	1301,50	1269,57	1237,79	1205,82
0,2987	1372,35	1341,16	1310,13	1279,19
0,3981	1448,20	1416,72	1386,34	1355,20
0,5016	1530,48	1498,31	1468,35	1438,69
0,5896	1596,46	1561,82	1530,44	1498,81
0,6962	1675,31	1638,77	1607,04	1576,71
0,7991	1756,31	1717,63	1684,76	1653,85
0,9000	1828,36	1782,11	1746,84	1714,36
2-HDEAA	1884,73	1828,19	1788,64	1756,03
2-HEAA + 1-propanol				
1-propanol	1223,37	1189,39	1155,50	1121,97
0,1010	1274,53	1241,62	1208,85	1176,33
0,1987	1323,51	1291,73	1260,22	1228,70
0,2979	1377,32	1346,43	1316,04	1285,60
0,4012	1437,69	1407,76	1378,25	1348,87
0,5015	1502,04	1472,94	1444,42	1416,32
0,5918	1561,11	1532,15	1504,30	1477,04
0,6806	1624,31	1595,12	1567,74	1541,26
0,7945	1711,47	1678,56	1650,81	1623,98
0,8903	1777,76	1743,43	1715,83	1690,18
2-HEAA	1812,93	1781,21	1754,72	1730,93
2-HEAA + 2-propanol				
2-propanol	1174,28	1122,44	1087,41	1051,60
0,1020	1218,55	1184,88	1150,99	1116,86
0,2004	1275,24	1242,89	1210,45	1177,83
0,2991	1334,01	1302,64	1271,51	1240,11
0,3966	1397,46	1366,15	1335,94	1305,61
0,4928	1465,14	1435,05	1405,77	1376,55
0,5996	1549,80	1516,69	1487,90	1460,24
0,6924	1620,09	1588,64	1559,47	1532,29
0,7984	1701,75	1666,78	1638,22	1611,95
0,8944	1779,00	1742,77	1713,83	1687,84
2-HEAA	1812,93	1781,21	1754,72	1730,93

Fonte: Elaborada pela autora

Figura 11 - Velocidade do som de componentes puros e das misturas binárias em diferentes composições e temperaturas. Mistura de 2-HDEAA + 1-propanol: (■) $x_1 = 0$; (●) $x_1 = 0,0959$; (▲) $x_1 = 0,1994$; (▼) $x_1 = 0,2948$; (□) $x_1 = 0,4002$; (◄) $x_1 = 0,5010$; (►) $x_1 = 1$; (○) $x_1 = 0,6968$; (△) $x_1 = 0,8005$; (▽) $x_1 = 0,9013$; (◁) $x_1 = 1$.

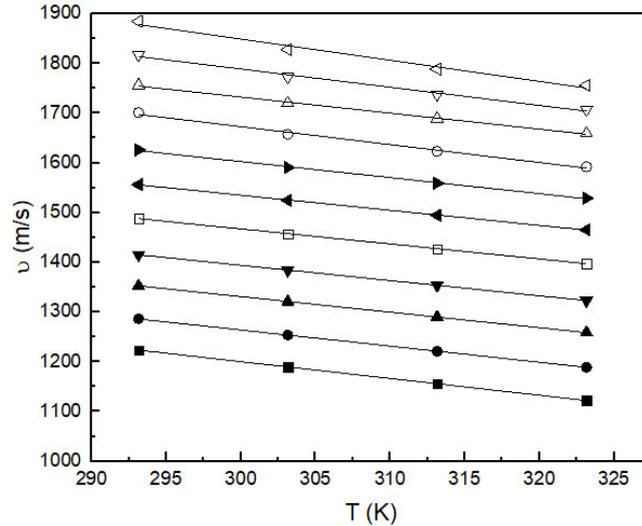


Figura 12 - Velocidade do som de componentes puros e das misturas binárias em diferentes composições e temperaturas. Mistura de 2-HDEAA+ 2-propanol: (■) $x_1 = 0$; (●) $x_1 = 0,1017$; (▲) $x_1 = 0,1999$; (▼) $x_1 = 0,2987$; (□) $x_1 = 0,3981$; (◄) $x_1 = 0,5016$; (►) $x_1 = 0,5896$; (○) $x_1 = 0,6962$; (△) $x_1 = 0,7991$; (▽) $x_1 = 0,9000$; (◁) $x_1 = 1$.

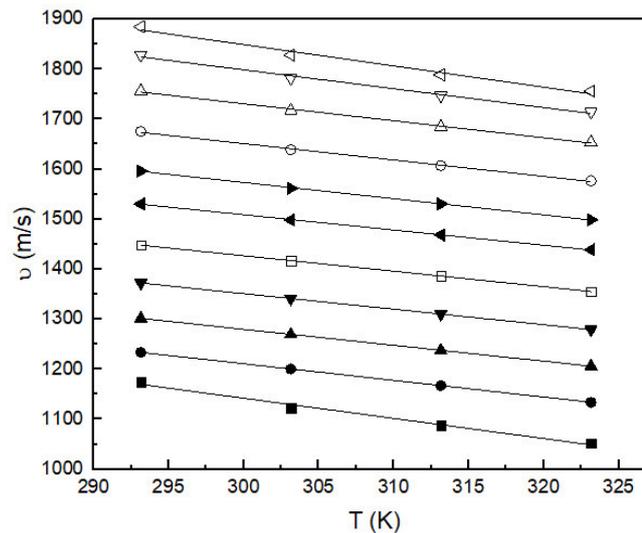


Figura 13 - Velocidade do som de componentes puros e das misturas binárias em diferentes composições e temperaturas. Mistura de 2-HEAA+ 1-propanol: (■) $x_1 = 0$; (●) $x_1 = 0,1010$; (▲) $x_1 = 0,1987$; (▼) $x_1 = 0,2979$; (□) $x_1 = 0,4012$; (◄) $x_1 = 0,5015$; (►) $x_1 = 0,5918$; (○) $x_1 = 0,6806$; (△) $x_1 = 0,7945$; (▽) $x_1 = 0,8903$; (◁) $x_1 = 1$.

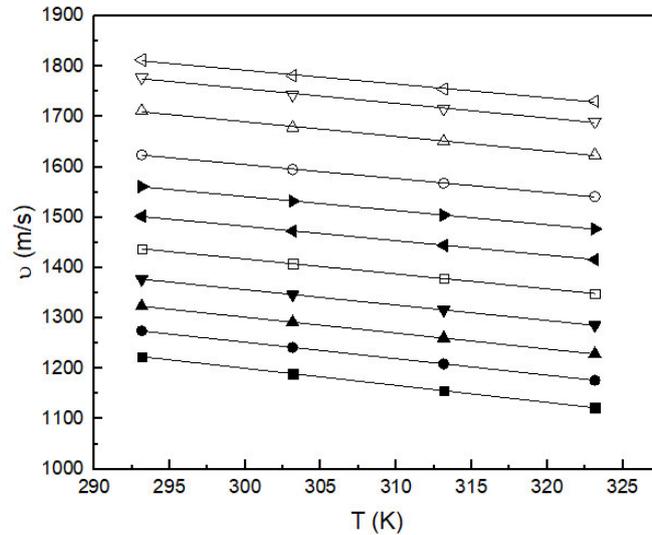
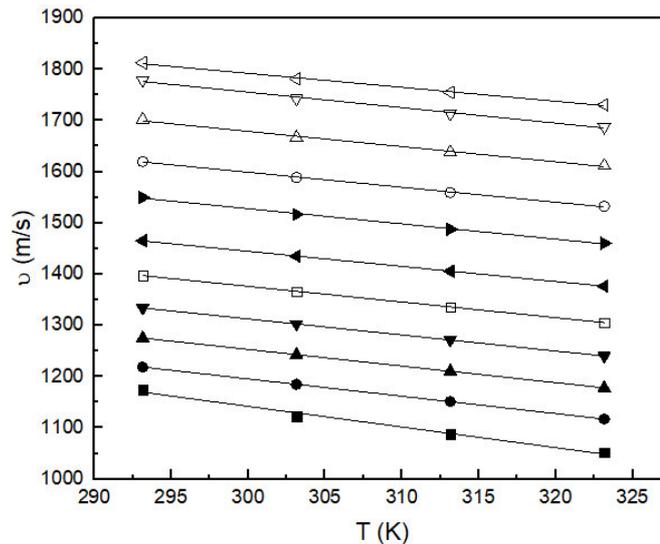


Figura 14 - Velocidade do som de componentes puros e das misturas binárias em diferentes composições e temperaturas. Mistura de 2-HEAA+ 2-propanol: (■) $x_1 = 0$; (●) $x_1 = 0,1020$; (▲) $x_1 = 0,2004$; (▼) $x_1 = 0,2991$; (□) $x_1 = 0,3966$; (◄) $x_1 = 0,4928$; (►) $x_1 = 0,5996$; (○) $x_1 = 0,6924$; (△) $x_1 = 0,7984$; (▽) $x_1 = 0,8944$; (◁) $x_1 = 1$.



Fonte: Elaborado pela autora

A composição e a temperatura da mistura possuem influência sobre a velocidade do som. Foi possível observar que quanto maior a porcentagem de líquido iônico na mistura, maior sua velocidade do som, para uma dada temperatura. Por outro lado, quando maior a temperatura do sistema, menor a velocidade do som, para uma dada concentração.

O som é uma onda que se propaga por meio de contrações e expansões do meio material no qual se propaga. O meio material então influencia a velocidade de propagação do som. Ele se propaga mais rapidamente quanto menor for o espaçamento entre as moléculas.

Quanto maior for a temperatura, maior o espaçamento entre as moléculas e menor a velocidade do som no sistema. Já quanto maior for a concentração de líquido iônico, maior a velocidade do som, pois os LI's são mais densos e menor é o espaçamento entre as moléculas.

Os dados experimentais de velocidade do som (v), dos líquidos puros e de suas misturas binárias, também foram relacionada com a temperatura por meio de uma equação de primeiro grau, conforme Equação 5:

$$v = A_0 + A_1 \cdot T \quad (5)$$

onde A_0 e A_1 correspondem aos coeficientes da equação e T à temperatura.

Os coeficientes de regressão (R^2) foram iguais ou maiores que 0,98, demonstrando que a regressão linear representa o efeito da temperatura sobre a velocidade do som, para os dados estudados. Os valores dos coeficientes A_0 e A_1 e os coeficientes de regressão estão dispostos na Tabela 7.

Tabela 7 - Parâmetros estimados para velocidade do som utilizando regressão linear

Composição	A_0 (m.s ⁻¹)	A_1 (m.s ⁻¹ K ⁻¹)	R^2
2-HDEAA + 1-propanol			
1-propanol	2214,38	-3,3809	0,99
0,0959	2238,13	-3,2475	0,99
0,1994	2270,08	-3,1300	0,99
0,2948	2314,87	-3,0694	0,99
0,4002	2374,10	-3,0231	0,99
0,5010	2444,45	-3,0315	0,99
0,5994	2572,32	-3,2321	0,99
0,6968	2754,48	-3,6054	0,99
0,8005	2701,60	-3,2304	0,99
0,9013	2887,16	-3,6609	0,99
2-HDEAA	3126,04	-4,2565	0,98
2-HDEAA + 2-propanol			
2-propanol	2350,99	-4,0307	0,99
0,1017	2208,74	-2,3267	0,99
0,1999	2236,11	-3,1882	1,00
0,2987	2282,54	-3,1051	1,00
0,3981	2354,97	-3,0938	0,99

Tabela 7 - Parâmetros estimados para velocidade do som utilizando regressão linear (Continuação)

Composição	A₀ (m.s⁻¹)	A₁ (m.s⁻¹K⁻¹)	R²
0,5016	2424,83	-3,0533	0,99
0,5896	2546,31	-3,2433	0,99
0,6962	2633,74	-3,2753	0,99
0,7991	2751,62	-3,4025	0,99
0,9000	2930,47	-3,7727	0,99
2-HDEAA	3126,04	-4,2565	0,98
2-HEAA + 1-propanol			
1-propanol	2214,38	-3,3809	0,99
0,1010	2234,12	-3,2737	0,99
0,1987	2249,61	-3,1594	0,99
0,2979	2272,90	-3,0555	0,99
0,4012	2305,17	-2,9597	0,99
0,5015	2339,25	-2,8568	0,99
0,5918	2381,65	-2,8006	0,99
0,6806	2434,23	-2,7653	0,99
0,7945	2560,52	-2,9022	0,99
0,8903	2626,48	-2,9034	0,99
2-HEAA	2609,63	-2,7249	0,99
2-HEAA + 2-propanol			
2-propanol	2350,99	-4,0307	0,99
0,1020	2212,32	-3,3896	0,99
0,2004	2227,07	-3,2467	0,99
0,2991	2251,05	-3,1283	1,00
0,3966	2293,49	-3,0576	0,99
0,4928	2329,82	-2,9505	0,99
0,5996	2420,31	-2,9747	0,99
0,6924	2476,67	-2,9257	0,99
0,7984	2572,84	-2,9796	0,99
0,8944	2662,77	-3,0242	0,99
2-HEAA	2609,63	-2,7249	0,99

Fonte: Elaborada pela autora

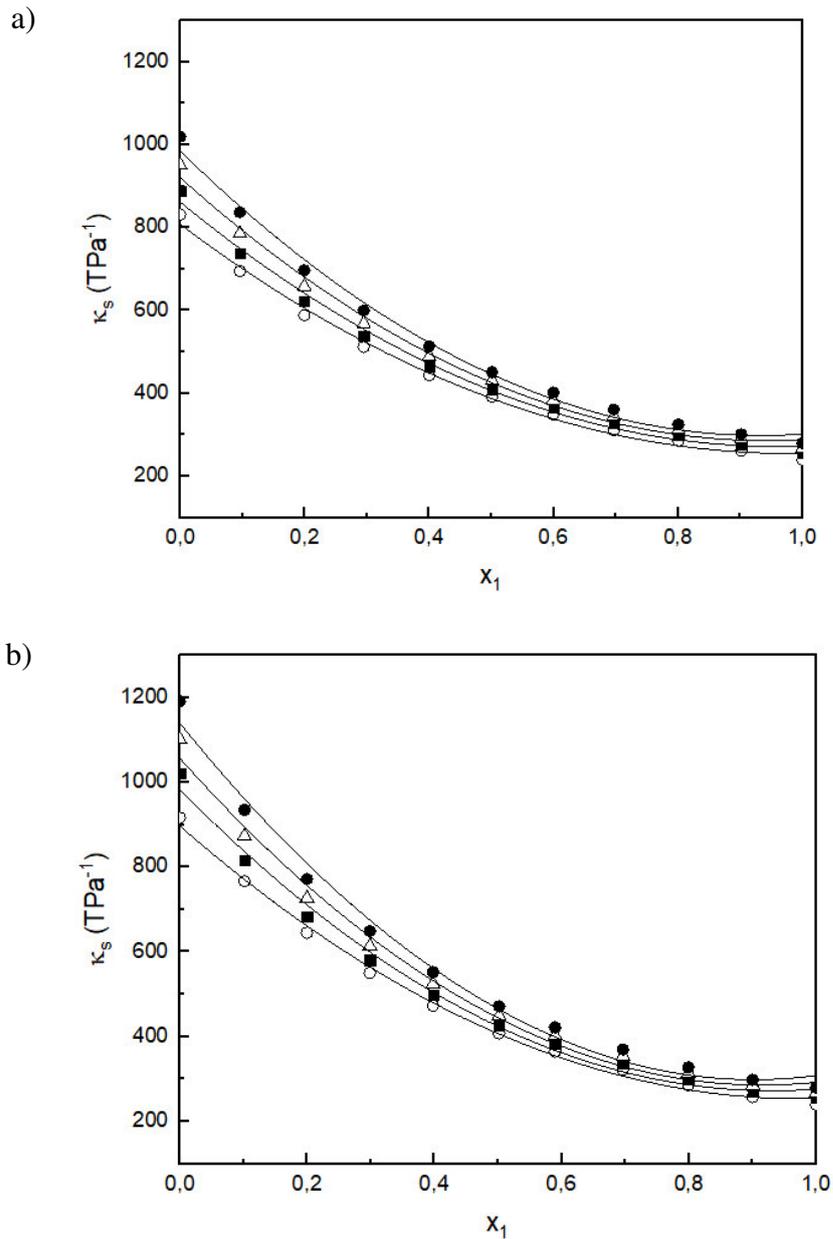
5.2.4 Compressibilidade Isentrópica

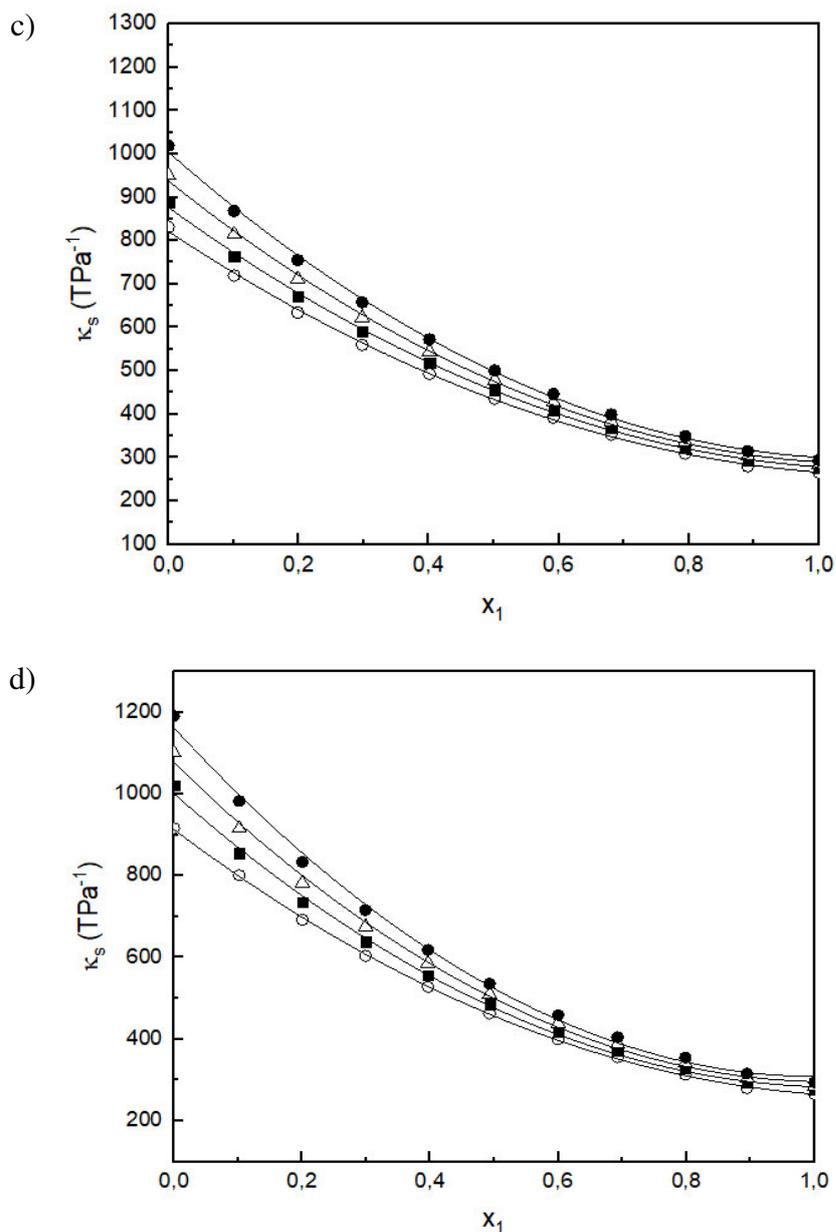
A compressibilidade isentrópica (k_s) foi calculada utilizando os dados experimentais de densidade e velocidade do som, conforme equação de Newton-Laplace, expressa na Equação 6:

$$\kappa_S = \frac{1}{\varphi v^2} \quad (6)$$

Os dados de compressibilidade isentrópica para os sistemas em estudo (2-HEAA, 2-HDEAA, 1-propanol e 2-propanol) nas temperaturas 293,15 K a 313,15 K e à pressão atmosférica estão dispostos na Figura 15.

Figura 15 - Compressibilidade isentrópica para misturas de LI's + álcoois em função da composição nas temperaturas: (O), 293.15 K; (■), 303.15 K; (Δ), 313.15 K and (●), 323.15 K; à pressão atmosférica. a) 2-HDEAA + 1-propanol; b) 2-HDEAA + 2-propanol; c) 2-HEAA + 1-propanol; d) 2-HEAA + 2-propanol.





De acordo com a Figura 15, foi possível observar que houve uma diminuição nos valores de compressibilidade isentrópica com o aumento da concentração de líquido iônico na mistura, para uma dada temperatura, e que houve um aumento nos valores de compressibilidade isentrópica com o aumento da temperatura, para uma dada composição.

A compressibilidade isentrópica fornece informações importantes sobre o espaço entre as moléculas e o quanto o material pode ser comprimido. Quanto maior o espaçamento, mais ele pode ser comprimido.

Quando há aumento da temperatura, ocorre um aumento do espaçamento entre as moléculas, resultando no aumento da compressibilidade isentrópica. Por outro lado, quando há aumento da concentração de líquido iônico no sistema há aumento da densidade do sistema

e diminuição do espaçamento entre as moléculas, resultando em uma menor compressibilidade isentrópica.

Os valores de compressibilidade foram majoritariamente positivos, o que demonstra que as misturas binárias reais são mais compressíveis em relação às misturas ideais.

6 CONCLUSÃO

Os líquidos iônicos próticos foram sintetizados por meio de reação de neutralização equimolar entre ácido orgânico e base orgânica. A estrutura química dessas substâncias foi comprovada por meio de análises de H^1 RMN.

Dados de densidade e de velocidade do som foram mensurados para líquidos iônicos e álcoois em seus estados puros e em misturas binárias (2-HDEAA + 1-propanol, 2-HDEAA + 2-propanol, 2-HEAA + 1-propanol e 2-HEAA + 2-propanol) na faixa de temperatura de 293,15 K à 323,15 K, à pressão atmosférica. Esses dados foram utilizados para calcular propriedades termodinâmicas e de transporte, sendo elas: volume molar em excesso e compressibilidade isentrópica.

Os valores obtidos de densidade e de velocidade do som decresceram com o aumento da temperatura e cresceram com o aumento da concentração de líquido iônico. Essas propriedades apresentaram um comportamento linear com a temperatura, para o intervalo de dados em estudo.

A compressibilidade isentrópica foi calculada a partir dos dados experimentais de densidade e velocidade do som das substâncias puras e suas misturas binárias. Os resultados de compressibilidade isentrópica obtidos cresceram com o aumento da temperatura e decresceram com o aumento da concentração de líquido iônico.

O volume molar em excesso foi calculado com os dados experimentais de densidade. Os resultados obtidos foram majoritariamente negativos, indicando a presença de forças atrativas no sistema, ocasionando contração de volume. Além disso, foi possível observar que os dados foram bem correlacionados pela equação de Redlich-Kister.

SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS

Álcoois + alcanos constituem uma mistura azeotrópica. Como foi possível observar nesse trabalho, os líquidos iônicos e álcoois em estudo possuem características atrativas. Dessa forma, em um sistema ternário contendo líquidos iônicos + álcoois + alcanos, poderia ser avaliada a capacidade desses líquidos iônicos em extrair os álcoois do sistema.

REFERÊNCIAS

- ÁLVAREZ, Víctor Hugo Álvarez. **Termodinâmica e Aplicação de Líquidos Iônicos**. 2010. 382 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Química, Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2010.
- ANOUTI, Mérièm et al. Liquid densities, heat capacities, refractive index and excess quantities for {protic ionic liquids + water} binary system. **The Journal Of Chemical Thermodynamics**, v. 41, n. 6, p. 799-808, jun. 2009.
- ATKINS, Peter; JONES, Loretta. **Princípios de Química: Questionando a Vida Moderna e o Meio Ambiente**. 5. ed. Porto Alegre: Bookman, 2012.
- BICAK, Niyazi. A new ionic liquid: 2-hydroxy ethylammonium formate. **Journal Of Molecular Liquids**, v. 116, n. 1, p. 15-18, jan. 2005.
- CONSORTI, Crestina S. et al. Líquidos iônicos contendo o cátion dialquilimidazólio: estrutura, propriedades físico-químicas e comportamento em solução. **Química Nova**, v. 24, n. 6, p. 830-837, mar. 2001.
- FIGUEIREDO, Eduardo José do Paço. **Velocidade do som e compressibilidade em líquidos iônicos**. 2013. 66 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Eletrotécnica e de Computadores, Faculdade de Ciência e Tecnologia, Universidade de Coimbra, Coimbra, 2013.
- FORTIN, Tara J. et al. Advanced calibration, adjustment, and operation of a density and sound speed analyzer. **The Journal Of Chemical Thermodynamics**, v. 57, p. 276-285, fev. 2013.
- GREAVES, Tamar L. et al. Protic ionic liquids: Solvents with tunable phase behavior and physicochemical properties. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, p. 22479-22487, 2006.
- IGLESIAS, M. et al. Effect of temperature on mixing thermodynamics of a new ionic liquid: {2-Hydroxy ethylammonium formate (2-HEAF) + short hydroxylic solvents}. **The Journal Of Chemical Thermodynamics**, v. 40, n. 1, p. 119-133, jan. 2008.
- KURNIA, Kiki Adi et al. Densities, refractive indices and excess molar volumes for binary mixtures of protic ionic liquids with methanol at T = 293.15 to 313.15K. **Journal Of Molecular Liquids**, v. 159, n. 3, p. 211-219, abr. 2011.
- KRISANANGKURA, Piyawan et al. Gibbs energy additivity approaches to QSPR in modelling of isentropic compressibility of biodiesel. **Journal Of Molecular Liquids**, v. 249, p. 126-131, jan. 2018.
- LOWRY, Thomas H.; RICHARDSON, Kathleen Schueller. **Mechanism and Theory in Organic Chemistry**. 3. ed. New York: Harper & Row, Publishers, 1987.
- MAGALHÃES, Jucelio Gobi. **Estudo Experimental do Volume Molar em Excesso de Soluções Líquidas Binárias Contendo Clorofórmio e Aminas a Diferentes Temperaturas**

e à Pressão Atmosférica. 2007. 91 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química, Departamento de Físico-química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2007.

MARSH, K. N.; BOXALL, J. A.; LICHTENTHALER, R. Room temperature ionic liquids and their mixtures—a review. **Fluid Phase Equilibria**, v. 219, n. 1, p.93-98, maio 2004.

MEGHELLI, Assia et al. Effect of temperature on intermolecular interactions between the organic solvents: Insights from density and excess volume. **The Journal of Chemical Thermodynamics**, 2017.

NOGUEIRA, Victor Morel. **Estudo da densidade, viscosidade e velocidade do som de sistemas contendo biodiesel, diesel e óleo vegetal.** 2016. 85 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2016.

PENTTILÄ, Anne et al. A comprehensive thermodynamic study of heat stable acetic acid salt of monoethanolamine. **International Journal Of Greenhouse Gas Control**, v. 22, p.313-324, mar. 2014.

PERIC, Brezana et al. (Eco)toxicity and biodegradability of selected protic and aprotic ionic liquids. **Journal Of Hazardous Materials**, v. 261, p. 99-105, out. 2013.

PERIC, Brezana et al. A comparative study of the terrestrial ecotoxicity of selected protic and aprotic ionic liquids. **Chemosphere**, v. 108, p. 418-425, ago. 2014.

PINHEIRO, Regiane Silva. **Separação de misturas azeotrópicas da gasolina utilizando líquidos iônicos próticos (LIP's).** 2017. 117 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Química, Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2017.

SILVA, Thiago Barcellos da. **Líquidos Iônicos - Alguns aspectos sobre as propriedades, preparação e aplicações.** 2004. 49 f. TCC (Graduação) - Curso de Química, Instituto de Química e Geociências, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2004.

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

TERRON, Luiz Roberto. **Termodinâmica Química Aplicada.** São Paulo: Manole, 2007.

VICENTE, V. B.; TÔRRES, R. B. Volume molar em excesso de soluções líquidas binárias de glicerol + álcoois a diferentes temperaturas e à pressão atmosférica. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA, 20., 2014, Florianópolis. **Anais do Congresso Brasileiro de Engenharia Química.** Galoá, 2014.

WASSERSCHEID, Peter; KEIM, Wilhelm. Ionic liquids-new "solutions" for transition metal catalysis. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 39, p. 3772-3789, nov. 2000.

WASSERSCHEID, Peter; WELTON, Thomas. **Ionic Liquids in Synthesis.** 2. ed. Weinheim: Wiley-vch, 2007.

WASSERSCHIED, Peter; SCHRÖER, Wolfram. Towards a better fundamental understanding of ionic liquids. **Journal Of Molecular Liquids**, v. 192, p. 1-2, abr. 2014.

WESTERHOLT, Antje; LIEBERT, Vincent; GMEHLING, Jürgen. Influence of ionic liquids on the separation factor of three standard separation problems. **Fluid Phase Equilibria**, v. 280, n. 1-2, p. 56-60, jun. 2009.

WILKES, John S.; ZAWOROTKO, Michael J. Air and water stable 1-ethyl-3-methylimidazolium based ionic liquids. **Journal Of The Chemical Society, Chemical Communications**, n. 13, p. 965-967, 1992.