

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO

SISTEMAS DE PROCESSOS QUÍMICOS E INFORMÁTICA

**“Estudo Experimental e Modelagem do Volume em Excesso para
Sistemas do Tipo Água / Alcanodiol / Líquido Iônico à Pressão Ambiente
e Temperatura de 298,15 K”**

Dissertação de Mestrado apresentada à Faculdade de Engenharia Química como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Autor: Marcelo Rodrigues

Orientador: Artur Zaghini Francesconi

Campinas - São Paulo

Maio 2011

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA E ARQUITETURA - BAE -
UNICAMP

R618e Rodrigues, Marcelo
Estudo experimental e modelagem do volume em
excesso para sistemas do tipo água / alcanodiol / líquido
iônico à pressão ambiente e temperatura de 298,15 K /
Marcelo Rodrigues. --Campinas, SP: [s.n.], 2011.

Orientador: Artur Zaghini Francesconi.
Dissertação de Mestrado - Universidade Estadual de
Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Análise volumétrica. 2. Água. 3. Glicóis. I.
Francesconi, Artur Zaghini. II. Universidade Estadual
de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III.
Título.

Título em Inglês: Experimental study and modeling of the excess volume
for systems of type water / alcanediol / ionic liquid at
ambient pressure and temperature of 298.15 K

Palavras-chave em Inglês: Volumetric analysis, Water, Glicóis

Área de concentração: Sistemas de Processos Químicos e Informática

Titulação: Mestre em Engenharia Química

Banca examinadora: Ricardo Belchior Tôrres, Maria Alvina Krähenbühl

Data da defesa: 30-05-2011

Programa de Pós Graduação: Engenharia Química

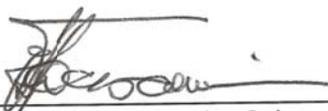
UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

**“Estudo Experimental e Modelagem do Volume em Excesso para Sistemas do Tipo
Água / Alcanodiol / Líquido Iônico à Pressão Ambiente e Temperatura de 298,15 K”**

Autor: Marcelo Rodrigues

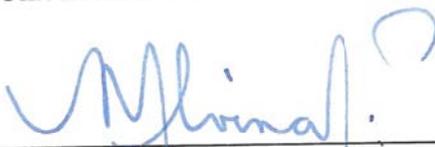
**Dissertação defendida e aprovada em 30 de maio de 2011 pela banca examinadora
constituída pelos professores doutores:**



Prof. Dr. Artur Zaghini Francesconi – Orientador
Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP)



Prof. Dr. Ricardo Belchior Tôrres
Centro Universitário FEI



Profa. Dra. Maria Alvina Krähenbühl
Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP)

Esta versão corresponde à redação final da Dissertação de Mestrado defendida por Marcelo Rodrigues e aprovada pela comissão julgadora em 30 de maio de 2011.



Prof. Dr. Artur Zaghini Francesconi

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por todos os dias de minha vida e por todas as oportunidades que me foram apresentadas.

A minha esposa Viviane, minha filha Thainá, meus pais, meus sogros, minhas cunhadas e todas as outras pessoas da minha família que sempre me apoiaram nos momentos mais importantes de minha vida.

Aos meus amigos por estarem presentes nos melhores e nos piores momentos de minha vida sempre me apoiando e me ajudando a continuar nessa estrada chamada vida.

Ao Professor Dr. Artur Zaghini Francesconi, que permitiu o desenvolvimento de meu trabalho de mestrado. Agradeço a atenção e a paciência durante meu mestrado.

Aos amigos que encontrei durante o tempo de desenvolvimento de minha pesquisa e que me ajudaram a alcançar meus objetivos. Quero agradecer especialmente os amigos Ricardo Figueiredo Checoni, Alessandro Cazonatto Galvão e Dimas H. L. Viola.

Ao CNPQ pelo auxílio financeiro para a minha pesquisa e a elaboração desta dissertação.

Resumo

Nesta dissertação foi estudado o comportamento do volume em excesso em relação à composição de sistemas contendo água, alcanodíóis e um líquido iônico a 298,15 K. Os dados experimentais foram obtidos pelo método indireto utilizando-se a densitometria por oscilação mecânica.

Os alcanodíóis utilizados nos sistemas estudados foram o 1,2-etanodiol, o 1,2-propanodiol, 1,2-butanodiol e o 1,3-propanodiol. O líquido iônico utilizado para o experimento foi o brometo de 1-butil-3-metilimidazólio. A fração molar do líquido iônico foi de 0,01 para todos os experimentos.

Os valores de V_m^E foram correlacionados utilizando-se um polinômio do tipo Redlich-Kister. Os dados experimentais sem o líquido iônico foram correlacionados pelo modelo ERAS e PFP. Os dados experimentais do sistema água / alcanodiol / líquido iônico foram correlacionados utilizando-se o modelo ERAS e PFP modificados com a adição da equação de Hepler relativo a um termo de efeito salino.

Abstract

In this work it was studied the behavior of the excess volume in relation to composition of systems with water, alkanediols and an ionic liquid at 298.15 K. The experimental data were acquired from an indirect method by means of vibrating-tube densimeter (Anton Paar, DMA 55).

Alkanediols used in this work were 1,2-ethanediol, 1,2-propanediol, 1,2-butanediol and 1,3-propanediol. 1-n-butyl-3-methylimidazolium bromide was the ionic liquid used in this experiment. The ionic liquid was 0.01 of mole fraction for all experiments.

The V_m^E data were correlated with a Redlich-Kister type polynomial. Experimental data from water + alkanediol system were correlated with ERAS and PFP model. Water + alkanediol + ionic liquid system were correlated using an ERAS and PFP modified with a Hepler equation related to a salt effect term.

Índice

1	Introdução	1
1.1	Relevância do Tema.....	1
1.2	Objetivos do Trabalho	2
2	Revisão Bibliográfica	3
2.1	Introdução	3
2.2	Trabalhos em volume em excesso	3
2.3	Sistemas com alcanodióis	4
2.4	Sistemas com líquidos iônicos.....	5
2.5	Trabalhos com uso de modelos.....	6
3	Formalismo Termodinâmico	8
3.1	Grandezas em Excesso.....	8
3.2	Relações Termodinâmicas	9
4	Métodos Experimentais	12
4.1	Introdução	12
4.2	Densitometria - Osciladores Mecânicos	12
4.3	Densímetro de Oscilação Mecânica.....	12
5	Modelagem	16
5.1	Introdução	16
5.2	Modelo ERAS (Extended Real Associated Solution).....	16
5.2.1	Equações do modelo ERAS.....	17
5.3	Modelagem por Hepler	21
5.4	Modelo PFP (Prigogine-Flory-Patterson).....	23

6 Metodologia Experimental	26
6.1 Reagentes	26
6.2 Procedimento Experimental.....	27
7 Resultados.....	31
7.1 Resultados para teste do procedimento utilizado.....	31
7.2 Resultados experimentais	32
7.3 Cálculo dos parâmetros da equação de Redlich-Kister e desvios padrões	38
7.4 Modelo ERAS.....	44
7.5 Modelo PFP	49
8 Conclusão	53
Referências Bibliográficas.....	55
Apêndice.....	61
Apêndice A Análise das Incertezas.....	61
Apêndice B Exemplo de cálculos	72
B.1 Exemplo de cálculo para o volume em excesso.....	72
B.2 Exemplo de cálculo para o modelo ERAS.....	73
B.3 Exemplo de cálculo para o modelo ERAS modificado	80
B.4 Exemplo de cálculo para o modelo PFP	81
B.5 Exemplo de cálculo para o modelo PFP modificado.....	84
Apêndice C Resultados Experimentais.....	85
C.1 Resultados para teste do procedimento utilizado.....	85
C.2 Resultados experimentais.....	87
C.3 Resultados do Modelo ERAS	96
C.4 Resultados do Modelo PFP.....	104

Lista de Tabelas

Tabela 6.1 – Reagentes	27
Tabela 7.1 – Coeficientes C_j de ajuste da equação 7.3.1 e o desvio padrão σ a 298.15 K dos sistemas binários.....	39
Tabela 7.2 – Coeficientes $(C_j)_{kk}$ de ajuste da equação 7.3.2 e o desvio padrão σ a 298.15 K dos sistemas ternários	40
Tabela 7.3 – Dados das substâncias puras na temperatura de 298,15 K e pressão atmosférica. Constante de associação (K), volume molar (V_m), fração superficial da molécula (S), coeficiente de expansão térmica (α) e coeficiente de compressibilidade isotérmica (β).....	45
Tabela 7.4 – Dados das substâncias na temperatura de 298,15 K e pressão atmosférica utilizados no modelo ERAS. Coeficiente de expansão térmica característico (α^*), volume característico (V^*), pressão característica (P^*), volume molar de associação (Δv^*) e entalpia molar de associação (Δh^*).	45
Tabela 7.5 – Parâmetros de interação do modelo ERAS para as soluções binárias de água + alcanodiol a 298,15 K e a pressão atmosférica.....	46
Tabela 7.6 – Valores dos coeficientes A e B da equação de Hepler para cátions e ânions..	46
Tabela 7.7 – Dados das substâncias puras na temperatura de 298,15 K e pressão atmosférica utilizados no modelo PFP.	49
Tabela 7.8 – Parâmetros de interação do modelo PFP para as soluções binárias de água + alcanodiol a 298,15 K e a pressão atmosférica.....	50
Tabela A-1 – Incertezas do sistema água + 1,2-etanodiol.....	66
Tabela A-2 – Incertezas do sistema água + 1,2-propanodiol.	66
Tabela A-3 – Incertezas do sistema água + 1,3-propanodiol.	67

Tabela A-4 – Incertezas do sistema água + 1,2-butanodiol.....	67
Tabela A-5 – Incertezas do sistema água + 1,2-etanodiol + brometo de 1-butil-3-metilimidazólio.	68
Tabela A-6 – Incertezas do sistema água + 1,2-propanodiol + brometo de 1-butil-3-metilimidazólio.	69
Tabela A-7 – Incertezas do sistema água + 1,3-propanodiol + brometo de 1-butil-3-metilimidazólio.	70
Tabela A-8 – Incertezas do sistema água + 1,2-butanodiol + brometo de 1-butil-3-metilimidazólio.	71
Tabela C-1 – Valores experimentais da densidade e volume molar em excesso para o sistema água + etanol a 298,15 K.....	85
Tabela C-2 – Valores de volume molar em excesso para o sistema água + etanol de Tórres e Marsh a 298,15 K	86
Tabela C-3 – Dados da densidade, molalidade e volume molar aparente para o cálculo do coeficiente angular da reta e volume parcial molar à diluição infinita.....	87
Tabela C-4 – Valores experimentais da densidade e volume molar em excesso para o sistema água + 1,2-Etanodiol a 298,15 K.....	88
Tabela C-5 – Valores experimentais da densidade e volume molar em excesso para o sistema água + 1,2-Propanodiol a 298,15 K.....	89
Tabela C-6 – Valores experimentais da densidade e volume molar em excesso para o sistema água + 1,3-Propanodiol a 298,15 K.....	90
Tabela C-7 – Valores experimentais da densidade e volume molar em excesso para o sistema água + 1,2-Butanodiol a 298,15 K.....	91
Tabela C-8 – Valores experimentais da densidade e volume molar em excesso para o sistema água + 1,2-Etanodiol + brometo de 1-butil-3-metilimidazólio a 298,15 K.....	92
Tabela C-9 – Valores experimentais da densidade e volume molar em excesso para o sistema água + 1,2-Propanodiol + brometo de 1-butil-3-metilimidazólio a 298,15 K.....	93

Tabela C-10 – Valores experimentais da densidade e volume molar em excesso para o sistema água + 1,3-Propanodiol + brometo de 1-butil-3-metilimidazólio a 298,15 K.....	94
Tabela C-11 – Valores experimentais da densidade e volume molar em excesso para o sistema água + 1,2-Butanodiol + brometo de 1-butil-3-metilimidazólio a 298,15 K.....	95
Tabela C-12 – Valores experimentais e valores calculados pelo modelo ERAS do volume em excesso do sistema água + 1,2-etanodiol a 298,15 K.	96
Tabela C-13 – Valores experimentais e valores calculados pelo modelo ERAS do volume em excesso do sistema água + 1,2-propanodiol a 298,15 K.....	97
Tabela C-14 – Valores experimentais e valores calculados pelo modelo ERAS do volume em excesso do sistema água + 1,3-propanodiol a 298,15 K.....	98
Tabela C-15 – Valores experimentais e valores calculados pelo modelo ERAS do volume em excesso do sistema água + 1,2-butanodiol a 298,15 K.....	99
Tabela C-16 – Valores experimentais e valores calculados pelo modelo ERAS modificado do volume em excesso do sistema água + 1,2-etanodiol + [BMIM][Br] a 298,15 K.	100
Tabela C-17 – Valores experimentais e valores calculados pelo modelo ERAS modificado do volume em excesso do sistema água + 1,2-propanodiol + [BMIM][Br] a 298,15 K....	101
Tabela C-18 – Valores experimentais e valores calculados pelo modelo ERAS modificado do volume em excesso do sistema água + 1,3-propanodiol + [BMIM][Br] a 298,15 K....	102
Tabela C-19 – Valores experimentais e valores calculados pelo modelo ERAS modificado do volume em excesso do sistema água + 1,2-butanodiol + [BMIM][Br] a 298,15 K.	103
Tabela C-20 – Valores experimentais e valores calculados pelo modelo PFP do volume em excesso do sistema água + 1,2-etanodiol a 298,15 K.	104
Tabela C-21 – Valores experimentais e valores calculados pelo modelo PFP do volume em excesso do sistema água + 1,2-propanodiol a 298,15 K.....	105
Tabela C-22 – Valores experimentais e valores calculados pelo modelo PFP do volume em excesso do sistema água + 1,3-propanodiol a 298,15 K.....	106

Tabela C-23 – Valores experimentais e valores calculados pelo modelo PFP do volume em excesso do sistema água + 1,2-butanodiol a 298,15 K.	107
Tabela C-24 – Valores experimentais e valores calculados pelo modelo PFP modificado do volume em excesso do sistema água + 1,2-etanodiol + [BMIM][Br] a 298,15 K.	108
Tabela C-25 – Valores experimentais e valores calculados pelo modelo PFP modificado do volume em excesso do sistema água + 1,2-propanodiol + [BMIM][Br] a 298,15 K.	109
Tabela C-26 – Valores experimentais e valores calculados pelo modelo PFP modificado do volume em excesso do sistema água + 1,3-propanodiol + [BMIM][Br] a 298,15 K.	110
Tabela C-27 – Valores experimentais e valores calculados pelo modelo PFP modificado do volume em excesso do sistema água + 1,2-butanodiol + [BMIM][Br] a 298,15 K.	111

Lista de Figuras

Figura 4.1 – Tubo oscilador do densímetro do tipo oscilador mecânico.....	13
Figura 4.2 – Equipamentos montados para a determinação da densidade das substâncias puras e das soluções.....	15
Figura 7.1 – Comparativo entre os resultados experimentais de volume molar em excesso deste trabalho e os resultados experimentais de Tôrres e Marsh.....	31
Figura 7.2 – Densidade em função da fração molar para os sistemas água + 1,2-etanodiol e água + 1,2-etanodiol + [BMIM][Br] a 298,15 K.....	33
Figura 7.3 – Densidade em função da fração molar para os sistemas água + 1,2-propanodiol e água + 1,2-propanodiol + [BMIM][Br] a 298,15 K.....	33
Figura 7.4 – Densidade em função da fração molar para os sistemas água + 1,3-propanodiol e água + 1,3-propanodiol + [BMIM][Br] a 298,15 K.....	34
Figura 7.5 – Densidade em função da fração molar para os sistemas água + 1,2-butanodiol e água + 1,2-butanodiol + [BMIM][Br] a 298,15 K.....	34
Figura 7.6 – Comparativo dos valores de volume molar em excesso para os sistemas água + alcanodiol a 298,15 K.....	35
Figura 7.7 – Comparativo dos valores de volume molar em excesso para os sistemas água + alcanodiol + líquido iônico a 298,15 K.....	35
Figura 7.8 – Comparativo dos sistemas água + 1,2-etanodiol e água + 1,2-etanodiol + líquido iônico a 298,15 K.....	36
Figura 7.9 – Comparativo dos sistemas água + 1,2-propanodiol e água + 1,2-propanodiol + líquido iônico a 298,15 K.....	36
Figura 7.10 – Comparativo dos sistemas água + 1,3-propanodiol e água + 1,3-propanodiol + líquido iônico a 298,15 K.....	37
Figura 7.11 – Comparativo dos sistemas água + 1,2-butanodiol e água + 1,2-butanodiol + líquido iônico a 298,15 K.....	37

Figura 7.12 – Volume molar em excesso do sistema água + 1,2-etanodiol a 298,15 K. Dados experimentais e dados calculados pela equação de Redlich-Kister.	40
Figura 7.13 – Volume molar em excesso do sistema água + 1,2-propanodiol a 298,15 K. Dados experimentais e dados calculados pela equação de Redlich-Kister.	41
Figura 7.14 – Volume molar em excesso do sistema água + 1,3-propanodiol a 298,15 K. Dados experimentais e dados calculados pela equação de Redlich-Kister.	41
Figura 7.15 – Volume molar em excesso do sistema água + 1,2-butanodiol a 298,15 K. Dados experimentais e dados calculados pela equação de Redlich-Kister.	42
Figura 7.16 – Volume molar em excesso do sistema água + 1,2-etanodiol + [BMIM][Br] a 298,15 K. Dados experimentais e dados calculados pela equação de Redlich-Kister.....	42
Figura 7.17 – Volume molar em excesso do sistema água + 1,2-propanodiol + [BMIM][Br] a 298,15 K. Dados experimentais e dados calculados pela equação de Redlich-Kister.....	43
Figura 7.18 – Volume molar em excesso do sistema água + 1,3-propanodiol + [BMIM][Br] a 298,15 K. Dados experimentais e dados calculados pela equação de Redlich-Kister.....	43
Figura 7.19 – Volume molar em excesso do sistema água + 1,2-butanodiol + [BMIM][Br] a 298,15 K. Dados experimentais e dados calculados pela equação de Redlich-Kister.....	44
Figura 7.20 – Volume molar em excesso do sistema água + alcanodiol a 298,15 K. Valores experimentais, do modelo ERAS e das contribuições química e física.....	47
Figura 7.21 – Volume molar em excesso do sistema água + alcanodiol + [BMIM][Br] a 298,15 K. Valores experimentais, do modelo ERAS (com adição da contribuição salina) e das contribuições química e física.	48
Figura 7.22 – Volume molar em excesso do sistema água + 1,2-alcanodiol a 298,15 K. Valores experimentais, do modelo PFP e das contribuições de interação, volume livre e efeito de P^*	51
Figura 7.23 – Volume molar em excesso do sistema água + 1,2-alcanodiol + [BMIM][Br] a 298,15 K. Valores experimentais, do modelo PFP (com adição da contribuição salina) e das contribuições de interação, volume livre e efeito de P^*	52

Nomenclatura

A	Parâmetro da equação de Hepler ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{Å}^{-3}$)
a	Constante de calibração do densímetro ($\text{cm}^3 \cdot \text{s}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)
B	Parâmetro da equação de Hepler ($\text{Å} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)
b	Constante de calibração do densímetro (s^2)
C	Parâmetro de ajuste da equação de Redlich-Kister ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)
c	Constante da mola ($\text{g} \cdot \text{s}^{-2}$)
f	Frequência de oscilação (s^{-1})
G	Energia de Gibbs ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$)
H	Entalpia ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$)
K	Constante de associação
M	Massa molar ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$), grandeza extensiva
\bar{M}	Grandeza parcial molar
m	Massa (g), molalidade ($\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$)
N	Número de dados experimentais
n	Quantidade de matéria, número de valores experimentais
P	Pressão ($\text{J} \cdot \text{cm}^{-3}$)
R	Constante universal dos gases ($8,3145 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$)
r	Raio iônico do íon (Å)
S	Entropia ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$), relação área volume da molécula (nm^{-1}), coeficiente angular da reta ($\text{cm}^3 \cdot \text{kg}^{1/2} \cdot \text{mol}^{-3/2}$)
T	Temperatura (K)
t	Período de oscilação (s)

U	Energia interna ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$)
V	Volume (cm^3)
x	Fração molar
z	Valência do íon

Letras Gregas

α	Coefficiente de expansão térmica (K^{-1})
β	Coefficiente de compressibilidade (MPa^{-1})
Δ	Incerteza ou desvio
θ	Fração superficial
μ	Potencial químico ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$)
ρ	Densidade ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)
σ	Desvio padrão ($\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$)
Φ	Fração volumétrica
ϕ	Frações volumétricas dos monômeros
χ	Parâmetro de interação de Flory ($\text{J}\cdot\text{cm}^{-3}$)
ψ	Frações de energia de contato

Índice Superior

Ideal	Comportamento ideal
E	Grandeza em excesso
\sim	Grandeza reduzida
*	Grandeza característica

0	Componente puro, estado padrão
∞	Diluição infinita

Índice Inferior

A	Componente A
B	Componente B
cal	Valores calculados
ERAS	Referente ao modelo ERAS
exp	Valores experimentais
f	Contribuição física
H	Contribuição eletrostática
i	Componente i
j	Componente j
k	Relativo ao componente 1, 2 ou 3 do sistema ternário
M	Referente a solução
m	grandeza molar, grau de associação do oligômero
n	Grau de associação do oligômero
p	Ponto experimental
q	Contribuição química
PFP	Referente ao modelo PFP (Prigogine-Flory-Patterson)
RK	Referente à Redlich-Kister
s	Soluto
ϕ	Grandeza aparente

1 Introdução

1.1 Relevância do Tema

Na aplicação da termodinâmica às soluções reais, o comportamento das grandezas termodinâmicas nas soluções reais e os seus desvios do comportamento em relação às mesmas para uma solução ideal, chamados de grandezas ou funções em excesso, são importantes para a otimização de projetos de processo químicos nas indústrias químicas e petroquímicas (1).

A grandeza em excesso é a diferença entre o valor de uma grandeza termodinâmica da solução real e o valor dessa grandeza para uma solução ideal nas mesmas condições de temperatura, pressão e composição (2). Portanto, a grandeza em excesso de uma solução ideal é zero. As grandezas em excesso representam o excesso positivo ou negativo de uma grandeza termodinâmica em relação a uma solução ideal considerada como referência.

As teorias de solução calculam as diversas grandezas das soluções, como por exemplo, entalpia em excesso (3,4) e volume em excesso (5), com informações obtidas a partir de dados experimentais dos componentes da solução. O volume em excesso é a grandeza em estudo neste trabalho.

O estudo de alcanodióis é importante em vários ramos da indústria química. Estudos reportaram que a adição de alcanodióis previne a desnaturação de proteínas em meio aquoso (3,6), que em soluções aquosas, evita o congelamento da água (3,6), também foi reportado que o uso de alcanodióis funciona como inibidor de congelamento em sistemas combustíveis (3,6) e que a presença de alcanodióis em meio aquoso influencia a rede e as interações que ocorrem entre as moléculas de água (3).

1.2 Objetivos do Trabalho

O objetivo deste trabalho é o estudo experimental e modelagem do volume molar em excesso de soluções binárias líquidas.

Neste trabalho, estudou-se a influência do líquido iônico brometo de 1-butil-3-metilimidazólio ([BMIM][Br]) no comportamento de densidades de soluções líquidas de água e 1,2-etanodiol, o 1,2-propanodiol, 1,2-butanodiol e o 1,3-propanodiol, utilizando-se a densitometria por oscilação mecânica para a determinação da densidade dos componentes puros e das densidades de suas soluções. Com os dados experimentais, foram calculados os volumes molares em excesso (V_m^E) dos sistemas estudados.

As soluções de água + alcanodiol e água + alcanodiol + líquido iônico foram estudadas em toda a faixa de composição. A concentração do líquido iônico foi mantida constante em 0,01 da fração molar dos componentes da solução.

Neste trabalho também foi testado o desempenho do modelo ERAS para o sistema binário e o modelo ERAS modificado com a adição de uma equação de Hepler para as soluções ternárias. Os modelos PFP e o PFP modificado com a equação de Hepler também foram utilizados para correlacionar o volume molar em excesso.

2 Revisão Bibliográfica

2.1 Introdução

Foi feita uma revisão bibliográfica a partir de trabalhos contendo informações sobre os sistemas utilizados, métodos e grandezas em excesso relacionados a este trabalho.

Buscou-se trabalhos de volume em excesso em diversos sistemas, artigos com informações sobre os sistemas utilizados neste trabalho e também informações sobre os modelos ERAS e PFP.

2.2 Trabalhos com grandezas em excesso

Utilizando um calorímetro de mistura modificado, Nagamachi (4) estudou a entalpia em excesso do sistema água + sec-butilamina a 298,15 K com aplicação do modelo ERAS. Segundo Nagamachi, as modificações implementadas no calorímetro mostraram ser suficientes para torna-lo aplicável para fins acadêmicos. Porém, como os valores de C_v obtidos através da calibração diferiram um pouco entre si, ele recomendou que a obtenção dos valores fosse através de medidas elétricas ou através de um padrão.

Na tese de doutorado, Nagamachi (7) levantou dados experimentais de energia de Gibbs molar em excesso a 323,15 K e da entalpia molar em excesso a 298,15, 323,15 e 343,15 K de soluções aquosas binárias de 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol e 1,4-butanodiol. Nagamachi propôs um modelo para correlacionar os dados que combina o modelo UNIFAC com um termo que leva em conta efeitos hidrofóbicos.

Tôrres (8) estudou o volume molar em excesso de soluções de dietil-amina + acetonitrila e s-butil-amina + acetonitrila, à pressão atmosférica, em função da composição e temperatura. Utilizando um densímetro de oscilação mecânica, Tôrres testou a aplicabilidade do modelo ERAS para sistemas contendo amina + nitrila e verificou que os valores experimentais estiveram em boa concordância com os resultados calculados pelo

modelo, para frações molares das aminas menores que 0,55. Morrone (9) e Campese (10) estudaram o volume em excesso de soluções água-acetonitrila-eletrólito com aplicação do modelo ERAS para os sistemas binários e o modelo ERAS modificado com o acréscimo de uma contribuição salina para os sistemas ternários.

Em 2004, Tôrres (1) estudou o efeito da hidratação hidrofóbica e da interação hidrofóbica sobre o volume molar em excesso de soluções líquidas binárias e água-álcool a diferentes temperaturas e à pressão atmosférica. Tôrres determinou as densidades de soluções líquidas binárias de água + metanol, água + etanol, água + 1-propanol, água + 2-propanol e água + t-butanol na faixa de 288,15 a 318,15, em toda faixa de composição e à pressão atmosférica. A aplicabilidade do modelo ERAS foi testada com os dados do volume em excesso e em seguida foi proposta uma nova modelagem na qual foi introduzido um termo adicional de hidrofobicidade ao modelo ERAS, tornando-o mais adequado para ser aplicado às soluções aquosas. Tôrres verificou que a concordância entre os dados experimentais e o modelo ERAS Hidrofóbico é muito boa em toda faixa de composição e em todas as temperaturas.

2.3 Sistemas com alcanodíóis

Alcanodíóis são utilizados em vários ramos da indústria química. Previnem a desnaturação de proteínas em meio aquoso (3,6), evitam o congelamento da água (3,6), também foi reportado o uso como inibidor de congelamento em sistemas combustíveis (3,6).

Estudos com o volume molar em excesso de soluções binárias de água + 1,2-butanodiol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, 1,3-propanodiol e 1,5-pentanodiol a 293,15, 303,15 e 313,15 K foram feitos por Czechowski et al (11). Geyer et al (5) estudaram o volume molar em excesso de soluções de 1,2-etanodiol, 1,2-propanodiol, 1,2-butanodiol, ou 2,3-butanodiol + água em 2000 e em 2001 (12) estudaram o volume molar em excesso dos sistemas 1,2-propanodiol + água e 1,2-butanodiol.

Além do volume em excesso e a densidade J. George e N. V. Sastry (6), analisaram dados experimentais de viscosidade, velocidade do som e permissividade relativa de soluções de água + alcanodióis (1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,2-butanodiol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol e 2,3-butanodiol). O volume em excesso à diluição infinita das soluções foi calculado e analisado em termos de cada isômero e sua relação com a estrutura formada por moléculas de água ao redor do alcanodióis.

Em 2008, Romero et al (13) publicaram um artigo sobre um estudo comparativo das propriedades volumétricas de soluções contendo 1-propanol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, e 1,2,3-propanotriol a varias temperaturas. Observaram que o volume parcial molar a diluição infinita aumenta com o aumento da temperatura.

2.4 Sistemas com líquidos iônicos

Líquidos iônicos são da maior importância na busca de novos meios reativos e novos compostos são sintetizados todos os dias. Os líquidos iônicos podem ser escolhidos pelos cátions e ânions permitindo a busca de propriedades que atendam determinadas propriedades físicas e químicas (14).

Gaillon et al (14), publicaram um artigo sobre o estudo volumétrico de soluções contendo água e líquidos iônicos (Brometo de 1-Alquil-3-Metilimidazolio e Brometo de 1-butil-3-Metilimidazolio). Verificaram que o volume parcial molar do líquido de cadeia mais curta diminui rapidamente quando a concentração do sal em solução aumenta. Comportamento que demonstrou a força das interações cátion-cátion relacionadas à cadeia butil. O líquido iônico de cadeia mais longa tem comportamento de surfactante, demonstrando que as propriedades das soluções aquosas do Brometo de 1-Alquil-3-Metilimidazolio são compostas por agregados de sal puro que mantêm suas propriedades nas soluções.

Kim et al (15) estudaram a densidade, viscosidade, índice de refração, capacidade calorífica, o calor de diluição, condutividade iônica e estabilidade eletroquímica do brometo 1-butil-3-metilimidazólio ([BMIM][Br]), iodeto de 1-butil-3-metilimidazólio

([BMIM][I]), e tetrafluorborato de 1-butil-3-metilimidazólio ([BMIM][BF₄]) na faixa de temperatura de 293,2 a 323,2 K. Zafarani-Moattar e Shekaari (16) determinaram experimentalmente a densidade e a velocidade do som de soluções do líquido iônico brometo de 1-butil-3-metilimidazólio [BMIM][Br] em água, metanol e etanol. Paulechka et al (17), determinaram a capacidade calorífica e a entalpia de transição de fases para uma série de brometos de 1-alkil-3-metilimidazólio utilizando-se um calorímetro.

2.5 Trabalhos com uso de modelos

Scharlin et al (18) determinaram as densidades de soluções binárias de N,N-dimetilformamida (DMF) com água (H₂O) e água-d₂ (D₂O) a temperaturas de 277,13 a 318,15 K utilizando um densímetro de oscilação mecânica. O V_m^E das soluções foram calculados a partir dos dados experimentais da densidade. Os dados experimentais de V_m^E e os dados de H_m^E encontrados pelos autores na literatura foram utilizados para testar a aplicabilidade do modelo ERAS para descrever V_m^E e H_m^E .

Dominguez et al (19) determinaram as densidades de soluções contendo n-hexano + 1-clorobutano e 1-butanol + n-hexano + 1-clorobutano a 298,15 e 313,15 K e com os dados experimentais determinaram os volumes molares em excesso e aplicaram em uma versão estendida do modelo ERAS para descrever V_m^E de um sistema ternário completo a 298,15 K.

Piñeiro et al (20) apresentaram uma intensa revisão do modelo ERAS para soluções binárias contendo um ou dois compostos auto-associantes. Os autores sugeriram novas definições para os parâmetros K_{AB} e χ_{AB} para torná-los independentes do grau de auto-associação dos componentes da solução e permitir um significado físico mais claro.

O modelo ERAS foi aplicado no trabalho de Tôrres et al (21) em sistemas contendo acetonitrila + álcoois no cálculo dos volumes em excesso. No trabalho de Kwaterski et al (22) o modelo ERAS foi utilizado no cálculo do V_m^E e H_m^E de duas soluções ternárias e as correspondentes soluções binárias de 1-butanol, tri-n-butilamina (TBA) ou tri-n-octilamina (TOA) e n-hexano.

García-Miaja et al (23) estudaram sistemas binários contendo líquidos iônicos e etanol. O modelo ERAS foi aplicado para obter informações sobre a capacidade de associação de cada líquido iônico com as moléculas de etanol através das ligações de hidrogênio.

3 Formalismo Termodinâmico

3.1 Grandezas em Excesso

No estudo termodinâmico de soluções, os desvios do comportamento ideal são descritos na forma de grandezas (ou funções) em excesso. Grandeza em excesso exprime a diferença entre a grandeza termodinâmica de uma solução e o valor correspondente para a solução ideal às mesmas condições de temperatura, pressão e composição.

Scatchard e Hemer (24) em 1934 introduziram o conceito de grandeza em excesso, embora Scatchard tenha usado o conceito anteriormente (25).

- A grandeza em excesso de uma solução ideal é zero;
- As grandezas representam o excesso (positivo ou negativo) de uma função termodinâmica de uma solução em relação a uma solução ideal considerada como referência;
- O conceito pode ser amplamente utilizado no estudo da teoria de soluções em relação às grandezas extensivas, intensivas, molares e parciais molares.

Seja M uma grandeza extensiva de um sistema com m componentes e definindo-se o sistema a partir das variáveis independentes $T, P, n_1, n_2, \dots, n_m$, tem-se $M = f(T, P, n_1, n_2, \dots, n_m)$ (1).

Para grandezas extensivas, tem-se (2)

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

em que M^E é a grandeza em excesso da solução, M é a grandeza da solução em estudo e M^{ideal} é a grandeza na solução ideal.

Como $M^E = f(T, P, n_1, n_2, \dots, n_m)$ pode-se escrever,

$$dM^E = \left(\frac{\partial M^E}{\partial T} \right)_{P, n_1, \dots, n_m} dT + \left(\frac{\partial M^E}{\partial P} \right)_{T, n_1, \dots, n_m} dP + \sum_i \left(\frac{\partial M^E}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_1, \dots, n_m} dn_i \quad (3.1.1)$$

em que $\left(\frac{\partial M^E}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_1, \dots, n_m} = \bar{M}_i^E$ (grandeza parcial molar em excesso correspondente à grandeza M^E para o componente i).

3.2 Relações Termodinâmicas

A maioria das expressões termodinâmicas para grandezas em excesso, grandezas molares em excesso e grandezas parciais molares em excesso possuem relações análogas às relações termodinâmicas usuais, tais como (2):

$$H = U + PV \quad \Rightarrow \quad H^E = U^E + PV^E$$

$$G = H - TS \quad \Rightarrow \quad G^E = H^E - TS^E$$

Derivadas parciais de grandezas em excesso são análogas às derivadas parciais das grandezas termodinâmicas (2). A seguir são apresentadas expressões envolvendo V^E com outras grandezas em excesso como G^E e H^E .

A partir do formalismo (2) chega-se a,

$$dG^E = -S^E dT + V^E dP + \sum_i \mu_i^E dn_i \quad (3.2.1)$$

Então,

$$\left(\frac{\partial G^E}{\partial P}\right)_{T, n_1, n_2, \dots, n_m} = V^E \quad (3.2.2)$$

ou seja, através da integração da equação 3.2.2 obtém-se uma expressão que permite relacionar V^E e G^E .

Pode-se obter uma relação entre a entalpia em excesso e o volume em excesso através da relação (2),

$$G^E = H^E - TS^E \quad (3.2.3)$$

Derivando-se parcialmente em relação a P temos,

$$\left(\frac{\partial G^E}{\partial P}\right)_{T, n_1, n_2, \dots, n_m} = \left(\frac{\partial H^E}{\partial P}\right)_{T, n_1, n_2, \dots, n_m} - T \left(\frac{\partial S^E}{\partial P}\right)_{T, n_1, n_2, \dots, n_m} \quad (3.2.4)$$

Empregando-se as relações de Maxwell

$$\left(\frac{\partial S^E}{\partial P}\right)_{T, n_1, n_2, \dots, n_m} = - \left(\frac{\partial V^E}{\partial T}\right)_{P, n_1, n_2, \dots, n_m} \text{ e levando-se em conta (3.2.2) tem-se,}$$

$$V^E = \left(\frac{\partial H^E}{\partial P} \right)_{T, n_1, n_2, \dots, n_m} + T \left(\frac{\partial V^E}{\partial T} \right)_{P, n_1, n_2, \dots, n_m} \quad (3.2.5)$$

Ou,

$$\left(\frac{\partial H^E}{\partial P} \right)_{T, n_1, n_2, \dots, n_m} = V^E - T \left(\frac{\partial V^E}{\partial T} \right)_{P, n_1, n_2, \dots, n_m} \quad (3.2.6)$$

Essas expressões (3.2.5 e 3.2.6) mostram a relação da entalpia em excesso com o volume em excesso. Conhecendo-se o comportamento da entalpia em excesso em função da pressão, tem-se o comportamento do volume em excesso em função da temperatura.

Das relações de Maxwell tem-se uma expressão que mostra o comportamento de V^E em função de T a partir do conhecimento de S^E em função P (2),

$$\left(\frac{\partial S^E}{\partial P} \right)_{T, n_1, n_2, \dots, n_m} = - \left(\frac{\partial V^E}{\partial T} \right)_{P, n_1, n_2, \dots, n_m} \quad (3.2.7)$$

4 Métodos Experimentais

4.1 Introdução

O estudo do volume em excesso pode ser realizado através da determinação experimental das variações volumétricas de uma solução de duas maneiras (26):

- Por método direto (dilatometria): medida da variação do volume de uma solução formada pela mistura de dois ou mais componentes;
- Por método indireto (densitometria): análise das densidades dos componentes puros e das densidades da solução formada.

4.2 Densitometria - Osciladores Mecânicos

Os densímetros do tipo oscilador mecânico são equipamentos de fácil operação, utilizam pequenas quantidades de amostras (em torno de 1 ml) (9).

As amostras são injetadas em um tubo em “U”, que oscila mecanicamente conforme a densidade do material injetado. O período de oscilação é utilizado para a determinação da densidade da solução ou substância injetada.

4.3 Densímetro de Oscilação Mecânica

Os volumes em excesso foram calculados indiretamente medindo-se a densidade através de um densímetro do tipo oscilador mecânico da Anton Paar (modelo DMA 55, faixa de temperatura de -10 a 60°C e 1 bar de pressão e resolução de $\pm 5 \cdot 10^{-5} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$).

O princípio de operação desse densímetro está na determinação da frequência ressonante natural de um oscilador excitado mecanicamente. Existem dois mecanismos normalmente utilizados na operação do equipamento (27).

O primeiro baseado na lei da oscilação harmônica. Segundo esse princípio um tubo em formato de “U” excitado eletromagneticamente passa a vibrar ou oscilar à sua frequência natural. A densidade do líquido é função do período de oscilação tubo. Medindo-se o período de oscilação, pode-se calcular a densidade do líquido.

O segundo método consiste na utilização de um material piezoelétrico que permite a aplicação de uma corrente elétrica para causar uma deformação elástica. Estes materiais são fixados tubo oscilador causando a vibração necessária para a determinação da densidade.

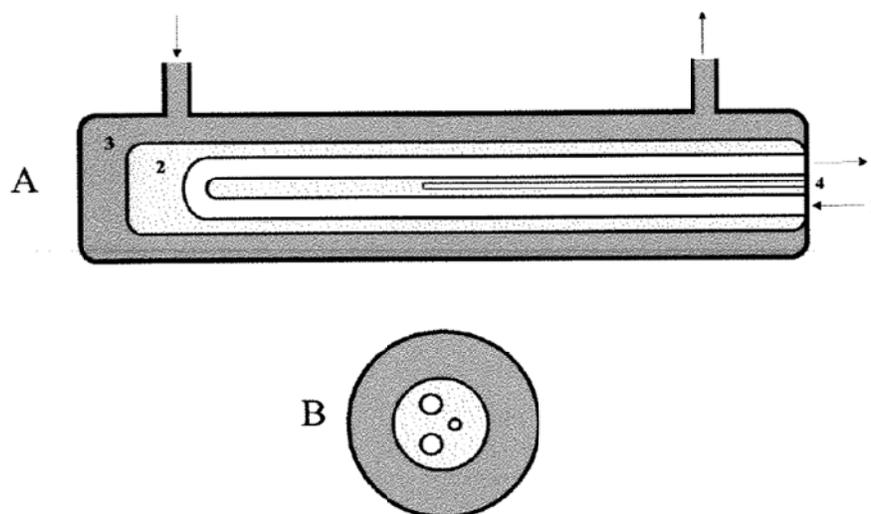


Figura 4.1 – Tubo oscilador do densímetro do tipo oscilador mecânico

A - Vista Lateral; B - Vista frontal; 1 - Tubo em forma de U para a inserção da amostra; 2 - Gás de alta condutividade térmica; 3 - Líquido controlado termostaticamente; 4 - Orifício para o termistor

Fonte: R. B. Tôrres (1998) (8)

Para o cálculo da densidade, considera-se um sistema equivalente a um representado por um corpo oco de massa m , que é suspenso por uma mola de constante c e seu volume V é preenchido por uma amostra de densidade ρ . Para esse caso, vale a expressão:

$$f = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{c}{\rho V + m}} \quad (4.3.1)$$

Em que,

f é a frequência de oscilação (s^{-1});

c é a constante elástica da mola ($g \cdot s^{-2}$);

m é a massa do oscilador vazio (g);

V é o volume do oscilador (cm^3);

ρ é a densidade da amostra ($g \cdot cm^{-3}$).

Como o período t é $1/f$

$$t = 2\pi \sqrt{\frac{\rho V + m}{c}} \quad (4.3.2)$$

Tirando-se a raiz e introduzindo-se

$$a = \frac{4\pi^2 V}{c} \quad (4.3.3)$$

$$b = \frac{4\pi^2 m}{c} \quad (4.3.4)$$

obtém-se,

$$\rho = \frac{(t^2 - b)}{a} \quad (4.3.5)$$

Em que a e b são constantes do equipamento, determinadas através de densidades de substâncias conhecidas e seus períodos de oscilação.

Para duas substâncias de densidades conhecidas, podem-se calcular as constantes do aparelho através das relações,

$$a = \frac{t_1^2 - t_2^2}{\rho_1 - \rho_2} \quad (4.3.6)$$

$$b = t_i^2 - (\rho_i a) \quad (4.3.7)$$

Em que i representa uma das substâncias de densidade conhecida.

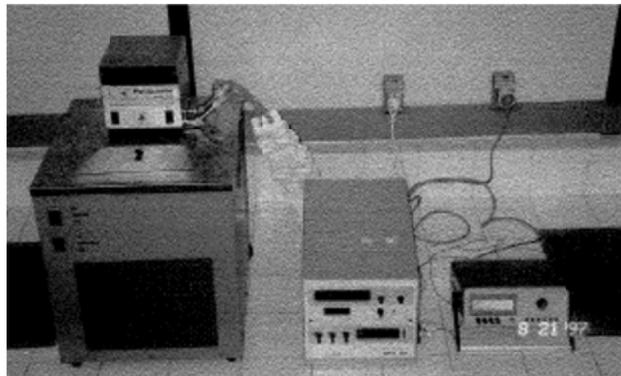


Figura 4.2 – Equipamentos montados para a determinação da densidade das substâncias puras e das soluções.

Fonte: R. B. Tôrres (1998) (8)

5 Modelagem

5.1 Introdução

Modelos de soluções são importantes, pois representam matematicamente o comportamento de grandezas termodinâmicas. Os modelos podem ser classificados como correlativos, nos quais os parâmetros dos modelos são ajustados aos dados experimentais do sistema em estudo utilizando-se métodos de regressão, e preditivos, nos quais os parâmetros podem ser obtidos a partir das propriedades dos componentes puros do sistema, ou de dados correlacionados anteriormente pelo próprio modelo.

O modelo ERAS (28,29) foi adotado neste trabalho para o estudo de sistemas do tipo água + alcanodiol. Em sistemas água + alcanodiol + líquido iônico foi feita a hipótese de adição de um termo adicional ao modelo ERAS, isto é, o volume em excesso é considerado como decorrente da soma de três contribuições: química, física e a salina. Para o termo salino o modelo de Hepler foi utilizado. O modelo PFP também foi utilizado neste trabalho como uma alternativa ao modelo ERAS.

5.2 Modelo ERAS (Extended Real Associated Solution)

Modelo que foi inicialmente utilizado por Heintz (28) para sistemas do tipo álcool-hidrocarboneto e posteriormente foi utilizado em outros sistemas (29). O modelo ERAS descreve as grandezas em excesso como resultado da soma de duas contribuições distintas, uma de caráter químico e outra de caráter físico. A contribuição química é descrita pela teoria da solução associada de 1954 de Kretschmer e Wiebe (30) e a contribuição física é descrita pela equação de estado de Flory (31).

5.2.1 Equações do modelo ERAS

Para a aplicação do modelo ERAS é necessário o cálculo de algumas variáveis como será apresentado a seguir.

Os volumes característicos V_i^* de A e B são calculados a partir dos dados de coeficientes de expansão térmica α_i das substâncias puras, com a resolução simultânea das equações 5.2.1.1 e 5.2.1.2:

$$V_i^* = V_i \left[\frac{1 + (\alpha_i - \alpha_i^*)T}{1 + \frac{4}{3}(\alpha_i - \alpha_i^*)T} \right]^3 \quad (5.2.1.1)$$

Com,

$$\alpha_i^* = \Delta v_i^* \Delta h_i^* \left[\frac{(4K_i + 1)^{1/2} - 2K_i(4K_i + 1)^{-1/2} - 1}{2K_i V_i^* R T^2} \right] \quad (5.2.1.2)$$

Em que, Δv_i^* é o volume de associação do componente i ;

Δh_i^* é a entalpia de associação do componente i ;

α_i^* é o coeficientes de expansão térmica característica do componente i

A pressão característica P_i^* é obtida utilizando-se a seguinte expressão,

$$P_i^* = (\alpha_i - \alpha_i^*) T \tilde{V}_i^2 \left(\beta_i - \alpha_i^* T \frac{\Delta v_i^*}{\Delta h_i^*} \right)^{-1} \quad (5.2.1.3)$$

Em que, \tilde{V}_i é o volume reduzido do componente i calculado por $\tilde{V}_i = V_{m_i}/V_i^*$;

β_i é o Coeficiente de Compressibilidade isotérmica do componente i .

A temperatura característica T_i^* da substância pura i é obtida diretamente pela equação de Flory, expressa por,

$$T_i^* = \frac{\tilde{V}_i^{\frac{1}{3}}}{\tilde{V}_i^{\frac{1}{3}} - 1} \left(\tilde{P}_i \tilde{V}_i + \frac{1}{\tilde{V}_i} \right)^{-1} T \quad (5.2.1.4)$$

Em que, \tilde{P}_i é a pressão reduzida do componente i calculado por $\tilde{P}_i = P_i/P_i^*$.

As frações volumétricas (Φ_i) utilizadas no modelo ERAS são funções da composição molar x_i e do volume característico dos componentes puros V_i^* calculados pela seguinte equação,

$$\Phi_1 = 1 - \Phi_2 = \frac{x_1 V_1^*}{x_1 V_1^* + x_2 V_2^*} \quad (5.2.1.5)$$

As frações volumétricas dos monômeros ϕ_{A_1} e ϕ_{B_1} são obtidas com a resolução simultânea das equações,

$$\Phi_A = \frac{\phi_{A_1}}{(1 - K_A \phi_{A_1})^2} \left[1 + \frac{V_A K_{AB} \phi_{B_1}}{V_B (1 - K_B \phi_{B_1})} \right] \quad (5.2.1.6)$$

$$\Phi_B = \frac{\phi_{B_1}}{(1 - K_B \phi_{B_1})^2} \left[1 + \frac{K_{AB} \phi_{A_1}}{(1 - K_A \phi_{A_1})} \right] \quad (5.2.1.7)$$

As frações volumétricas dos monômeros no líquido puro, $\phi_{A_1^0}$ e $\phi_{B_1^0}$ são obtidas fazendo-se $\Phi_A = 1$ e $\Phi_B = 0$ para A puro e $\Phi_A = 0$ e $\Phi_B = 1$ para B puro, respectivamente.

A pressão característica da solução binária e dada pela equação:

$$P^* = P_A^* \Phi_A + P_B^* \Phi_B - \Phi_A \theta_B \chi_{AB} \quad (5.2.1.8)$$

Em que, P_A^* e P_B^* são as pressões características de A e B;

Φ_A e Φ_B são as frações volumétricas de A e B;

χ_{AB} é o parâmetro de interação física (ajustável) de Flory.

θ_B é a fração superficial do componente B que é definida por:

$$\theta_B = \frac{\Phi_B S_B}{\Phi_A S_A + \Phi_B S_B} \quad (5.2.1.9)$$

Em que S_A e S_B são a relação da área superficial da molécula pelo volume da molécula das substâncias A e B, estimadas pelo método de Bondi (32). Essa relação é definida por:

$$S_i = \frac{\text{área superficial da molécula } i \text{ (cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}\text{)}}{\text{volume da molécula } i \text{ (cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}\text{)}} \quad (5.2.1.10)$$

Os valores da área superficial da molécula e do volume da molécula foram determinados com o auxílio dos programas Molecular Modeling Pro v6.3.3 (Versão de demonstração) (33) e ChemBioOffice Ultra 2010 Suite (Trial – Demonstração) (34).

A temperatura característica da solução é definida por,

$$T^* = \frac{P^*}{\frac{\Phi_A P_A^*}{T_A^*} + \frac{\Phi_B P_B^*}{T_B^*}} \quad (5.2.1.11)$$

Em que T_A^* e T_B^* são as temperaturas características do componente A e B.

Para um sistema binário, as equações do modelo ERAS com a contribuição química e a contribuição física, considerando-se que os dois componentes se auto-associam e que formam um complexo de solvatação são dadas por,

$$V_m^E = V_f^E + V_q^E \quad (5.2.1.12)$$

A contribuição química é dada por,

$$V_q^E = \tilde{V}_M \left\{ x_A K_A \Delta v_A^* (\phi_{A_1} - \phi_{A_1}^0) + x_B K_B \Delta v_B^* (\phi_{B_1} - \phi_{B_1}^0) + \frac{x_A K_{AB} \Delta v_{AB}^* \phi_{B_1} (1 - K_A \phi_{A_1})}{\frac{V_B}{V_A} (1 - K_B \phi_{B_1}) + K_{AB} \phi_{B_1}} \right\} \quad (5.2.1.13)$$

e a contribuição física dada por:

$$V_f^E = (x_A V_A^* + x_B V_B^*) (\tilde{V}_M - \Phi_A \tilde{V}_A - \Phi_B \tilde{V}_B) \quad (5.2.1.14)$$

Os parâmetros K_{AB} , Δv_{AB}^* e χ_{AB} relacionados com as interações e as associações entre moléculas diferentes. A determinação dos parâmetros foi feita com a minimização do desvio padrão entre os valores experimentais e os valores calculados pelo modelo ERAS como função objetivo,

$$\sigma = \left[\sum \left(V_{m \text{ exp}(p)}^E - V_{m \text{ mod}(p)}^E \right)^2 / (n - N) \right]^{1/2} \quad (5.2.1.15)$$

em que, $V_{m \text{ exp}(p)}^E$ volume molar em excesso experimental ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$);

$V_{m \text{ mod}(p)}^E$ volume molar em excesso calculado pelo modelo ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$);

n é o número de pontos experimentais;

N é o número de parâmetros ajustáveis.

5.3 Modelagem por Hepler

Hepler (35) desenvolveu um modelo que permitisse calcular a variação volumétrica causada pela adição de sal em soluções salinas aquosas para diversos sais.

A equação do volume parcial molar do íon é:

$$\bar{V}_{\text{ion}} = A_H r^3 - \frac{B_H Z^2}{r} \quad (5.3.1)$$

Em que, A_H e B_H são as constantes para os cátions e para os ânions respectivamente, obtidas através de ajustes de dados experimentais;

r é o raio iônico dos íons em angstroms;

z é a valência dos íons.

O volume parcial molar devido ao efeito do sal é,

$$\bar{V}_S = \bar{V}_{\text{cátion}} + \bar{V}_{\text{ânion}} \quad (5.3.2)$$

E a equação para o volume em excesso devido ao efeito do sal é dada por:

$$V_H^E = x_S(\bar{V}_S - \bar{V}_S^\infty) \quad (5.3.3)$$

Em que, x_S é a fração molar do sal;

\bar{V}_S é o volume parcial molar do sal na solução;

\bar{V}_S^∞ é o volume parcial molar à diluição infinita do sal.

Essa equação pode ser reescrita conforme a equação abaixo,

$$V_H^E = x_S \left(A_{H_A} r_A^3 - \frac{B_{H_A} z_A^2}{r_A} + A_{H_C} r_C^3 - \frac{B_{H_C} z_C^2}{r_C} - \bar{V}_S^\infty \right) \quad (5.3.4)$$

O volume molar em excesso da solução salina é calculado por,

$$V_m^E = V_f^E + V_q^E + V_H^E \quad (5.3.5)$$

Em que, V_q^E é a contribuição química para V_m^E , dada pela equação 5.2.1.13

V_f^E é a contribuição física para V_m^E , dada pela equação 5.2.1.14

V_H^E é a contribuição eletrostática para V_m^E , dada pela equação 5.3.3

5.4 Modelo PFP (Prigogine-Flory-Patterson)

O modelo de Prigogine-Flory-Patterson (36,37,38,39,40,41,42) explica o comportamento de soluções líquidas em termos de três contribuições. Uma contribuição de interação, uma contribuição de volume livre e uma contribuição de P^* .

$$\frac{V_m^E}{x_A V_A^* + x_B V_B^*} = \frac{(\tilde{V}^{1/3} - 1)\tilde{V}^{2/3}\psi_A\theta_B\chi_{AB}}{\left(\frac{4}{3}\tilde{V}^{-1/3} - 1\right)P_A^*} - \frac{(\tilde{V}_A - \tilde{V}_B)^2 \left(\frac{14}{9}\tilde{V}^{-1/3} - 1\right)\psi_A\psi_B}{\left(\frac{4}{3}\tilde{V}^{-1/3} - 1\right)\tilde{V}} + \frac{(\tilde{V}_A - \tilde{V}_B)(P_A^* - P_B^*)\psi_A\psi_B}{P_A^*\psi_B + P_B^*\psi_A} \quad (5.4.1)$$

Sendo que,

$$\frac{(\tilde{V}^{1/3} - 1)\tilde{V}^{2/3}\psi_A\theta_B\chi_{AB}}{\left(\frac{4}{3}\tilde{V}^{-1/3} - 1\right)P_A^*} \quad \text{é a contribuição de interação proporcional ao parâmetro } \chi_{AB};$$

$$\frac{(\tilde{V}_A - \tilde{V}_B)^2 \left(\frac{14}{9}\tilde{V}^{-1/3} - 1\right)\psi_A\psi_B}{\left(\frac{4}{3}\tilde{V}^{-1/3} - 1\right)\tilde{V}} \quad \text{é a contribuição de volume livre};$$

$$\frac{(\tilde{V}_A - \tilde{V}_B)(P_A^* - P_B^*)\psi_A\psi_B}{P_A^*\psi_B + P_B^*\psi_A} \quad \text{é a contribuição de } P^*.$$

O coeficiente de expansão térmica dos componentes puros é utilizado para calcular os volumes reduzidos de cada componente,

$$\tilde{V}_i = \left(\frac{1 + (4/3)\alpha_i T}{1 + \alpha_i T} \right)^3 \quad (5.4.2)$$

A pressão característica é calculada a partir do valor do volume reduzido encontrado na equação 5.4.2,

$$P_i^* = \frac{\alpha_i T \tilde{V}_i^2}{\beta_i} \quad (5.4.3)$$

O volume característico é dado por,

$$V_i^* = \frac{V_i}{\tilde{V}_i} \quad (5.4.4)$$

Com o volume característico dos componentes puros, as frações volumétricas dos componentes A e B foram calculadas pela equação 5.4.5,

$$\phi_A = 1 - \phi_B = \frac{x_A V_A^*}{(x_A V_A^* + x_B V_B^*)} \quad (5.4.5)$$

As frações de energia de contato dos componentes A e B na solução foram calculadas com a equação 5.4.6,

$$\psi_A = 1 - \psi_B = \frac{\phi_A P_A^*}{(\phi_A P_A^* + \phi_B P_B^*)} \quad (5.4.6)$$

O volume reduzido da solução foi calculado com as frações de energia de contato e os volumes reduzidos dos componentes A e B,

$$\tilde{V} = \psi_A \tilde{V}_A + \psi_B \tilde{V}_B \quad (5.4.7)$$

A fração de superfície do componente B foi calculada por,

$$\theta_B = \frac{\phi_B S_B}{\phi_A S_A + \phi_B S_B} \quad (5.4.8)$$

O modelo de PFP possui apenas um parâmetro ajustável (χ_{AB}). Esse parâmetro é usualmente ajustado utilizando-se um método numérico adequando, como por exemplo, o método dos mínimos quadrados.

Para as soluções contendo o líquido iônico, temos:

$$V_m^E = V_{\text{PFP}}^E + V_H^E \quad (5.4.9)$$

Em que, V_{PFP}^E é o V_m^E das soluções de água + alcanodiol dado pela equação 5.4.1;

V_H^E é a contribuição eletrostática para V_m^E , dada pela equação 5.3.3.

6 Metodologia Experimental

Para o desenvolvimento deste trabalho, foi utilizada a densitometria, usando-se um densímetro do tipo oscilador mecânico fabricado pela Anton Paar (modelo DMA 55, faixa de temperatura de -10 a 60°C e 1 bar de pressão). Os volumes molares em excesso foram calculados a partir da medida da densidade dos componentes puros e das suas respectivas soluções à pressão atmosférica e a temperatura de 298,15 K.

As temperaturas foram medidas em um orifício contido no tubo do oscilador do densímetro usando um termistor NTC (2mm de diâmetro, 100 mm de comprimento e faixa de temperatura de 273 a 353 K) fabricado pela Ahlborn Therm, com um indicador de resolução de $1 \cdot 10^{-2}$ K (Ahlborn Therm, modelo 3280-6). A temperatura do ensaio foi mantida constante com o auxílio de um banho termostático fabricado pela PolyScience (Modelo 9500) com controle de temperatura de 0,1 K. Antes de cada série de medidas o densímetro foi calibrado com ar e água.

6.1 Reagentes

Os reagentes utilizados foram:

- Água bidestilada;
- 1,2-etanodiol (Alfa Aesar – pureza 99,0%);
- 1,2-propanodiol (Sigma-Aldrich – pureza 99,5%);
- 1,3-propanodiol (Merck – pureza 98,0%);
- 1,2-butanodiol (Fluka – pureza 98,0%);
- Brometo de 1-butil-3-metilimidazólio (Fluka – pureza 97,0%).

Os reagentes e o líquido iônico foram utilizados sem purificação adicional. O líquido iônico foi armazenado em dessecador para evitar o contato com a umidade do ar.

O grau de pureza dos reagentes líquidos foi avaliado com o densímetro da Anton-Paar DMA55 e o refratômetro tipo Abbé (Atago, modelo 3T faixa de temperatura 273,15 a 323,15 K, resolução 0,0001).

Tabela 6.1 – Reagentes

Alcanodiol	ρ (g·cm ⁻³)		η_D	
	Literatura	Experimental	Literatura	Experimental
1,2-Propanodiol	1,03286 ^a	1,03280	1,4314 ^b	1,4314
	1,03277 ^b			
1,3-Propanodiol	1,05029 ^a	1,05017	1,4386 ^b	1,4385
	1,04999 ^b			
1,2-Etanodiol	1,10986 ^a	1,10987	1,4309 ^c	1,4308
	1,10988 ^c			
1,2-Butanodiol	0,99886 ^b	0,99871	1,4374 ^b	1,4374

a. (43) b. (6) c. (44)

6.2 Procedimento Experimental

Antes dos ensaios começarem, o densímetro foi calibrado com ar e água bidestilada e foram determinadas as densidades dos componentes puros.

As soluções foram preparadas em frascos e injetadas por meio de seringas no tubo oscilador do densímetro. Após o equilíbrio térmico, o período de oscilação do tubo oscilador foi anotado e a densidade calculada através da equação 4.3.5.

As composições das soluções foram determinadas através das pesagens das massas dos componentes puros, utilizando-se uma balança analítica digital Sartorius (Resolução de 0,1 mg). Para o cálculo das frações molares das soluções foi utilizado a seguinte fórmula:

$$x_i = \frac{m_i/M_i}{\frac{m_1}{M_1} + \frac{m_2}{M_2} + \frac{m_S}{M_S}} \quad (6.2.1)$$

Sendo que,

x_i é a fração molar do componente i ;

m_1 , m_2 e m_S são as massas da água, do alcanodiol e do líquido iônico, respectivamente;

M_1 , M_2 e M_S são as massas molares da água, do alcanodiol e do líquido iônico, respectivamente.

Os valores experimentais do volume molar em excesso para os sistemas binários foram calculados pela equação:

$$V_m^E = \left(\frac{x_1 M_1 + x_2 M_2}{\rho} \right) - x_1 \frac{M_1}{\rho_1} - x_2 \frac{M_2}{\rho_2} \quad (6.2.2)$$

Em que,

M_1 e M_2 são as massas molares dos componentes puros;

ρ_1 e ρ_2 são as densidades dos componentes puros;

ρ é a densidade da solução líquida

x_1 e x_2 são as frações molares dos componentes puros.

Os valores experimentais do volume molar em excesso para os sistemas ternários foram calculados pela equação:

$$V_m^E = \left(\frac{x_1 M_1 + x_2 M_2 + x_S M_S}{\rho} \right) - x_1 \frac{M_1}{\rho_1} - x_2 \frac{M_2}{\rho_2} - x_S \bar{V}_S^\infty \quad (6.2.3)$$

Em que,

x_S é a fração molar do líquido iônico;

\bar{V}_S^∞ é o volume molar à diluição infinita do líquido iônico.

O volume parcial molar do líquido iônico à diluição infinita foi obtido através da relação entre o volume parcial molar e o volume molar aparente, através do seguinte método (45):

1) Os volumes molares aparentes dos sais foram calculados para as soluções concentradas em água e soluções concentradas em alcanodíóis através da equação:

$$V_{\phi_S} = \frac{M_S}{\rho} - \frac{1}{m_S} \left(\frac{\rho - \rho_0}{\rho \rho_0} \right) \quad (6.2.4)$$

em que:

V_{ϕ_S} é o volume molar aparente do líquido iônico em $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$;

M_S é a massa molar do líquido iônico em g;

$m_S = 1000x_S/(x_i M_i)$ é a molalidade do líquido iônico em $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$;

ρ é a densidade da solução salina em $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$;

ρ_0 é a densidade do reagente em $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$.

2) O volume molar aparente [BMIM][Br] em água ou alcanodiol apresenta uma dependência linear da raiz quadrada da molalidade de acordo com a equação 6.2.5. Resolvendo-se a equação 6.2.5 com os dados experimentais da tabela C.3 determina-se o volume parcial molar a diluição infinita para cada sistema estudado.

$$V_{\phi_S} = V_{\phi_S}^0 + S \cdot m_S^{1/2} \quad (6.2.5)$$

Em que:

$V_{\phi_s}^0$ é o volume molar aparente à diluição infinita do líquido iônico em $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$;

S é o coeficiente angular da reta em $\text{cm}^3 \cdot \text{kg}^{1/2} \cdot \text{mol}^{-3/2}$.

Como $V_{\phi_s}^0 = \bar{V}_S^\infty$ a equação 6.2.5 torna-se,

$$V_{\phi_s} = \bar{V}_S^\infty + S \cdot m_s^{1/2} \quad (6.2.6)$$

3) Um valor médio foi obtido a partir dos valores obtidos para os sistemas água + [BMIM][Br] e alcanodiol + [BMIM][Br] conforme a equação a seguir,

$$\bar{V}_S^\infty = \frac{1}{2} \left(\bar{V}_{S_{\text{água}}}^\infty + \bar{V}_{S_{\text{diol}}}^\infty \right) \quad (6.2.7)$$

em que, $\bar{V}_{S_{\text{água}}}^\infty$ é o volume parcial molar a diluição infinita calculado no sistema água + líquido iônico ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$);

$\bar{V}_{S_{\text{diol}}}^\infty$ é o volume parcial molar a diluição infinita calculado no sistema diol + líquido iônico ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$).

7 Resultados

7.1 Resultados para teste do procedimento utilizado

Neste trabalho foram obtidos experimentalmente, conforme descrito no capítulo 6, a densidade dos sistemas água + etanol, água + (1,2-etanodiol, 1,2-butanodiol, 1,2-propanodiol e 1,3-propanodiol) e água + (1,2-etanodiol, 1,2-butanodiol, 1,2-propanodiol e 1,3-propanodiol) + brometo de 1-butil-3-metilimidazólio. Os valores experimentais de V_m^E para o sistema água + etanol foram comparados com os de Tôrres (1) e Marsh (46) para testar o procedimento experimental utilizado neste trabalho.

O gráfico apresentado a seguir mostra a comparação entre os resultados apresentados neste trabalho e os resultados apresentados por Tôrres e Marsh.

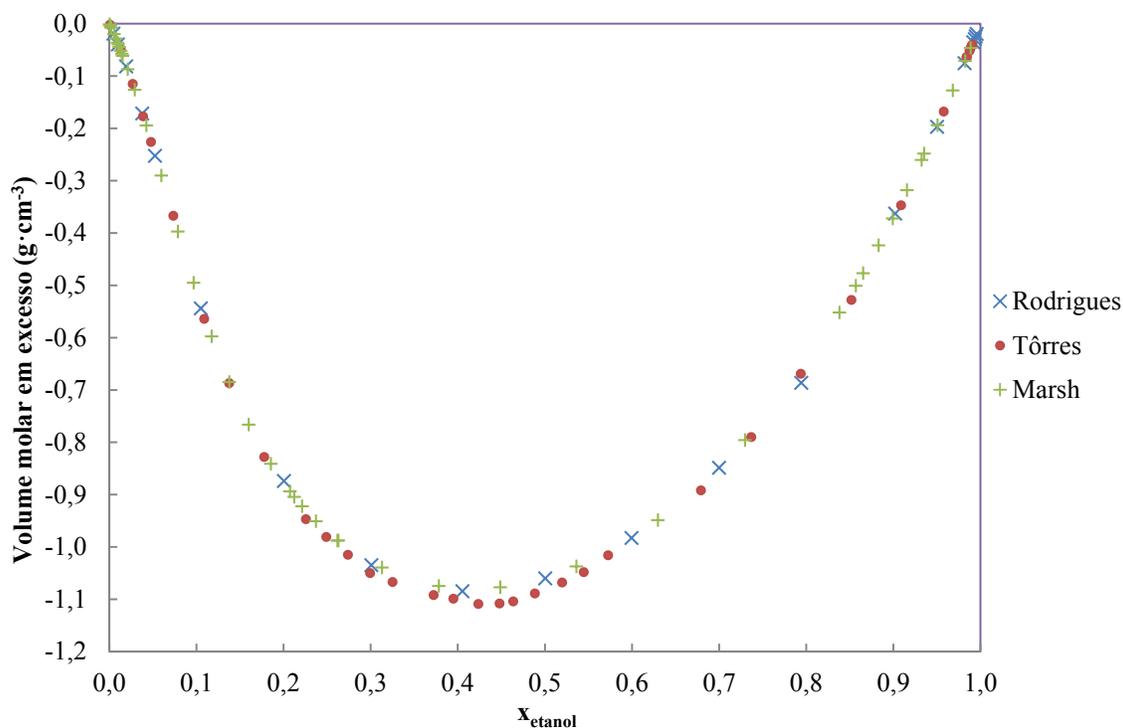


Figura 7.1 – Comparativo entre os resultados experimentais de volume molar em excesso deste trabalho e os resultados experimentais de Tôrres e Marsh.

A tabela C.1 apresenta os valores experimentais deste trabalho determinados à pressão atmosférica e temperatura de 298,15 K. Os valores experimentais encontrados nos trabalhos de Tôrres e Marsh que foram utilizados para comparação e validação do método e equipamentos utilizados neste trabalho estão na tabela C.2.

7.2 Resultados experimentais

A tabela C.3 apresenta os valores experimentais usados para o cálculo do volume parcial molar à diluição infinita da equação 6.2.6. As tabelas C.4 a C.11 apresentam os valores experimentais obtidos pelos procedimentos apresentados no Capítulo 6, determinados à pressão atmosférica e temperatura de 298,15 K. O roteiro para a determinação das incertezas e seus respectivos valores é apresentado no Apêndice A.

Os gráficos apresentados a seguir (fig.7.2 a 7.5) mostram a diferença encontrada nos valores experimentais da densidade das soluções de água + alcanodiol, sem e com a adição do líquido iônico. A adição do líquido iônico, na quantidade estudada neste trabalho, no sistema água + alcanodiol pode aumentar ou diminuir o efeito de contração, mas no sistema água + 1,2-etanodiol este efeito foi desprezível. No sistema água + 1,2-butanodiol o efeito do líquido iônico na contração volumétrica depende da faixa de concentração.

O comparativo do volume molar em excesso para os diferentes sistemas água + alcanodiol e água + alcanodiol + líquido iônico são apresentados na figura 7.6 e 7.7.

O efeito da adição do líquido iônico no volume em excesso pode ser visualizado nos figuras 7.8 a 7.11.

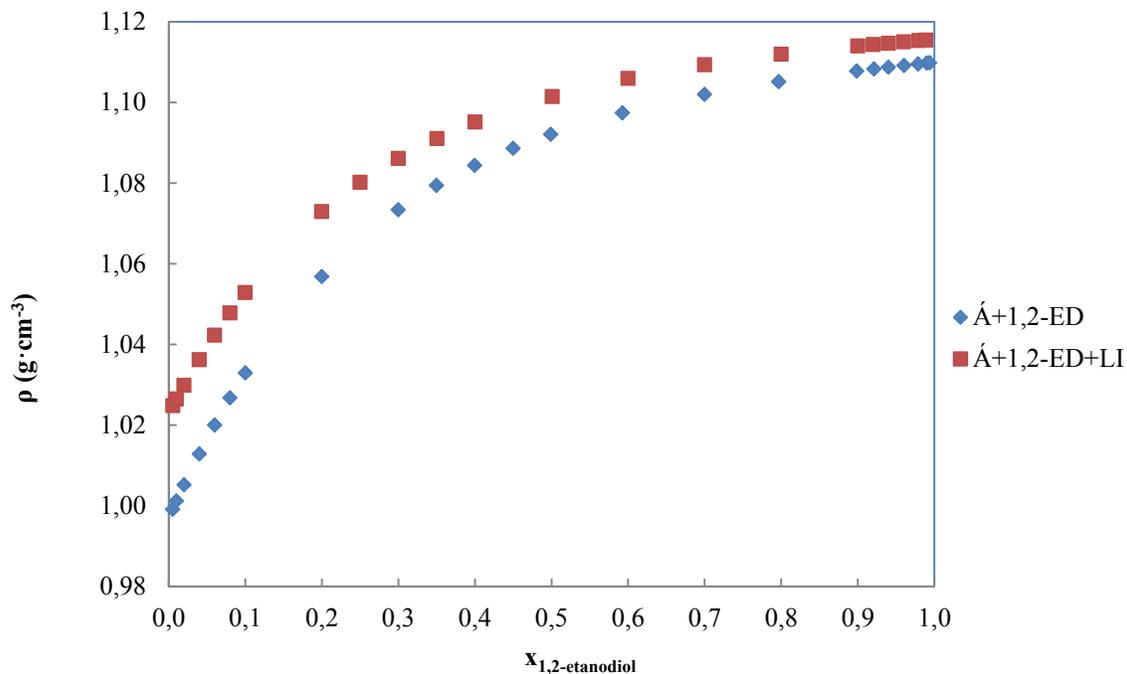


Figura 7.2 – Densidade em função da fração molar para os sistemas água + 1,2-etanodiol e água + 1,2-etanodiol + [BMIM][Br] a 298,15 K

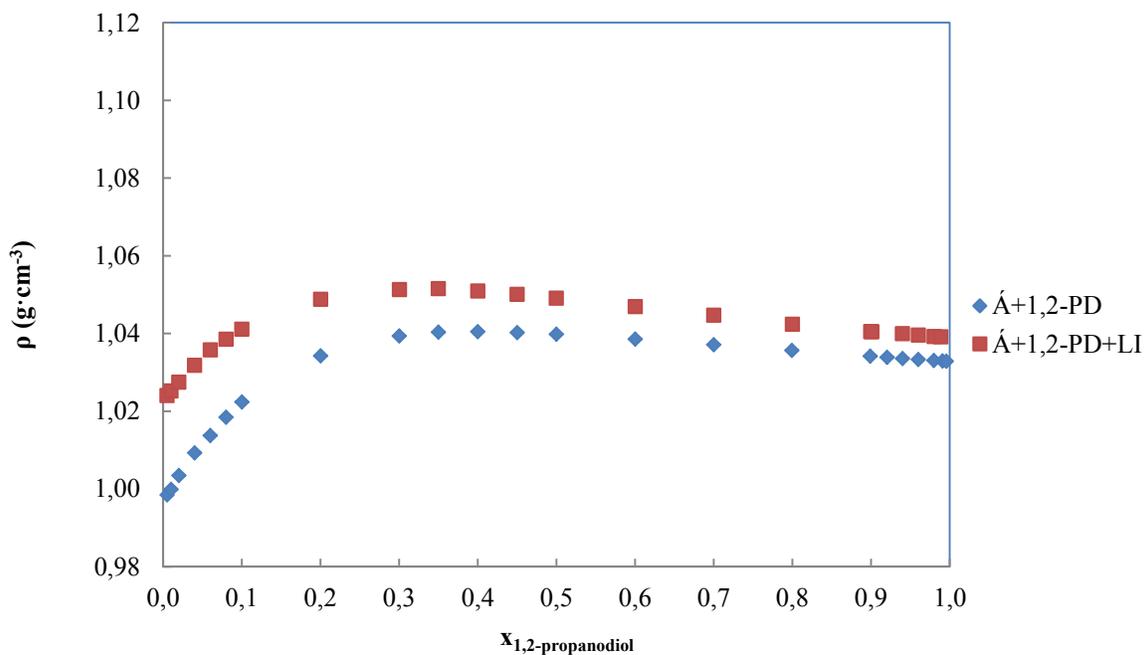


Figura 7.3 – Densidade em função da fração molar para os sistemas água + 1,2-propanodiol e água + 1,2-propanodiol + [BMIM][Br] a 298,15 K

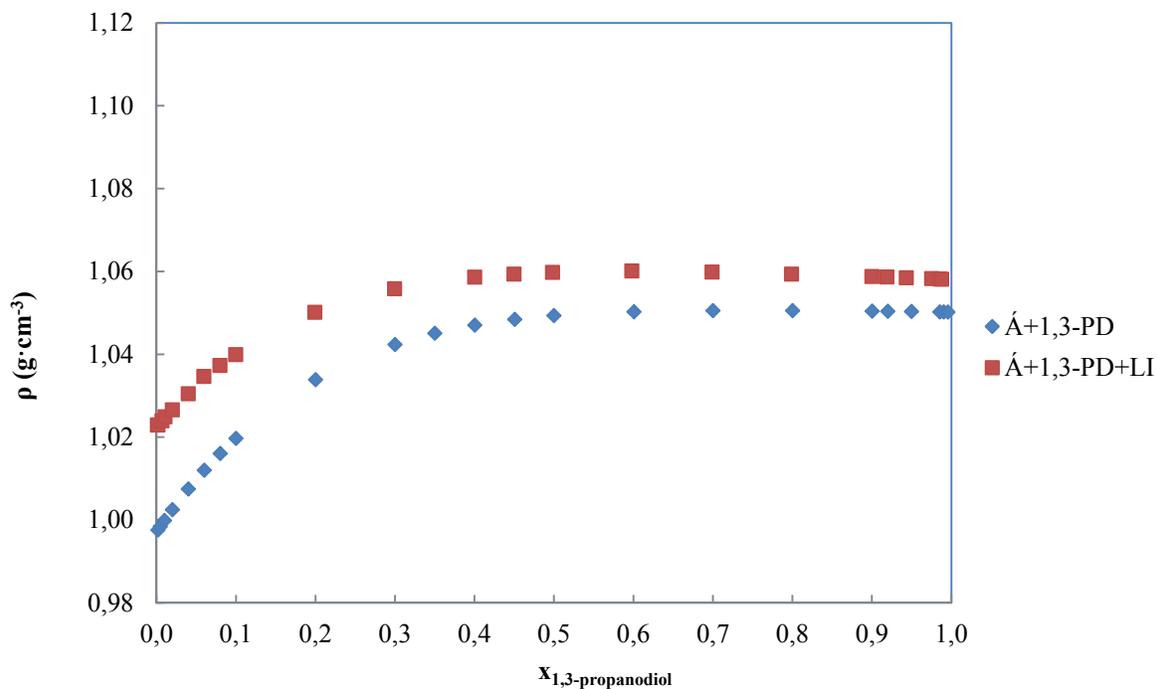


Figura 7.4 – Densidade em função da fração molar para os sistemas água + 1,3-propanodiol e água + 1,3-propanodiol + [BMIM][Br] a 298,15 K

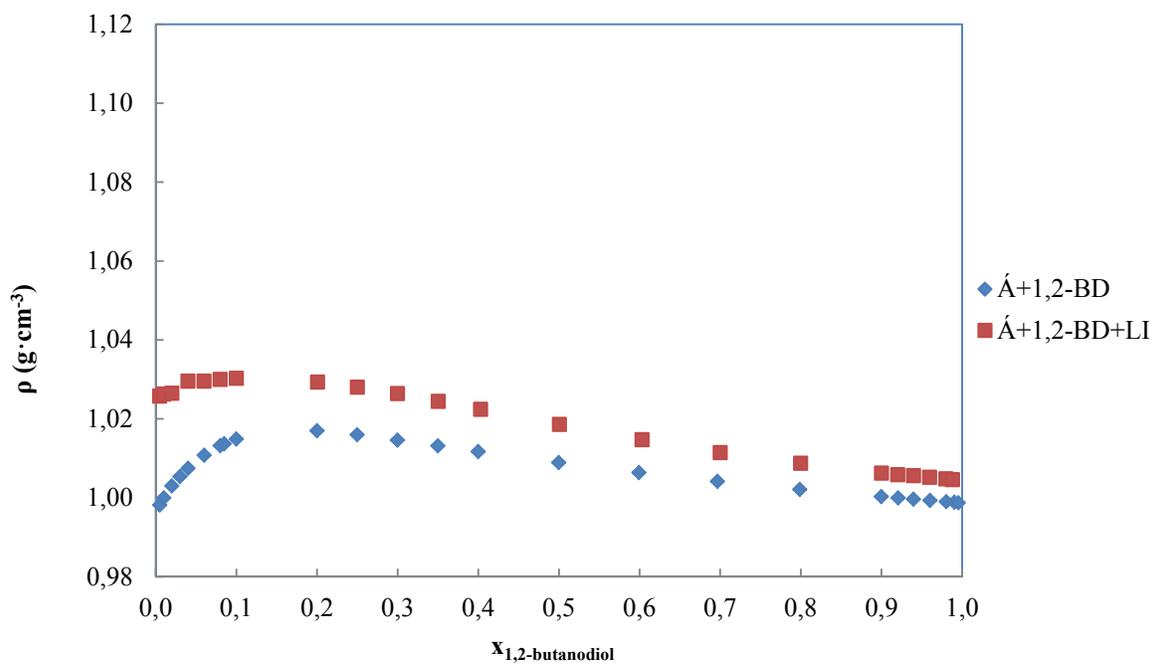


Figura 7.5 – Densidade em função da fração molar para os sistemas água + 1,2-butanodiol e água + 1,2-butanodiol + [BMIM][Br] a 298,15 K

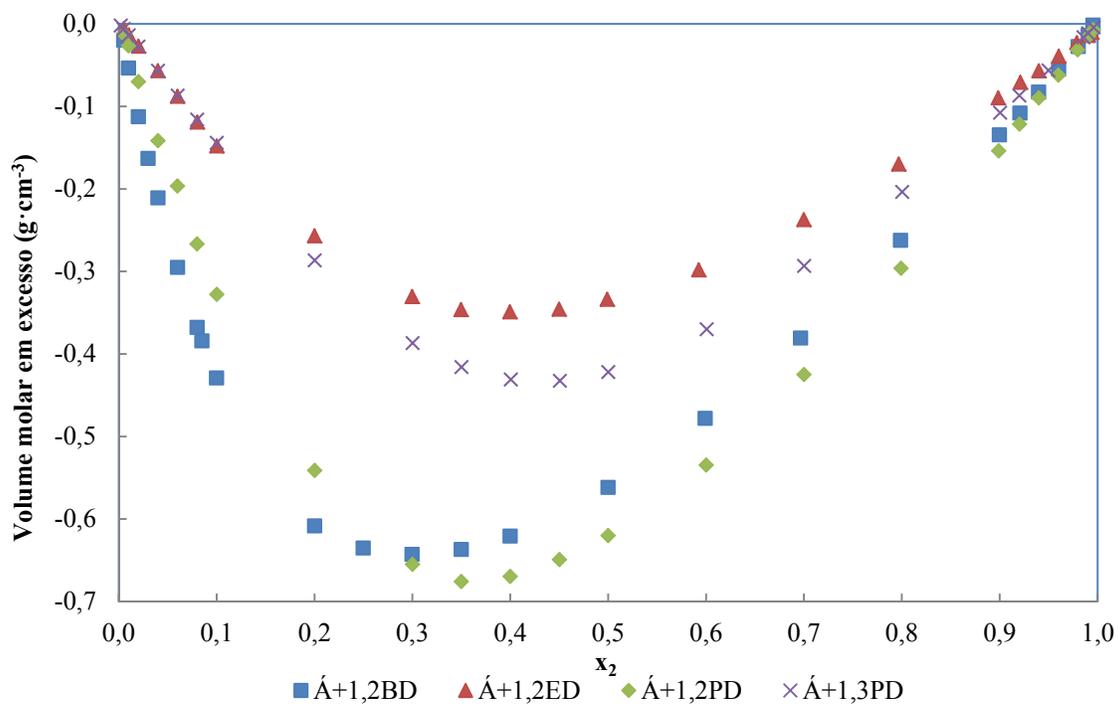


Figura 7.6 – Comparativo dos valores de volume molar em excesso para os sistemas água + alcanodiol a 298,15 K

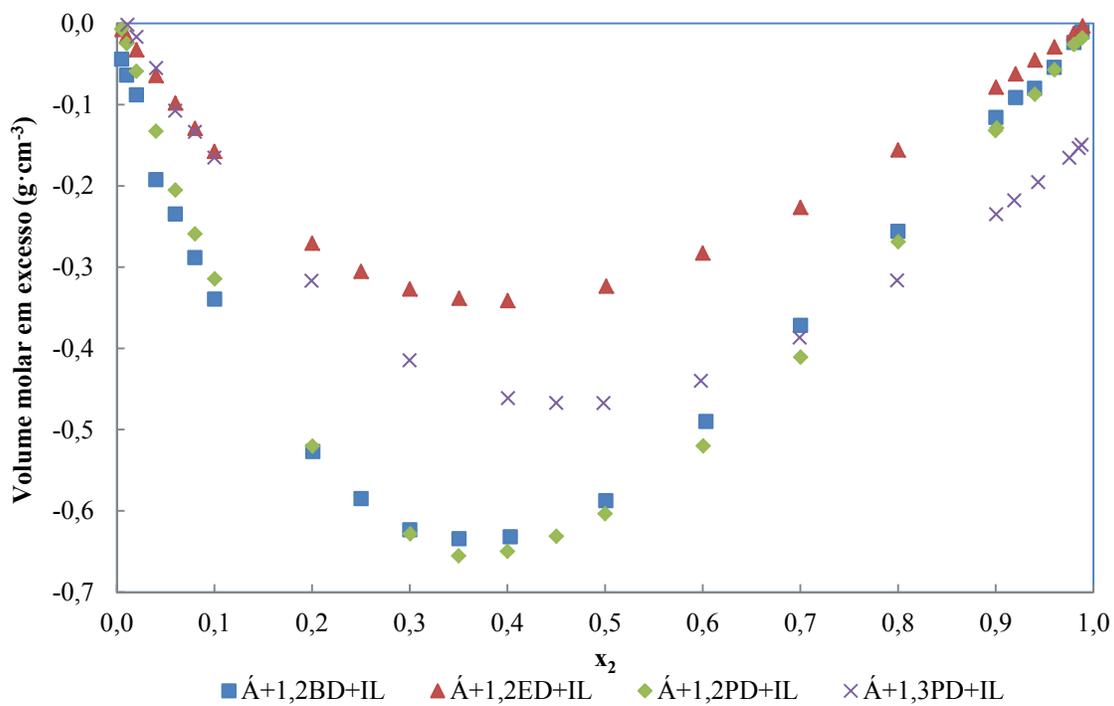


Figura 7.7 – Comparativo dos valores de volume molar em excesso para os sistemas água + alcanodiol + líquido iônico a 298,15 K

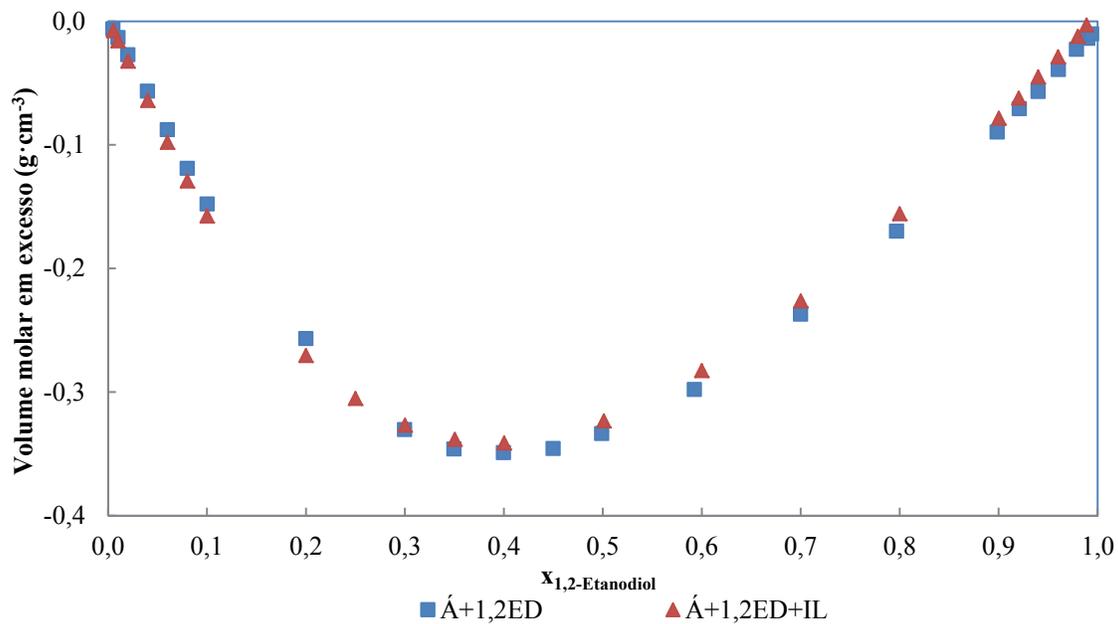


Figura 7.8 – Comparativo dos sistemas água + 1,2-etanodiol e água + 1,2-etanodiol + líquido iônico a 298,15 K

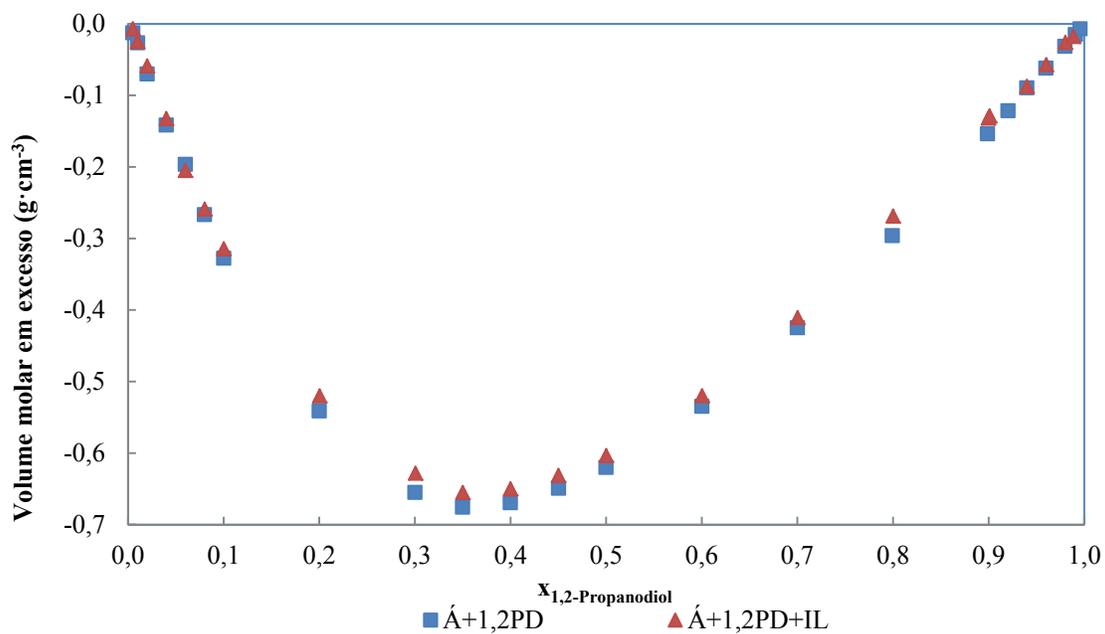


Figura 7.9 – Comparativo dos sistemas água + 1,2-propanodiol e água + 1,2-propanodiol + líquido iônico a 298,15 K

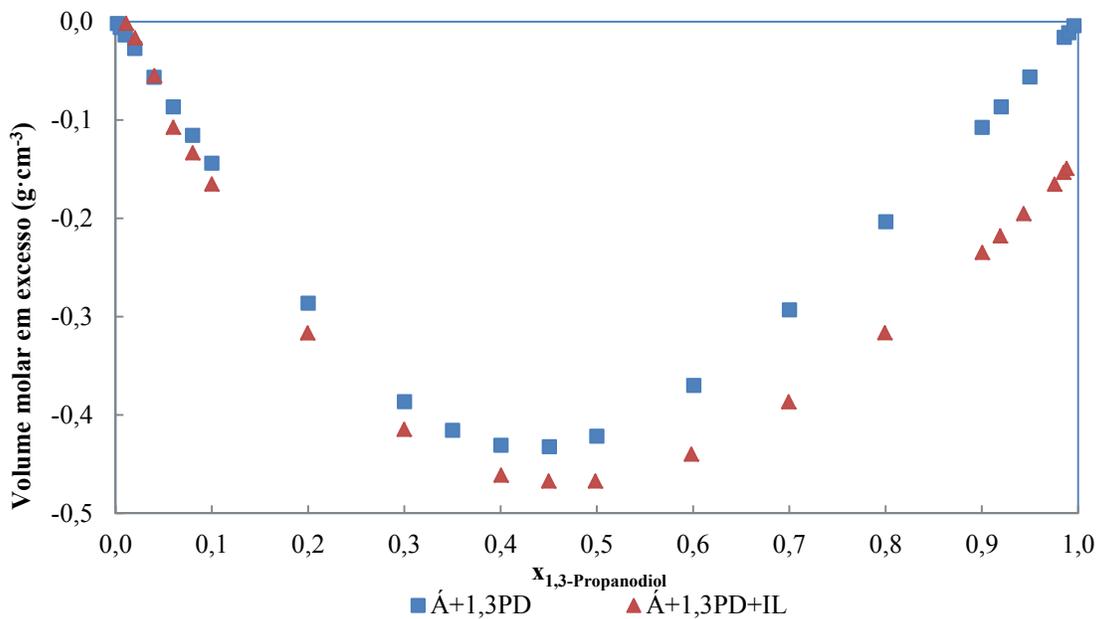


Figura 7.10 – Comparativo dos sistemas água + 1,3-propanodiol e água + 1,3-propanodiol + líquido iônico a 298,15 K

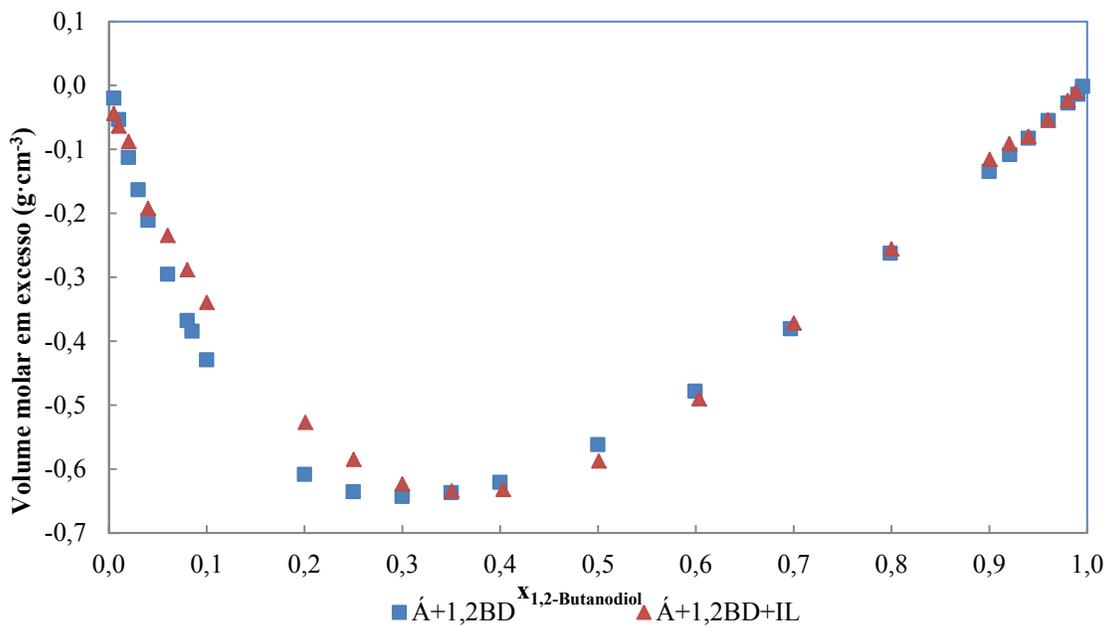


Figura 7.11 – Comparativo dos sistemas água + 1,2-butanodiol e água + 1,2-butanodiol + líquido iônico a 298,15 K

7.3 Cálculo dos parâmetros da equação de Redlich-Kister e desvios padrões

Os valores experimentais de V_m^E foram ajustados através de um polinômio do tipo Redlich-Kister (47) representado pela equação 7.3.1 para os sistemas binários e pela equação 7.3.2 para os sistemas ternários.

$$V_m^E = x_2(1 - x_2) \sum_{j=0}^{j=n} C_j(1 - 2x_2)^j \quad (7.3.1)$$

$$V_m^E = x_1x_2 \sum_{j=0}^m (C_j)_{12}(x_1 - x_2)^j + x_1x_3 \sum_{j=0}^m (C_j)_{13}(x_1 - x_3)^j + x_2x_3 \sum_{j=0}^m (C_j)_{23}(x_2 - x_3)^j \quad (7.3.2)$$

Os coeficientes C_j , foram determinados fazendo-se o ajuste aos dados experimentais do volume em excesso pelo método dos mínimos quadrados através da minimização da função:

$$F(C_j) = \sum_{p=1}^n \left(V_{m \text{ RK}(p)}^E - V_{m \text{ exp}(p)}^E \right)^2 \quad (7.3.3)$$

Em que,

n é o número de pontos experimentais;

$V_{m \text{ exp}(p)}^E$ é o valor obtido experimentalmente em cada ponto p ;

$V_{m \text{ RK}(p)}^E$ é o valor obtido pela correlação em cada ponto p .

O desvio padrão dos dados experimentais em relação aos dados calculados pela equação de Redlich-Kister é dado pela equação:

$$\sigma = \left[\sum \left(V_{m \text{ exp}(p)}^E - V_{m \text{ RK}(p)}^E \right)^2 / (n - N) \right]^{1/2} \quad (7.3.4)$$

Em que, n é o número de pontos experimentais;

N é o número de coeficientes de ajuste.

As tabelas 7.1 e 7.2 apresentam os coeficientes A_j e $(A_j)_{kk}$ respectivamente, obtidos pelo método dos mínimos quadrados, juntamente com os respectivos desvios-padrões obtidos pela equação 7.3.4. Foram utilizados um conjunto de aproximadamente 5 valores experimentais para cada coeficiente da equação 7.3.1 e um conjunto de 4 valores experimentais para cada coeficiente da equação 7.3.2.

Tabela 7.1 – Coeficientes C_j de ajuste da equação 7.3.1 e o desvio padrão σ a 298.15 K dos sistemas binários

Sistema	C_0 ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)	C_1 ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)	C_2 ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)	C_3 ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)	σ ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)
Água + 1,2-Ethanodiol	-1,345	-0,612	0,055	0,369	0,003
Água + 1,2-Propanodiol	-2,507	-1,439	-0,221	0,402	0,006
Água + 1,3-Propanodiol	-1,687	-0,653	0,441	0,598	0,001
Água + 1,2-Butanodiol	-2,223	-1,442	-1,405	-0,927	0,004

Tabela 7.2 – Coeficientes $(C_j)_{kk}$ de ajuste da equação 7.3.2 e o desvio padrão σ a 298.15 K dos sistemas ternários

Sistema	$(C_j)_{kk}$	C_0 ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)	C_1 ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)	σ ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)
Água + 1,2-Etanol + [BMIM][Br]	12	-1,342	-0,601	0,003
	13	0,216	0,255	
	23	-0,368	-0,317	
Água + 1,2-Propanediol + [BMIM][Br]	12	-3,589	-1,376	0,006
	13	55,844	-55,931	
	23	50,613	-53,851	
Água + 1,3-Propanediol + [BMIM][Br]	12	-1,708	-0,504	0,005
	13	1,229	1,251	
	23	-7,713	-7,512	
Água + 1,2-Butanediol + [BMIM][Br]	12	-2,340	-1,396	0,009
	13	-1,754	-1,646	
	23	-1,020	-0,929	

Os gráficos com os valores experimentais de V_m^E e os respectivos valores ajustados são apresentados nas fig. 7.12 a 7.19.

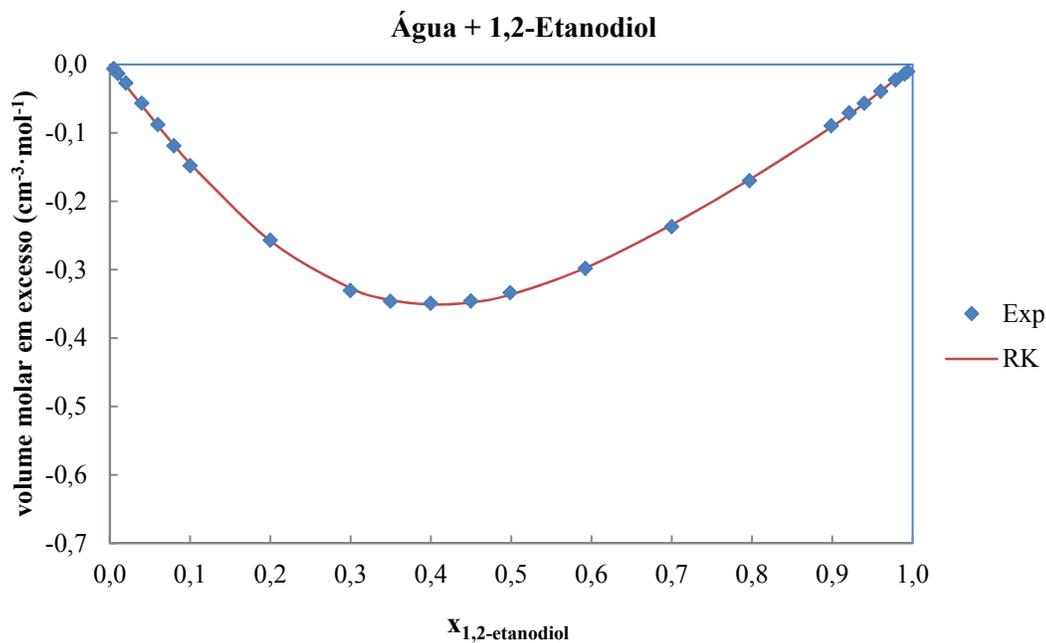


Figura 7.12 – Volume molar em excesso do sistema água + 1,2-etanol a 298,15 K. Dados experimentais e dados calculados pela equação de Redlich-Kister.

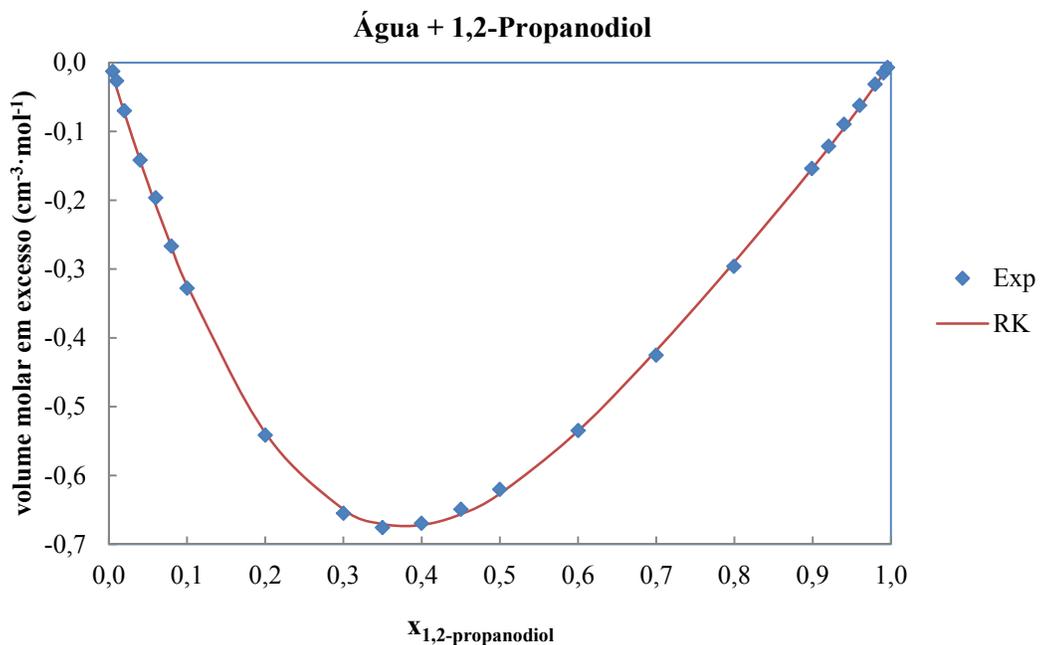


Figura 7.13 – Volume molar em excesso do sistema água + 1,2-propanodiol a 298,15 K. Dados experimentais e dados calculados pela equação de Redlich-Kister.

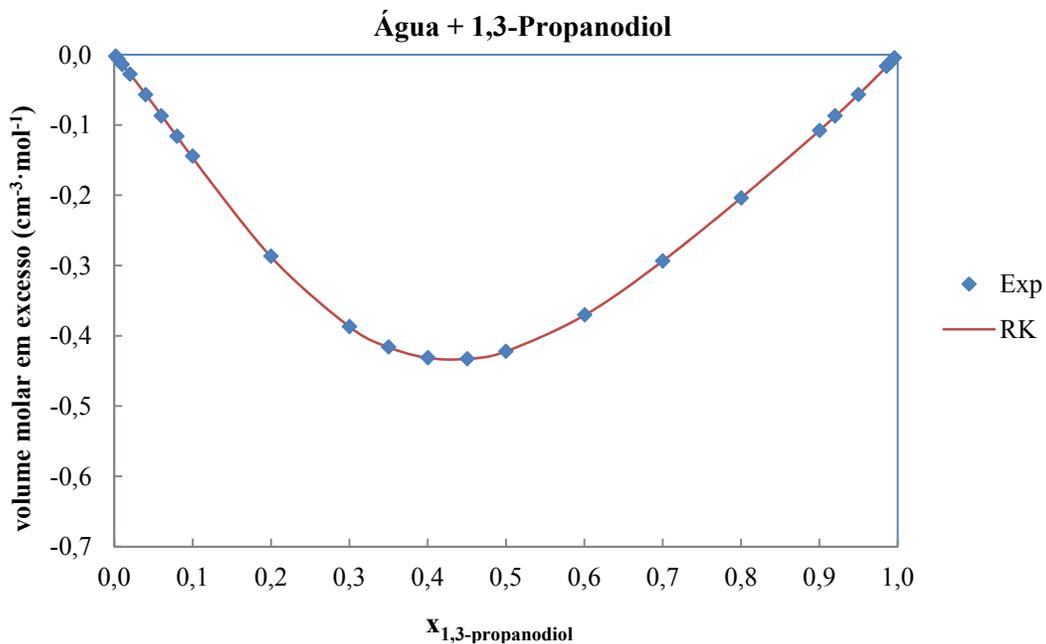


Figura 7.14 – Volume molar em excesso do sistema água + 1,3-propanodiol a 298,15 K. Dados experimentais e dados calculados pela equação de Redlich-Kister.

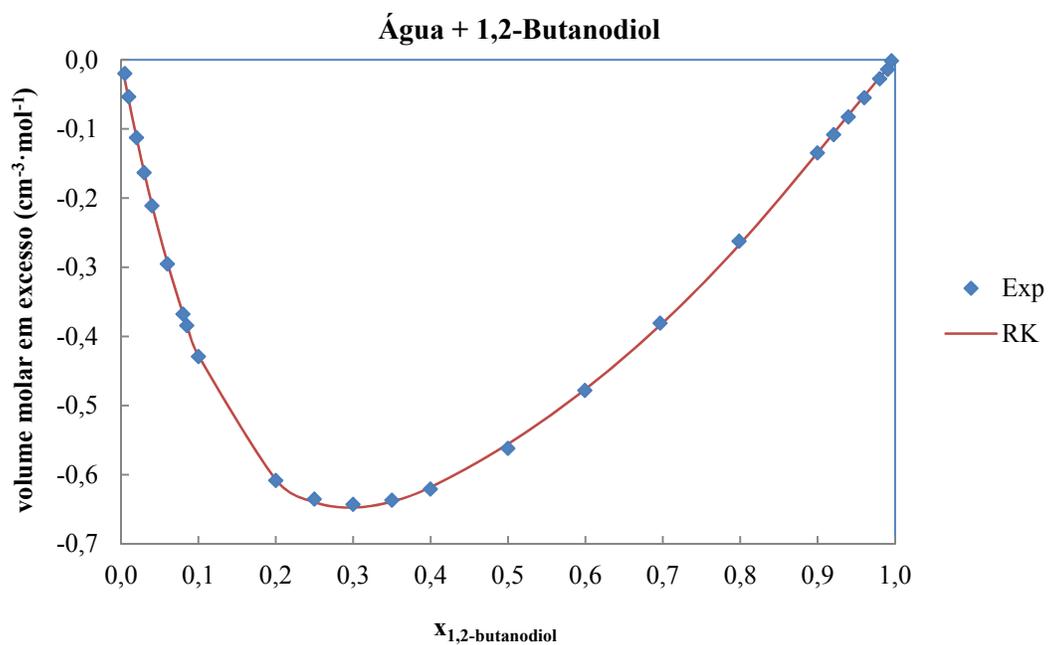


Figura 7.15 – Volume molar em excesso do sistema água + 1,2-butanodiol a 298,15 K. Dados experimentais e dados calculados pela equação de Redlich-Kister.

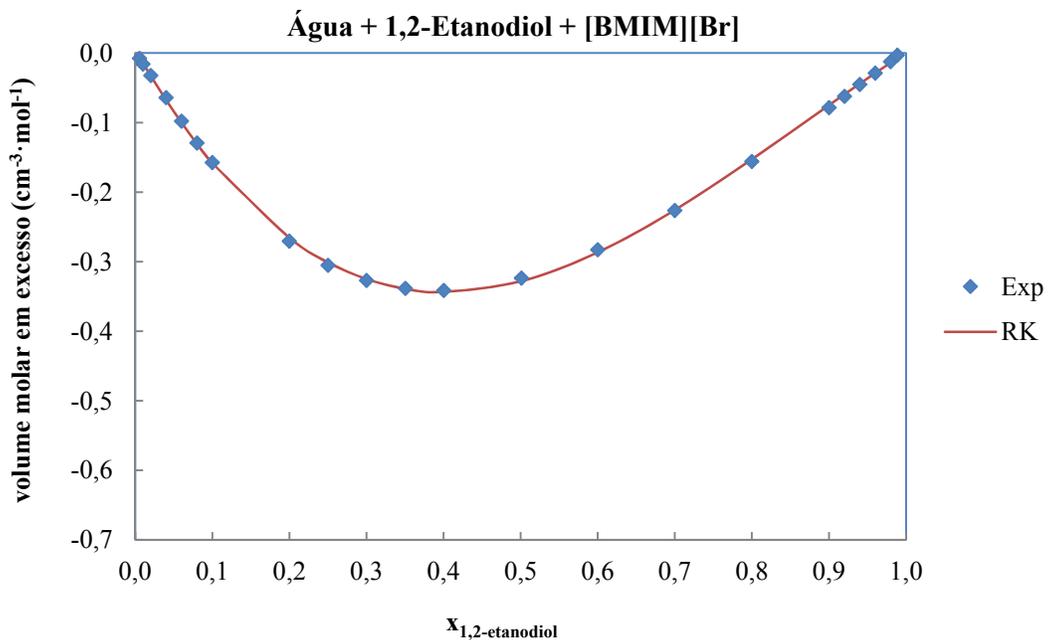


Figura 7.16 – Volume molar em excesso do sistema água + 1,2-etanol + [BMIM][Br] a 298,15 K. Dados experimentais e dados calculados pela equação de Redlich-Kister.

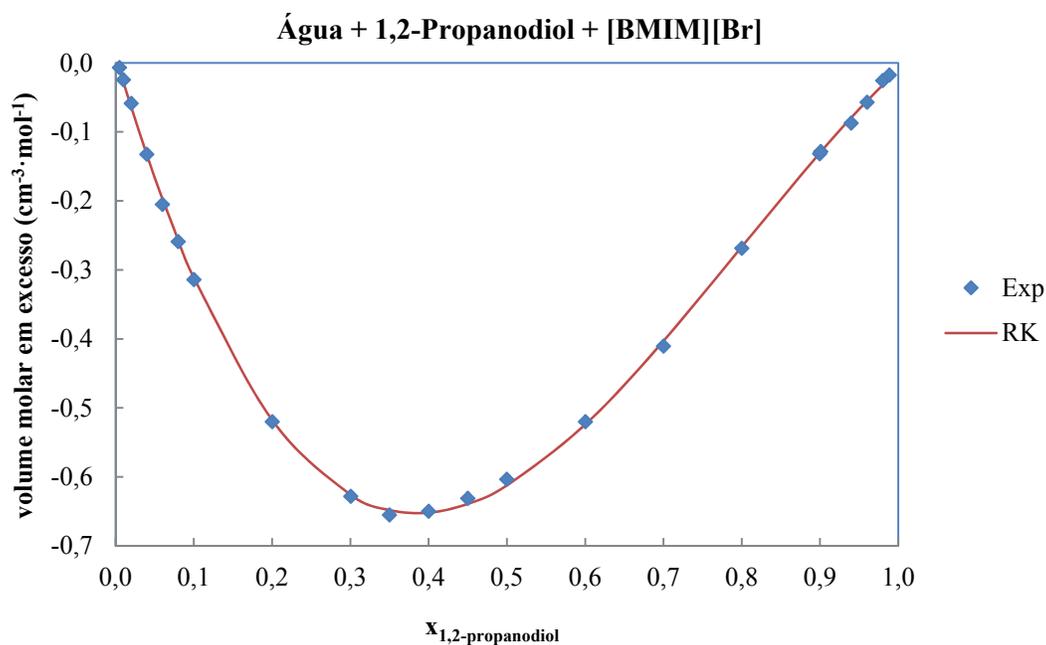


Figura 7.17 – Volume molar em excesso do sistema água + 1,2-propanodiol + [BMIM][Br] a 298,15 K. Dados experimentais e dados calculados pela equação de Redlich-Kister.

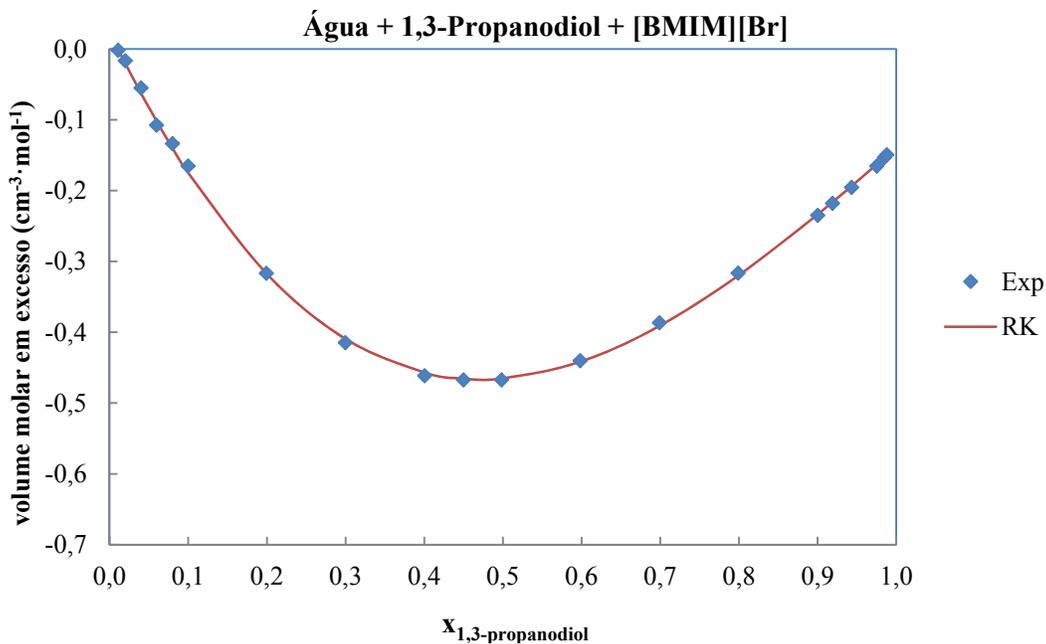


Figura 7.18 – Volume molar em excesso do sistema água + 1,3-propanodiol + [BMIM][Br] a 298,15 K. Dados experimentais e dados calculados pela equação de Redlich-Kister.

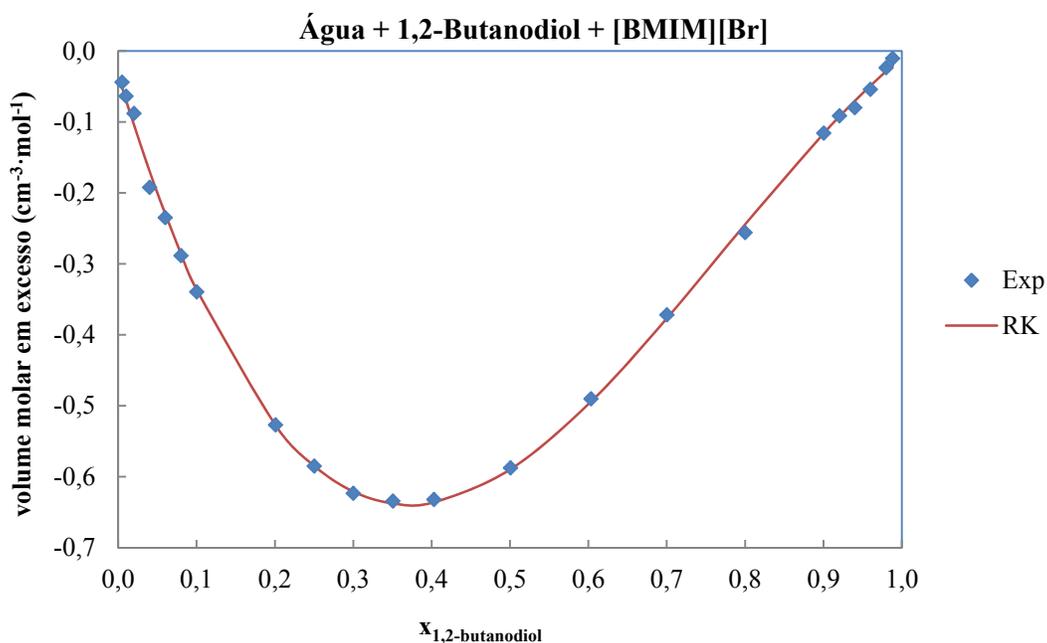


Figura 7.19 – Volume molar em excesso do sistema água + 1,2-butanodiol + [BMIM][Br] a 298,15 K. Dados experimentais e dados calculados pela equação de Redlich-Kister.

7.4 Modelo ERAS

Neste trabalho, o modelo ERAS proposto por Heintz (28,29) foi utilizado para correlacionar os dados experimentais. Os resultados do modelo para a faixa de concentração estudada neste trabalho não foram satisfatórios para nenhum dos sistemas estudados.

A equação de Hepler (35) utilizada como termo de contribuição salina foi ajustada aos dados experimentais.

Os valores da Constante de associação (K) e da entalpia molar de associação (Δh^*) foram calculados pelo método de Nath e Bender (48) quando não foram encontrados na literatura.

Tabela 7.3 – Dados das substâncias puras na temperatura de 298,15 K e pressão atmosférica. Constante de associação (K), volume molar (V_m), fração superficial da molécula (S), coeficiente de expansão térmica (α) e coeficiente de compressibilidade isotérmica (β).

Componente	K	V_m ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)	S (nm^{-1})	$\alpha \cdot 10^4$ (K^{-1})	$\beta \cdot 10^4$ (MPa^{-1})
Água	1004 ^c	18,068	19,38 ^d	2,57 ^a	4,52 ^a
1,2-etanodiol	159 ^b	52,924	15,47 ^d	6,26 ^c	3,74 ^f
1,2-propanodiol	68 ^b	73,683	15,05 ^d	7,14 ^g	4,85 ^g
1,3-propanodiol	135 ^c	72,460	15,05 ^d	5,94 ^g	4,04 ^g
1,2-butanodiol	52 ^c	90,237	14,79 ^d	7,47 ^h	5,41 ^h

a (1); **b**. (48); **c**. Calculado; **d**. Calculado pelo método de Bond (32) com o auxílio dos programas Molecular Modeling Pro v6.3.3 (Versão de demonstração) (33) e ChemBioOffice Ultra 2010 Suite (Trial – Demonstração) (34); **e**. (44); **f**. (49); **g**. (50); **h**. (51).

Tabela 7.4 – Dados das substâncias na temperatura de 298,15 K e pressão atmosférica utilizados no modelo ERAS. Coeficiente de expansão térmica característico (α^*), volume característico (V^*), pressão característica (P^*), volume molar de associação (Δv^*) e entalpia molar de associação (Δh^*).

Componente	$\alpha^* \cdot 10^4$ (K^{-1})	V^* ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)	P^* ($\text{J} \cdot \text{cm}^3$)	Δv^* ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)	Δh^* ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$)
Água	0,0628	16,87	189,77	-0,2 ^d	-25600 ^b
1,2-etanodiol	1,83	47,20	456,09	-5,6 ^a	-31200 ^c
1,2-propanodiol	1,84	64,47	435,19	-5,6 ^a	-29160 ^b
1,3-propanodiol	1,45	64,53	426,25	-5,6 ^a	-31234 ^b
1,2-butanodiol	1,36	77,65	463,23	-5,6 ^a	-23135 ^c

a. Foram utilizados os mesmos valores dos alcanóis (1) ; **b**. (48); **c**. Calculado; **d**. (18).

Tabela 7.5 – Parâmetros de interação do modelo ERAS para as soluções binárias de água + alcanodiol a 298,15 K e a pressão atmosférica.

Sistema	K_{AB}^a	χ_{AB}^a (J·cm ⁻³)	Δv_{AB}^{*a} (cm ³ ·mol ⁻¹)	σ^b (cm ³ ·mol ⁻¹)
Água + 1,2-etanodiol	126	-397	-1,0	0,018
Água + 1,2-propanodiol	52	-448	-1,7	0,053
Água + 1,3-propanodiol	499	-384	-2,0	0,014
Água + 1,2-butanodiol	123	-464	-1,2	0,113

a. Calculado com o software Matlab v7 (52) **b.** Calculado com a equação 5.2.1.15.

Devido ao tamanho do cátion 1-butil-3-metilimidazólio os parâmetros A e B da equação de Hepler foram ajustados aos resultados experimentais. A tabela 7.6 apresenta os valores de A e B para o ânion e o cátion do líquido iônico.

Tabela 7.6 – Valores dos coeficientes A e B da equação de Hepler para cátions e ânions.

Sistema	Brometo		[BMIM][Br]	
	A_{HA} (cm ³ ·mol ⁻¹ ·Å ⁻³)	B_{HA} (Å·cm ³ ·mol ⁻¹)	A_{HC} (cm ³ ·mol ⁻¹ ·Å ⁻³)	B_{HC} (Å·cm ³ ·mol ⁻¹)
Água + 1,2-etanodiol + [BMIM][Br]	4,6 ^a	19,0 ^a	0,1588 ^b	4,6838 ^b
Água + 1,2-propanodiol + [BMIM][Br]	4,6 ^a	19,0 ^a	0,1592 ^b	4,6822 ^b
Água + 1,3-propanodiol + [BMIM][Br]	4,6 ^a	19,0 ^a	0,1507 ^b	4,6632 ^b
Água + 1,2-butanodiol + [BMIM][Br]	4,6 ^a	19,0 ^a	0,1581 ^b	4,6801 ^b

a. (35); **b.** Calculado com o software Matlab v7.

O gráfico (fig. 7.20) mostra os resultados do modelo ERAS para os sistemas água + alcanodiol e as contribuições química e física comparados com o volume molar em excesso experimental. O gráfico (fig. 7.21) mostra os resultados do modelo ERAS, as contribuições química e física, com a adição do efeito do líquido iônico usando a equação

de Hepler, para os sistemas água + alcanodiol + líquido iônico comparados com o volume molar em excesso experimental.

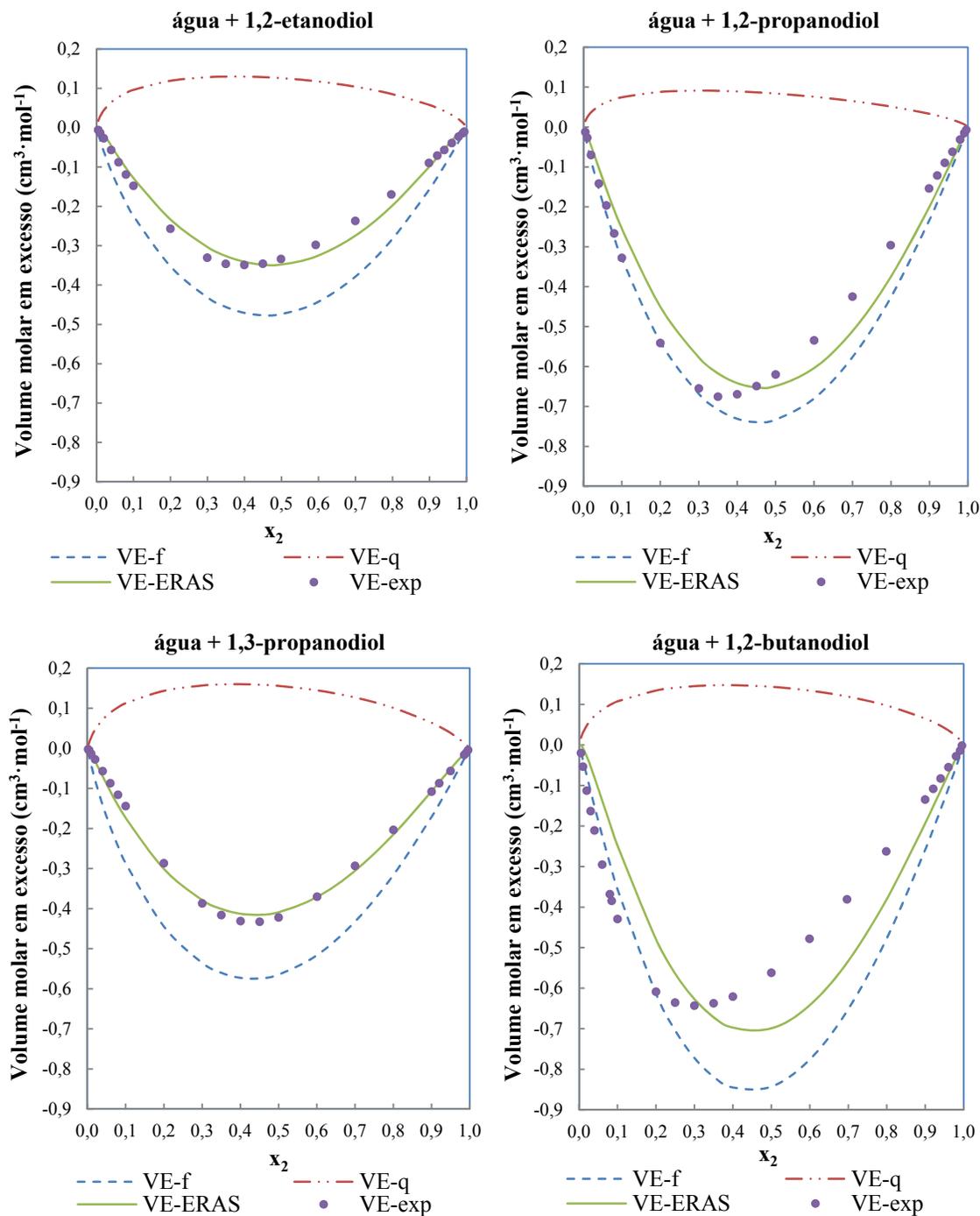


Figura 7.20 – Volume molar em excesso do sistema água + alcanodiol a 298,15 K. Valores experimentais, do modelo ERAS e das contribuições química e física.

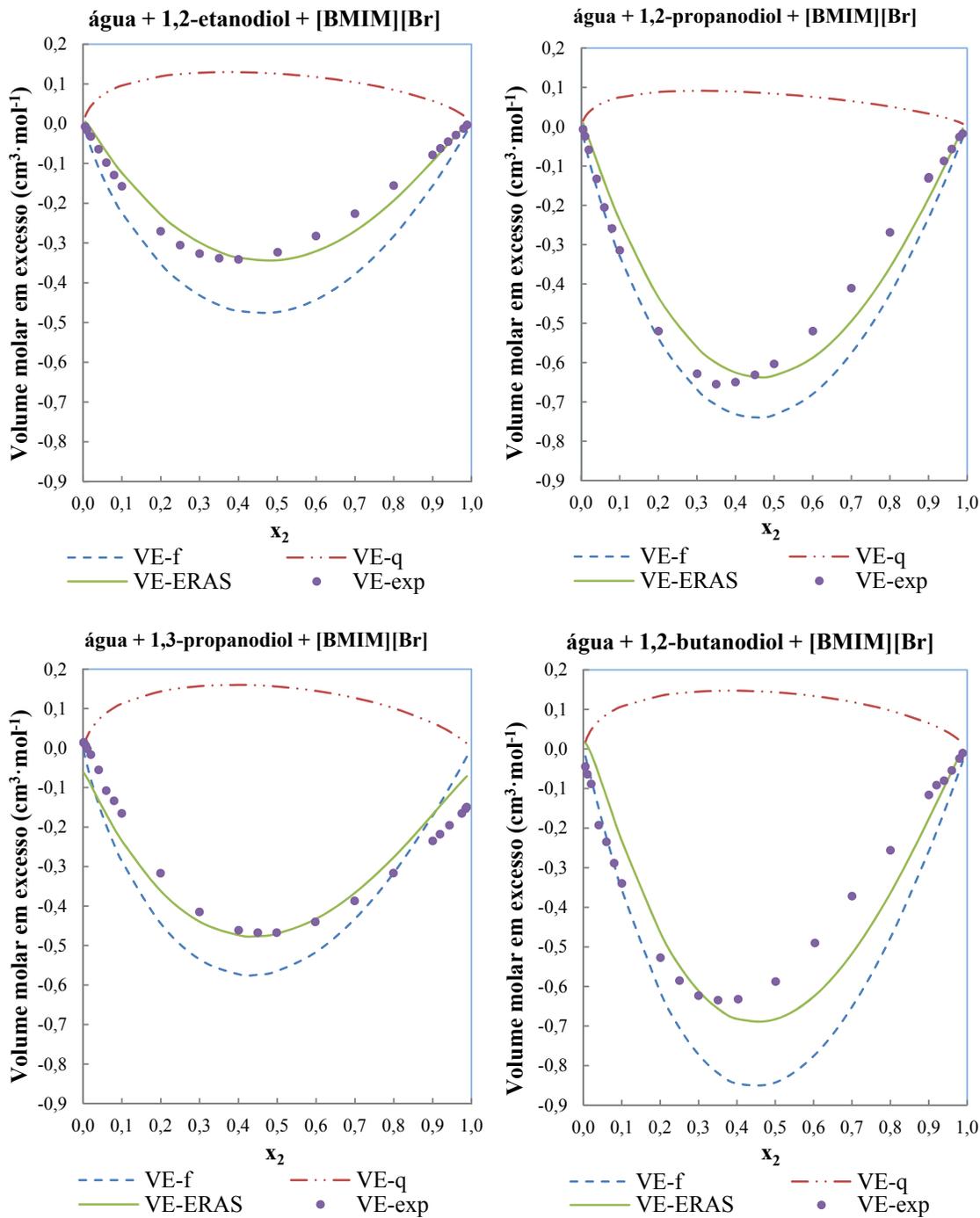


Figura 7.21 – Volume molar em excesso do sistema água + alcanodiol + [BMIM][Br] a 298,15 K. Valores experimentais, do modelo ERAS (com adição da contribuição salina) e das contribuições química e física.

7.5 Modelo PFP

O modelo PFP também foi utilizado para correlacionar os dados experimentais. Os resultados do modelo para a faixa de concentração estudada neste trabalho foram satisfatórios para os sistemas estudados.

A equação de Hepler foi adicionada como termo de contribuição salina nos sistemas água + alcanodiol + líquido iônicos.

Os dados da relação da área superficial pelo volume da molécula (S), coeficientes de expansão térmica (α) e o coeficiente de compressibilidade (β) dos componentes A e B estão na tabela 7.3.

Tabela 7.7 – Dados das substâncias puras na temperatura de 298,15 K e pressão atmosférica utilizados no modelo PFP.

Componente	V^* ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)	P^* ($\text{J} \cdot \text{cm}^3$)	\tilde{V} ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)
Água	16,84	195,13	1,0729
1,2-etanodiol	45,40	678,83	1,1657
1,2-propanodiol	62,13	617,38	1,1860
1,3-propanodiol	62,57	587,97	1,1581
1,2-butanodiol	75,61	586,35	1,1934

Utilizou-se a equação 5.4.1 com os dados da tabela 7.7 e os parâmetros da tabela 7.8 associados à equação 5.3.3 para correlacionar os dados do sistema ternário.

Tabela 7.8 – Parâmetros de interação do modelo PFP para as soluções binárias de água + alcanodiol a 298,15 K e a pressão atmosférica.

Sistema	χ_{AB}^a (J·cm ⁻³)	σ^b (cm ³ ·mol ⁻¹)
Água + 1,2-etanodiol	-387	0,031
Água + 1,2-propanodiol	-426	0,034
Água + 1,3-propanodiol	-337	0,017
Água + 1,2-butanodiol	-385	0,088

a. Calculado com o software Matlab v7 (52) **b.** Calculado com a equação 7.3.4 considerando-se N = número de parâmetros ajustáveis.

O gráfico (fig. 7.22) mostra os resultados do modelo PFP para os sistemas água + alcanodiol com as contribuições de interação, de volume livre e P^* comparados com o volume molar em excesso experimental.

O gráfico (fig. 7.23) mostra os resultados do modelo PFP, com a adição do efeito do líquido iônico usando a equação de Hepler, para os sistemas água + alcanodiol + líquido iônico com as contribuições de interação, de volume livre e P^* comparados com o volume molar em excesso experimental.

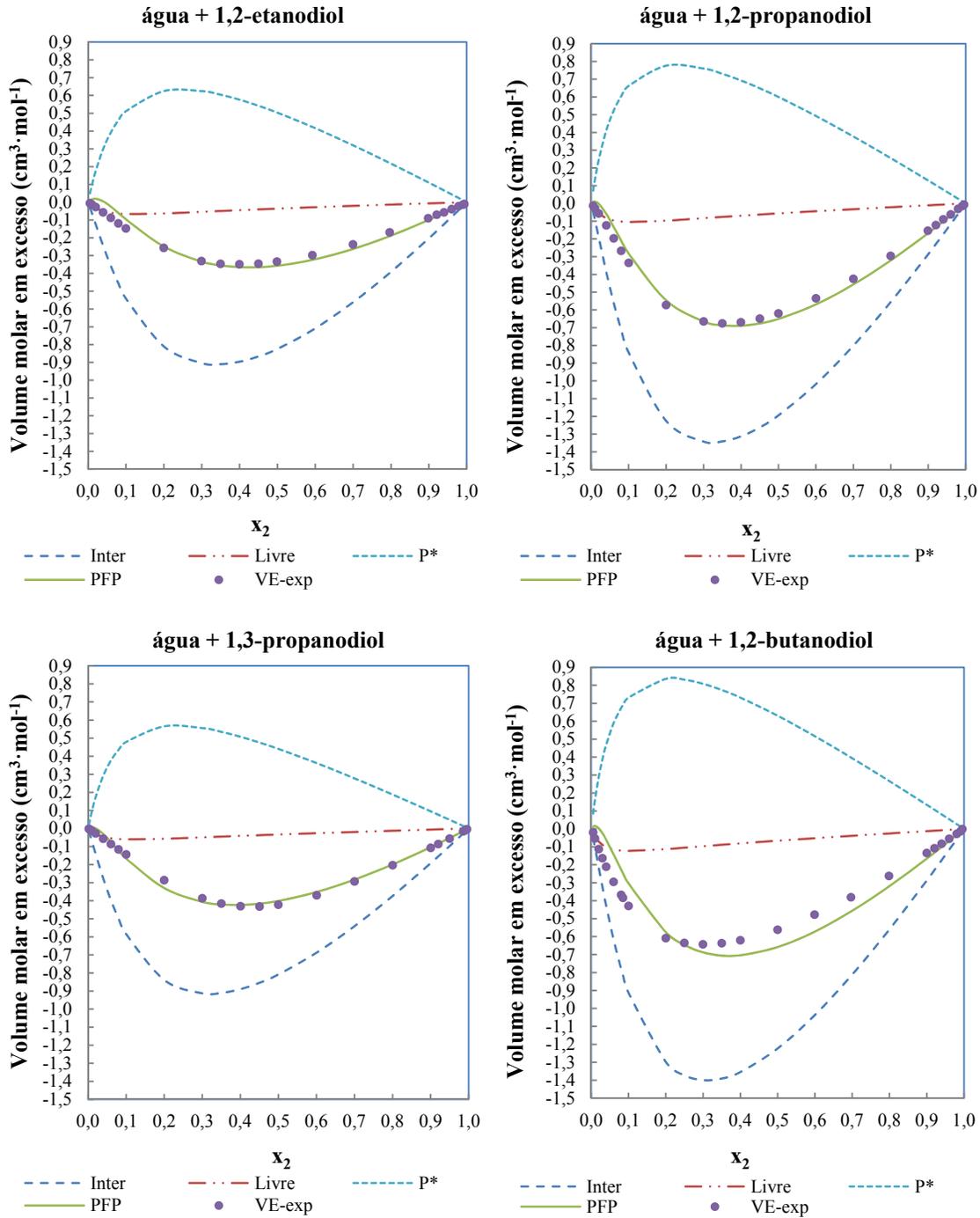


Figura 7.22 – Volume molar em excesso do sistema água + 1,2-alcanodiol a 298,15 K. Valores experimentais, do modelo PFP e das contribuições de interação, volume livre e efeito de P^* .

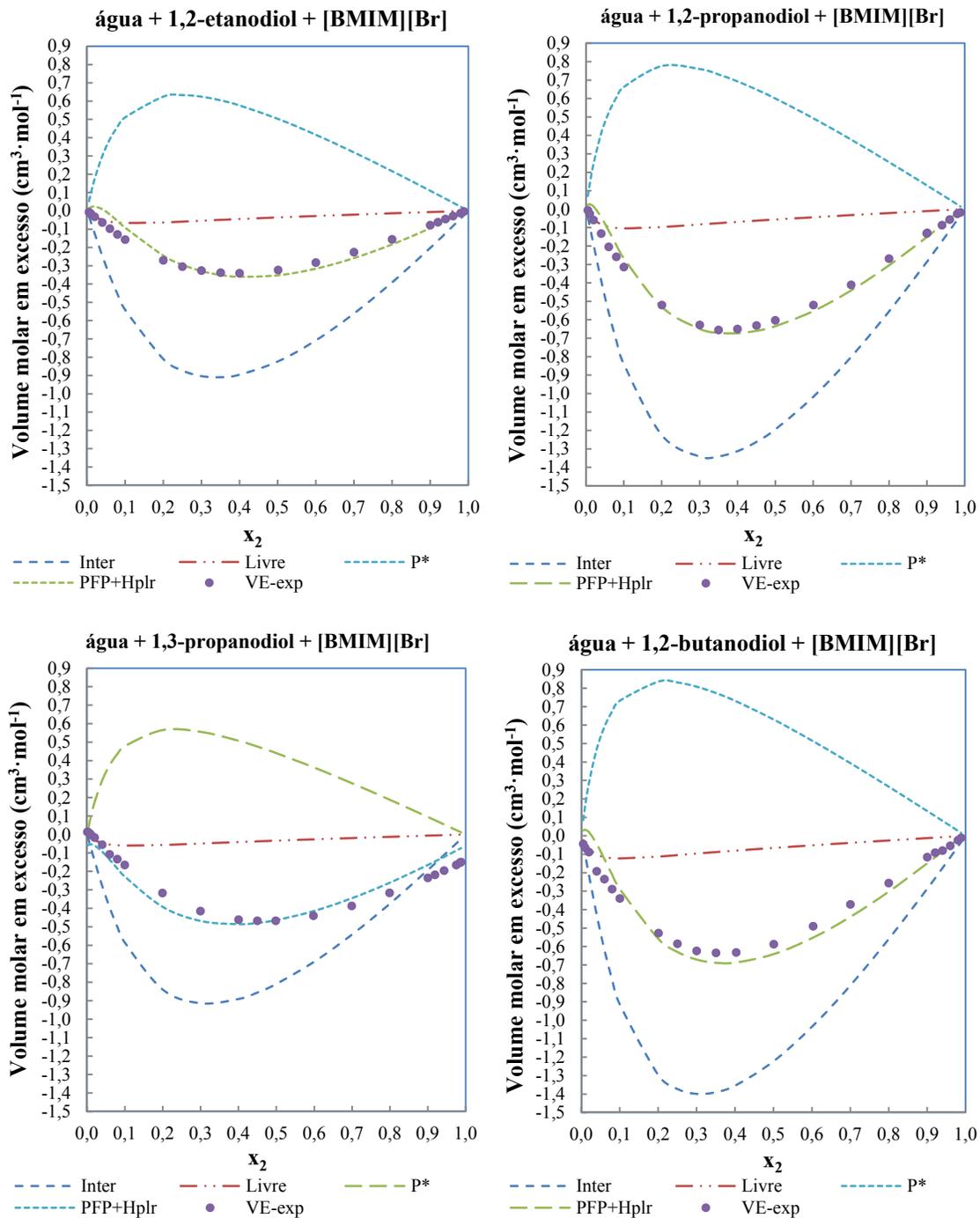


Figura 7.23 – Volume molar em excesso do sistema água + 1,2-alcanodiol + [BMIM][Br] a 298,15 K. Valores experimentais, do modelo PFP (com adição da contribuição salina) e das contribuições de interação, volume livre e efeito de P^* .

8 Conclusão

Os sistemas água + alcanodiol e água + alcanodiol + brometo de 1-butil-3-metilimidazólio estudados neste trabalho apresentaram contração volumétrica para toda a faixa de concentração. A adição do líquido iônico ao sistema água + alcanodiol pode aumentar ou diminuir o efeito de contração, mas no sistema água + 1,2-etanodiol esse efeito foi desprezível. No sistema água + 1,2-butanodiol o efeito do líquido iônico na contração volumétrica depende da faixa de concentração.

A posição da hidroxila na cadeia do alcanodiol mostrou efeito sobre o volume molar em excesso. Soluções contendo 1,2-propanodiol possuem uma contração maior quando comparadas com soluções contendo 1,3-propanodiol, tanto nas soluções sem a adição de líquido iônico como nas soluções com a adição do líquido iônico. Em soluções contendo 1,2-propanodiol a adição do líquido iônico apresentou uma pequena redução na magnitude do volume molar em excesso, enquanto que, em soluções contendo 1,3-propanodiol foi observado um aumento na magnitude do volume molar em excesso. A quantidade de líquido iônico utilizada neste trabalho teve um efeito desprezível na contração volumétrica em um alcanodiol com dois carbonos, mas à medida que o número de carbonos aumentou o efeito da contração volumétrica foi mais afetado pelo líquido iônico.

O modelo ERAS foi utilizado para correlacionar os valores experimentais de V_m^E para os sistemas água + alcanodiol. Nos sistemas água + alcanodiol + líquido iônico a equação de Hepler foi adicionada como contribuição salina ao modelo ERAS.

O modelo ERAS e o modelo ERAS modificado com Hepler foram capazes de correlacionar os dados experimentais. Na contribuição salina com a equação de Hepler (eq. 5.3.4) os parâmetros A e B para o cátion 1-butil-3-metilimidazólio foram ajustados para que o modelo pudesse representar a contribuição do líquido iônico no efeito da contração nas soluções em estudo.

O modelo PFP e o modelo PFP modificado com Hepler tiveram um bom desempenho ao correlacionar os dados experimentais.

Para trabalhos futuros fica a sugestão de utilização de outros modelos, outras concentrações de brometo de 1-butil-3-metilimidazólio e o efeito da temperatura nesses sistemas. O estudo de outros alcanodióis com o brometo de 1-butil-3-metilimidazólio também seria interessante no levantamento de dados do comportamento de sistemas água + alcanodiol + líquido iônico devido ao crescente interesse no estudo de líquidos iônicos (14).

Referências Bibliográficas

- 1 TÔRRES, B. R. **Efeito da hidratação hidrofóbica e da interação hidrofóbica sobre o volume molar em excesso de soluções líquidas binárias de água-álcool a diferentes temperaturas a pressão atmosférica: estudo experimental e modelagem**, UNICAMP, 2004. Tese (Doutorado).
- 2 PRAUSNITZ, J. M.; LICHTENTHALER, R. N.; AZEVEDO, E. G. D. **Molecular thermodynamics of fluid-phase equilibria**. 2nd edition. ed. [S.l.]: Prentice-Hall Inc..
- 3 CHECONI, R. F.; FRANCESCONI, A. Z. Experimental Study of the Excess Molar Enthalpy of Ternary Mixtures Containing Water+(1,2-Propanediol, or ,3-Propanediol, or 1,2-Butanediol, or 1,3-Butanediol, or 1,4-Butanediol, or 2,3-Butanediol)+Electrolytes at 298.15 K and At. **J. Solution Chem.**, v. 38, p. 1055–1070, 2009.
- 4 NAGAMACHI, M. Y. **Modificações e testes de um calorímetro de mistura e a obtenção de dados da entalpia em excesso para o sistema água / sec-butilamina a 298,15 K, com aplicação do modelo ERAS.**, UNICAMP, 1996. Dissertação (Mestrado).
- 5 GEYER, H.; ULBIG, P.; GÖRNERT, M. Measurement of densities and excess molar volumes for (1,2-ethanediol, or 1,2-propanediol, or 1,2-butanediol + water) at the temperatures (278.15, 288.15, 298.15, 308.15, and 318.15) K and for (2,3-butanediol+water) at the temperatures (308.15, 313.15) K. **J. Chem. Thermodynamics**, v. 32, p. 1585–1596, 2000.
- 6 GEORGE, J.; SASTRY, N. V. Densities, Dynamic Viscosities, Speeds of Sound, and Relative Permittivities for Water + Alkanediols (Propane-1,2- and -1,3-diol and Butane-1,2-, -1,3-, -1,4-, and -2,3-Diol) at Different Temperatures. **J. Chem. Eng. Data**, v. 48, p. 1529-1539, 2003.
- 7 NAGAMACHI, M. Y. **Medidas experimentais e formulação de modelo para grandezas em excesso de sistemas aquosos com interações específicas**, UNICAMP, 2001. Tese (Doutorado).
- 8 TÔRRES, R. B. **Estudo experimental do volume molar em excesso de soluções de dietil-Imina/acetona e s-butil-amina/acetona na faixa de 288,15 a 303,15K, a pressão**

atmosferica, com aplicação do modelo ERAS, UNICAMP, 1998. Dissertação (Mestrado).

9 MORRONE, S. R. **Estudo experimental e modelagem do volume em excesso de soluções salinas de água e acetonitrila a 298,15K**, UNICAMP, 1998. Tese (Doutorado).

10 CAMPESE, G. M. **Estudo experimental e modelagem do volume em excesso para sistemas do tipo água/acetonitrila/eletrolito à pressão ambiente na faixa 283,15 – 308,15K**, UNICAMP, 2000. Dissertação (Mestrado).

11 CZECHOWSKL, G.; ZYWUCKL, B.; JADIYN, J. Excess Molar Volumes of Binary Mixtures of Diols and Water. **J. Chem. Eng. Data**, v. 33, p. 55-57, 1988.

12 GEYER, H. et al. Measurement of densities and excess molar volumes for (1,2-propanediol, or 1,2-butanediol + water) at the temperatures (288.15, 298.15, and 308.15) K and at the pressures (0.1, 20, 40, and 60) MPa. **J. Chem. Thermodynamics**, v. 33, p. 987–997, 2001.

13 ROMERO, C. M.; PÁEZ, M. S.; PÉREZ, D. A comparative study of the volumetric properties of dilute aqueous solutions of 1-propanol, 1,2-propanediol, 1,3-propanediol, and 1,2,3-propanetriol at various temperatures. **J. Chem. Thermodynamics**, v. 40, n. 12, p. 1645–1653, 2008.

14 GAILLON, L.; SIRIEIX-PLENET, J.; LETELLIER, P. Volumetric Study of Binary Solvent Mixtures Constituted by Amphiphilic Ionic Liquids at Room Temperature (1-Alkyl-3-Methylimidazolium Bromide) and Water. **J. Solution Chem.**, v. 33, n. 11, p. 1333-1347, 2004.

15 KIM, K.-S.; SHIN, B.-K.; LEE, H. Physical and Electrochemical Properties of 1-Butyl-3-methylimidazolium Bromide, 1-Butyl-3-methylimidazolium Iodide, and 1-Butyl-3-methylimidazolium Tetrafluoroborate. **Korean J. Chem. Eng.**, v. 21, n. 5, p. 1010-1014, 2004.

16 ZAFARANI-MOATTAR, M. T.; SHEKAARI, H. Apparent molar volume and isentropic compressibility of ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazolium bromide in water, methanol, and ethanol at T = (298.15 to 318.15) K. **J. Chem. Thermodynamics**, v. 37, p. 1029–1035, 2005.

- 17 PAULECHKA, Y. U. et al. Thermodynamic properties of 1-alkyl-3-methylimidazolium bromide ionic liquids. **J. Chem. Thermodynamics**, v. 39, p. 158–166, 2007.
- 18 SCHARLIN, P.; STEINBY, K.; DOMANSKA, U. Volumetric properties of binary mixtures of N,N-dimethylformamide with water or water-d₂ at temperatures from 277.13 K to 318.15 K. **J. Chem. Thermodynamics**, v. 34, p. 927–957, 2002.
- 19 DOMÍNGUEZ, M. et al. Densities and excess molar volumes of the ternary mixture 1-butanol_q-hexane_q-chlorobutane. at 298.15 and 313.15 K. Application of the ERAS model. **Fluid Phase Equilibria**, v. 145, p. 115–128, 1998.
- 20 PIÑEIRO, Á. et al. Re-examination and symmetrization of the adjustable parameters. **Fluid Phase Equilibria**, v. 173, p. 211–239, 2000.
- 21 TÔRRES, R. B.; FRANCESCONI, A. Z.; VOLPE, P. L. O. Experimental study and modelling using the ERAS-Model of the excess molar volume of acetonitrile–alkanol mixtures at different temperatures and atmospheric pressure. **Fluid Phase Equilibria**, v. 210, p. 287–306, 2003.
- 22 KWATERSKI, M.; REZANOVA, E. N.; LICHTENTHALER, R. N. Excess molar volumes and excess molar enthalpies of binary and ternary mixtures of 1-butanol, a tertiary amine (tri-n-butylamine or tri-n-octylamine) and n-hexane: Experimental results and ERAS-model calculations. **J. Chem. Thermodynamics**, v. 38, p. 1199–1213, 2006.
- 23 GARCÍA-MIAJA, G.; TRONCOSO, J.; ROMANÍ, L. Excess properties for binary systems ionic liquid + ethanol: Experimental results. **Fluid Phase Equilibria**, v. 274, p. 59–67, 2008.
- 24 SCATCHARD, G.; HAMER, W. J. The application of equations for the chemical potentials to partially miscible solutions. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 57, p. 1805–1809, 1935.
- 25 SCATCHARD, G. Equilibria in non-electrolyte solutions in relation to the vapor pressures and densities of the components. **Chem. Rev.**, v. 8, p. 321–333, 1931.
- 26 HANDA, Y. P.; BENSON, G. C. Volume changes on mixing two liquids: A review of the experimental techniques and the literature data. **Fluid Phase Equilibria**, v. 3, n. 2-3, p. Pages 185-249, 1979.

- 27 TROPEA, C.; YARIN, A. L.; FOSS, J. F. **Springer Handbook of Experimental Fluid Mechanics**. [S.l.]: Springer , 88-89 p.
- 28 HEINTZ, A. A new theoretical approach for predicting excess properties of alkanol/alkane mixtures. **Ber. Bunsenges Phys. Chem.**, v. 89, p. 172-181, 1985.
- 29 FUNKE, H.; WETZEL, M.; HEINTZ, A. New applications of the ERAS model. Thermodynamics of amine+alkane and alcohol+amine mixtures. **Pure & Appl. Chem.**, v. 61, p. 1429-1439, 1989.
- 30 KRETSCHMER, C. R.; WIEBE, R. Thermodynamics of alcohol-hydrocarbon mixtures. **J. Chem. Phys.**, v. 22, p. 1697-1701, 1954.
- 31 FLORY, P. J.; ORWOLL, R. A.; VRIJ, A. Statistical Thermodynamics of Chain Molecule Liquids. I. An Equation of State for Normal Paraffin Hydrocarbons. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 86(17), p. 3507–3514, 1964.
- 32 BONDI, A. van der Waals Volumes and Radii. **J. Phys. Chem.**, v. 68(3), p. 441–451, 1964.
- 33 MOLECULAR Modeling Pro. Versão 6.3.3 (Versão de demonstração). www.chemsw.com. ChemSW Inc.
- 34 CHEMBIOOFFICE Ultra 2010 Suite. Version 12 (Versão de demonstração). www.cambridgesoft.com. CambridgeSoft Corporation.
- 35 HEPLER, L. G. Partial molal volumes of aqueous ions. **J. Phys. Chem.**, v. 61, p. 1426-1428, 1957.
- 36 QI, F.; WANG, H. Application of Prigogine–Flory–Patterson theory to excess molar volume of mixtures of 1-butyl-3-methylimidazolium ionic liquids with N-methyl-2-pyrrolidinone. **J. Chem. Thermodynamics**, v. 41, p. 265–272, 2009.
- 37 TÔRRES, R. B.; PINA, C. G.; FRANCESCONI, A. Z. Application of Prigogine–Flory–Patterson theory to excess molar volume of binary mixtures of acetonitrile with 1-alkanols. **Journal of Molecular Liquids**, v. 107, p. 127-139, 2003.
- 38 FLORY, P. J. Statistical Thermodynamics of Liquid Mixtures. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 1965, n. 87, p. 1833–1838, 1965.

- 39 FLORY, P. J.; ORWOLL, R. A.; VRIJ, A. Statistical Thermodynamics of Chain Molecule Liquids. II. Liquid Mixtures of Normal Paraffin Hydrocarbons. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 86, p. 3515-3520, 1964.
- 40 PRIGOGINE, I.; BELLEMANS, A.; MATHOT, V. The Molecular Theory of Solutions. **North Holland**, Amsterdam, 1957.
- 41 COSTAS, M.; PATTERSON, D. Volumes of mixing and the P* effect: Part II. Mixtures of alkanes with liquids of different internal pressures. **J. Solution Chem.**, v. 11, p. 807-821, 1982.
- 42 ORWOLL, R. A.; FLORY, P. J. Equation-of-state parameters for normal alkanes. Correlation with chain length. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 89, p. 6814-6822, 1967.
- 43 LI, Q.-S.; TIAN, Y.-M.; WANG, S. Densities and Excess Molar Volumes for Binary Mixtures of 1,4-Butanediol + 1,2-Propanediol, + 1,3-Propanediol, and + Ethane-1,2-diol from (293.15 to 328.15) K. **J. Chem. Eng. Data**, v. 53, p. 271-274, 2008.
- 44 ZORĘBSKI, E.; WALIGÓRA, A. Densities, Excess Molar Volumes, and Isobaric Thermal Expansibilities for 1,2-Ethandiol + 1-Butanol, or 1-Hexanol, or 1-Octanol in the Temperature Range from (293.15 to 313.15) K. **J. Chem. Eng. Data**, v. 53, p. 591-595, 2008.
- 45 VERCHER, E. et al. Apparent molar volumes of lithium chloride in 1-propanol + water in the temperature range from 288.15 to 318.15 K. **Fluid Phase Equilibria**, v. 209, p. 95-111, 2003.
- 46 MARSH, K. N.; RICHARD, A. E. Excess volumes for ethanol+water mixtures at 10-K intervals from 278.15 to 338.15 K. **Aust. J. Chem.**, v. 33, p. 2121-2132, 1980.
- 47 REDLICH, O.; KISTER, A. T. Algebraic representation of thermodynamic properties and the classification of solutions. **Ind. Eng. Chem.**, v. 40, n. 2, p. 345-348, 1948.
- 48 NATH, A.; BENDER, E. On the thermodynamics of associated solutions. I. An analytical method for determining the enthalpy and entropy of association and equilibrium constant for pure liquid substances. **Fluid Phase Equilibria**, v. 7, p. 275-287, 1981.

- 49 ZORĘBSKI, E.; LUBOWIECKA-KOSTKA, B. Thermodynamic and transport properties of (1,2-ethanediol + 1-nonanol) at temperatures from (298.15 to 313.15) K. **J. Chem. Thermodynamics**, v. 41, p. 197–204, 2009.
- 50 ZORĘBSKI, E.; DZIDA, M.; PIOTROWSKA, M. Study of the Acoustic and Thermodynamic Properties of 1,2- and 1,3-Propanediol by Means of High-Pressure Speed of Sound Measurements at Temperatures from (293 to 318) K and Pressures up to 101 MPa. **J. Chem. Eng. Data**, v. 53, p. 136–144, 2008.
- 51 ZORĘBSKI, E.; DZIDA, M. Study of the Acoustic and Thermodynamic Properties of 1,2- and 1,3-Butanediol by Means of High-Pressure Speed of Sound Measurements at Temperatures from (293 to 318) K and Pressures up to 101 MPa. **J. Chem. Eng. Data**, v. 52, p. 1010-1017, 2007.
- 52 MATLAB. versão 7. www.mathworks.com. The MathWorks Inc.
- 53 SHOEMAKER, D. **Experiments in Physical Chemistry**. 5th. ed. [S.l.]: McGraw Hill, 55-56 p.
- 54 MORRONE, S. R. **Determinação experimental do volume excesso de soluções de ciclohexano /2-Propanol, ciclohexano /2-Butanol, N-Hexano/2-Propanol, N-Hexano/2-Butanol a 298,15K e A 288,15K e aplicação do modelo ERAS**, UNICAMP, 1994. Dissertação (Mestrado).

Apêndice

Apêndice A Análise das Incertezas

As equações para o cálculos das incertezas nas medidas dos volumes em excessos estudados neste trabalho estão apresentadas a seguir.

Em um sistema binário água + alcanodiol tem-se que:

$$V_m^E = V_m^E(x_A, x_B, \rho, \rho_A, \rho_B, T) \quad (A.1)$$

Para um sistema ternário água + alcanodiol + líquido iônico tem-se que:

$$V_m^E = V_m^E(x_A, x_B, x_S, \rho, \rho_A, \rho_B, \bar{V}_S^\infty, T) \quad (A.2)$$

A incerteza máxima para o cálculo dos volumes em excesso é dada por Schoemaker (53):

$$\begin{aligned} \Delta V_m^E = & \left[\left(\frac{\partial V_m^E}{\partial x_A} \right)^2 (\Delta x_A)^2 + \left(\frac{\partial V_m^E}{\partial x_B} \right)^2 (\Delta x_B)^2 + \left(\frac{\partial V_m^E}{\partial x_S} \right)^2 (\Delta x_S)^2 + \left(\frac{\partial V_m^E}{\partial \rho} \right)^2 (\Delta \rho)^2 \right. \\ & + \left(\frac{\partial V_m^E}{\partial \rho_A} \right)^2 (\Delta \rho_A)^2 + \left(\frac{\partial V_m^E}{\partial \rho_B} \right)^2 (\Delta \rho_B)^2 + \left(\frac{\partial V_m^E}{\partial \bar{V}_S^\infty} \right)^2 (\Delta \bar{V}_S^\infty)^2 \\ & \left. + \left(\frac{\partial V_m^E}{\partial T} \right)^2 (\Delta T)^2 \right]^{1/2} \quad (A.3) \end{aligned}$$

Em que:

Δx_A e Δx_B são as incertezas nas frações molares dos componentes;

$\Delta \rho$ é a incerteza na densidade da solução;

$\Delta\rho_A$ e $\Delta\rho_B$ são as incertezas nas massas específicas da água e do alcanodiol;

$\Delta\bar{V}_S^\infty$ é a incerteza no volume parcial molar à diluição infinita do sal;

ΔT é a incerteza na temperatura.

Para o cálculo das incertezas nas massas dos componentes, nas massas específicas e na temperatura foi considerada a metade do valor correspondente à metade da menor divisão da escala. Para os equipamentos utilizados neste trabalho foram consideradas as resoluções do densímetro dada como $\pm 1 \times 10^{-5} \text{ g/cm}^3$, da balança analítica como $\pm 0,0001 \text{ g}$, e do termistor como $\pm 0,01 \text{ K}$. Tem-se então,

$$\Delta\rho = \Delta\rho_A = \Delta\rho_B = \pm 5 \times 10^{-6} \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$$

$$\Delta m_i = \pm 5 \times 10^{-5} \text{ g}$$

$$\Delta T = \pm 5 \times 10^{-3} \text{ K}$$

O cálculo da incerteza nas frações molares é dado pela seguinte expressão:

$$\Delta x_i = \left[\left(\frac{\partial x_i}{\partial m_i} \right)^2 (\Delta m_i)^2 \right]^{1/2} \quad (\text{A.4})$$

A partir das definições das frações molares, tem-se que:

$$x_A = \frac{n_A}{n_A + n_B + n_S} = \frac{m_A}{M_A \left[\frac{m_A}{M_A} + \frac{m_B}{M_B} + \frac{m_S}{M_S} \right]} \quad (\text{A.5})$$

$$x_B = \frac{n_B}{n_A + n_B + n_S} = \frac{m_B}{M_B \left[\frac{m_A}{M_A} + \frac{m_B}{M_B} + \frac{m_S}{M_S} \right]} \quad (\text{A.6})$$

$$x_S = \frac{n_S}{n_A + n_B + n_S} = \frac{m_S}{M_S \left[\frac{m_A}{M_A} + \frac{m_B}{M_B} + \frac{m_S}{M_S} \right]} \quad (\text{A.7})$$

Assim,

$$\frac{\partial x_A}{\partial m_A} = \frac{m_B \frac{M_A}{M_B} + m_S \frac{M_A}{M_S}}{\left[m_A + m_B \frac{M_A}{M_B} + m_S \frac{M_A}{M_S} \right]^2} \quad (\text{A.8})$$

$$\frac{\partial x_B}{\partial m_B} = \frac{m_A \frac{M_B}{M_A} + m_S \frac{M_B}{M_S}}{\left[m_A \frac{M_B}{M_A} + m_B + m_S \frac{M_B}{M_S} \right]^2} \quad (\text{A.9})$$

$$\frac{\partial x_S}{\partial m_S} = \frac{m_A \frac{M_S}{M_A} + m_B \frac{M_S}{M_B}}{\left[m_A \frac{M_S}{M_A} + m_B \frac{M_S}{M_B} + m_S \right]^2} \quad (\text{A.10})$$

Em que,

n_i são os números de moles dos componentes;

M_i são as massas molares dos componentes;

m_i são as massas dos componentes.

Para as derivadas parciais será utilizada a equação (6.2.3),

$$V_m^E = \left(\frac{x_1 M_1 + x_2 M_2 + x_S M_S}{\rho} \right) - x_1 \frac{M_1}{\rho_1} - x_2 \frac{M_2}{\rho_2} - x_S \bar{V}_S^\infty \quad (\text{A.11})$$

Então,

$$\frac{\partial V_m^E}{\partial x_1} = M_1 \left[\frac{1}{\rho} - \frac{1}{\rho_1} \right] \quad (\text{A.12})$$

$$\frac{\partial V_m^E}{\partial x_2} = M_2 \left[\frac{1}{\rho} - \frac{1}{\rho_2} \right] \quad (\text{A.13})$$

$$\frac{\partial V_m^E}{\partial x_S} = \frac{M_S}{\rho} - \bar{V}_S^\infty \quad (\text{A.14})$$

$$\frac{\partial V_m^E}{\partial \rho} = -\frac{x_1 M_1}{\rho^2} - \frac{x_2 M_2}{\rho^2} - \frac{x_S M_S}{\rho^2} \quad (\text{A.15})$$

$$\frac{\partial V_m^E}{\partial \rho_1} = \frac{x_1 M_1}{\rho_1^2} \quad (\text{A.16})$$

$$\frac{\partial V_m^E}{\partial \rho_2} = \frac{x_2 M_2}{\rho_2^2} \quad (\text{A.17})$$

$$\frac{\partial V_m^E}{\partial \bar{V}_S^\infty} = -x_S \quad (\text{A.18})$$

A incerteza máxima no volume parcial molar à diluição infinita foi calculada seguindo-se o mesmo princípio aplicado para calcular a incerteza no volume em excesso.

Considerando o volume parcial molar à diluição infinita como função das massas específicas das soluções água + alcanodiol + líquido iônico, da temperatura e das frações molares, temos:

$$\bar{V}_S^\infty = \bar{V}_S^\infty(x_i, \rho, \rho_0, T) \quad (\text{A.19})$$

A incerteza máxima no volume parcial molar à diluição infinita é dada por:

$$\Delta \bar{V}_S^\infty = \left[\left(\frac{\partial \bar{V}_S^\infty}{\partial \rho} \right)^2 (\Delta \rho)^2 + \left(\frac{\partial \bar{V}_S^\infty}{\partial \rho_0} \right)^2 (\Delta \rho_0)^2 + \left(\frac{\partial \bar{V}_S^\infty}{\partial x_A} \right)^2 (\Delta x_A)^2 + \left(\frac{\partial \bar{V}_S^\infty}{\partial x_B} \right)^2 (\Delta x_B)^2 + \left(\frac{\partial \bar{V}_S^\infty}{\partial x_S} \right)^2 (\Delta x_S)^2 + \left(\frac{\partial \bar{V}_S^\infty}{\partial T} \right)^2 (\Delta T)^2 \right]^{1/2} \quad (\text{A.20})$$

As derivadas parciais da equação acima são dadas por:

$$\frac{\partial \bar{V}_S^\infty}{\partial \rho} = \frac{-M_S}{\rho^2} - \frac{(x_A M_A + x_B M_B)}{1000 x_S \rho^2} \quad (\text{A.21})$$

$$\frac{\partial \bar{V}_S^\infty}{\partial \rho_0} = \frac{(x_A M_A + x_B M_B)}{1000 x_S \rho_0^2} \quad (\text{A.22})$$

$$\frac{\partial \bar{V}_S^\infty}{\partial x_A} = \frac{M_A}{1000 x_S} \left[\frac{1}{\rho} - \frac{1}{\rho_0} \right] \quad (\text{A.23})$$

$$\frac{\partial \bar{V}_S^\infty}{\partial x_B} = \frac{M_B}{1000 x_S} \left[\frac{1}{\rho} - \frac{1}{\rho_0} \right] \quad (\text{A.24})$$

$$\frac{\partial \bar{V}_S^\infty}{\partial x_S} = \frac{(x_A M_A + x_B M_B)}{1000 x_S^2} \left[\frac{1}{\rho_0} - \frac{1}{\rho} \right] \quad (\text{A.25})$$

Tabela A-1 – Incertezas do sistema água + 1,2-etanodiol.

	$x_2 = 0,1$	$x_2 = 0,5$	$x_2 = 0,9$
ΔV_m^E (cm ³ ·mol ⁻¹)	$1 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$
$\partial V_m^E / \partial x_A$ (cm ³ ·mol ⁻¹)	-0,628	-1,573	-1,807
$\partial V_m^E / \partial x_B$ (cm ³ ·mol ⁻¹)	4,165	0,911	0,104
$\partial V_m^E / \partial \rho$ (cm ⁶ ·mol ⁻¹ ·g ⁻¹)	-21,018	-33,532	-46,933
$\partial V_m^E / \partial \rho_A$ (cm ⁶ ·mol ⁻¹ ·g ⁻¹)	16,308	9,081	1,839
$\partial V_m^E / \partial \rho_B$ (cm ⁶ ·mol ⁻¹ ·g ⁻¹)	5,045	25,138	45,275
$\partial V_m^E / \partial T$ (cm ³ ·mol ⁻¹ ·K ⁻¹)	0,005	0,005	0,005
Δx_A	$9 \cdot 10^{-7}$	$9 \cdot 10^{-6}$	$3 \cdot 10^{-5}$
Δx_B	$2 \cdot 10^{-6}$	$3 \cdot 10^{-6}$	$9 \cdot 10^{-7}$
$\partial x_A / \partial m_A$ (g ⁻¹)	0,018	0,171	0,555
$\partial x_B / \partial m_B$ (g ⁻¹)	0,046	0,050	0,018
ΔT (K)	0,005	0,005	0,005

Tabela A-2 – Incertezas do sistema água + 1,2-propanodiol.

	$x_2 = 0,1$	$x_2 = 0,5$	$x_2 = 0,9$
ΔV_m^E (cm ³ ·mol ⁻¹)	$1 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$
$\partial V_m^E / \partial x_A$ (cm ³ ·mol ⁻¹)	-0,448	-0,743	-0,649
$\partial V_m^E / \partial x_B$ (cm ³ ·mol ⁻¹)	0,751	-0,497	-0,098
$\partial V_m^E / \partial \rho$ (cm ⁶ ·mol ⁻¹ ·g ⁻¹)	-22,796	-43,516	-65,662
$\partial V_m^E / \partial \rho_A$ (cm ⁶ ·mol ⁻¹ ·g ⁻¹)	16,308	9,063	1,833
$\partial V_m^E / \partial \rho_B$ (cm ⁶ ·mol ⁻¹ ·g ⁻¹)	7,140	35,662	64,129
$\partial V_m^E / \partial T$ (cm ³ ·mol ⁻¹ ·K ⁻¹)	0,005	0,005	0,005
Δx_A	$9 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-5}$
Δx_B	$2 \cdot 10^{-6}$	$3 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-7}$
$\partial x_A / \partial m_A$ (g ⁻¹)	0,018	0,211	0,341
$\partial x_B / \partial m_B$ (g ⁻¹)	0,038	0,050	0,009
ΔT (K)	0,005	0,005	0,005

Tabela A-3 – Incertezas do sistema água + 1,3-propanodiol.

	$x_2 = 0,1$	$x_2 = 0,5$	$x_2 = 0,9$
ΔV_m^E (cm ³ ·mol ⁻¹)	$1 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-4}$
$\partial V_m^E / \partial x_A$ (cm ³ ·mol ⁻¹)	-0,401	-0,901	-0,918
$\partial V_m^E / \partial x_B$ (cm ³ ·mol ⁻¹)	2,167	0,057	-0,018
$\partial V_m^E / \partial \rho$ (cm ⁶ ·mol ⁻¹ ·g ⁻¹)	-22,917	-42,739	-63,724
$\partial V_m^E / \partial \rho_A$ (cm ⁶ ·mol ⁻¹ ·g ⁻¹)	16,308	9,060	1,805
$\partial V_m^E / \partial \rho_B$ (cm ⁶ ·mol ⁻¹ ·g ⁻¹)	6,905	34,506	62,128
$\partial V_m^E / \partial T$ (cm ³ ·mol ⁻¹ ·K ⁻¹)	0,005	0,005	0,005
Δx_A	$9 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-5}$
Δx_B	$2 \cdot 10^{-6}$	$3 \cdot 10^{-6}$	$9 \cdot 10^{-7}$
$\partial x_A / \partial m_A$ (g ⁻¹)	0,018	0,251	0,685
$\partial x_B / \partial m_B$ (g ⁻¹)	0,038	0,059	0,018
ΔT (K)	0,005	0,005	0,005

Tabela A-4 – Incertezas do sistema água + 1,2-butanodiol.

	$x_2 = 0,1$	$x_2 = 0,5$	$x_2 = 0,9$
ΔV_m^E (cm ³ ·mol ⁻¹)	$2 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-4}$	$6 \cdot 10^{-4}$
$\partial V_m^E / \partial x_A$ (cm ³ ·mol ⁻¹)	-0,317	-0,212	-0,059
$\partial V_m^E / \partial x_B$ (cm ³ ·mol ⁻¹)	-1,437	-0,912	-0,143
$\partial V_m^E / \partial \rho$ (cm ⁶ ·mol ⁻¹ ·g ⁻¹)	-24,491	-53,109	-82,848
$\partial V_m^E / \partial \rho_A$ (cm ⁶ ·mol ⁻¹ ·g ⁻¹)	16,310	9,063	1,815
$\partial V_m^E / \partial \rho_B$ (cm ⁶ ·mol ⁻¹ ·g ⁻¹)	9,035	45,165	81,302
$\partial V_m^E / \partial T$ (cm ³ ·mol ⁻¹ ·K ⁻¹)	0,005	0,005	0,005
Δx_A	$9 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-5}$
Δx_B	$2 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-7}$
$\partial x_A / \partial m_A$ (g ⁻¹)	0,018	0,249	0,405
$\partial x_B / \partial m_B$ (g ⁻¹)	0,032	0,050	0,009
ΔT (K)	0,005	0,005	0,005

Tabela A-5 – Incertezas do sistema água + 1,2-etanodiol + brometo de 1-butil-3-metilimidazólio.

	$x_2 = 0,1$	$x_2 = 0,5$	$x_2 = 0,9$
ΔV_m^E (cm ³ ·mol ⁻¹)	$1 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$
$\partial V_m^E / \partial x_A$ (cm ³ ·mol ⁻¹)	-0,958	-1,713	-1,897
$\partial V_m^E / \partial x_B$ (cm ³ ·mol ⁻¹)	3,029	0,427	-0,207
$\partial V_m^E / \partial x_S$ (cm ³ ·mol ⁻¹)	39,212	30,026	27,788
$\partial V_m^E / \partial \rho$ (cm ⁶ ·mol ⁻¹ ·g ⁻¹)	-22,038	-34,699	-48,093
$\partial V_m^E / \partial \rho_A$ (cm ⁶ ·mol ⁻¹ ·g ⁻¹)	16,130	8,861	1,628
$\partial V_m^E / \partial \rho_B$ (cm ⁶ ·mol ⁻¹ ·g ⁻¹)	5,036	25,246	45,356
$\partial V_m^E / \partial \bar{V}_S^\infty$	-0,010	-0,010	-0,010
$\partial V_m^E / \partial T$ (cm ³ ·mol ⁻¹ ·K ⁻¹)	0,005	0,005	0,005
Δx_A	$1 \cdot 10^{-6}$	$8 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-5}$
Δx_B	$3 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-7}$
Δx_S	$9 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-6}$
$\partial x_A / \partial m_A$ (g ⁻¹)	0,025	0,156	0,342
$\partial x_B / \partial m_B$ (g ⁻¹)	0,059	0,044	0,011
$\partial x_S / \partial m_S$ (g ⁻¹)	0,018	0,025	0,031
$\Delta \bar{V}_S^\infty$ (cm ³ ·mol ⁻¹)	0,001	0,001	0,001
$\partial \bar{V}_S^\infty / \partial \rho$ (cm ⁶ ·mol ⁻¹ ·g ⁻¹)	-199,682	-183,902	-181,198
$\partial \bar{V}_S^\infty / \partial \rho_0$ (cm ⁶ ·mol ⁻¹ ·g ⁻¹)	2,231	3,666	4,846
$\partial \bar{V}_S^\infty / \partial x_A$ (cm ³ ·mol ⁻¹)	-0,093	-0,091	-0,038
$\partial \bar{V}_S^\infty / \partial x_B$ (cm ³ ·mol ⁻¹)	-0,322	-0,313	-0,130
$\partial \bar{V}_S^\infty / \partial x_S$ (cm ³ ·mol ⁻¹)	11,530	20,103	12,002
$\partial \bar{V}_S^\infty / \partial T$ (cm ³ ·mol ⁻¹ ·K ⁻¹)	0,005	0,005	0,005

Tabela A-6 – Incertezas do sistema água + 1,2-propanodiol + brometo de 1-butil-3-metilimidazólio.

	$x_2 = 0,1$	$x_2 = 0,5$	$x_2 = 0,9$
ΔV_m^E (cm ³ ·mol ⁻¹)	$2 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$
$\partial V_m^E / \partial x_A$ (cm ³ ·mol ⁻¹)	-0,764	-0,897	-0,754
$\partial V_m^E / \partial x_B$ (cm ³ ·mol ⁻¹)	-0,586	-1,145	-0,541
$\partial V_m^E / \partial x_S$ (cm ³ ·mol ⁻¹)	42,371	40,762	42,501
$\partial V_m^E / \partial \rho$ (cm ⁶ ·mol ⁻¹ ·g ⁻¹)	-23,848	-44,585	-66,847
$\partial V_m^E / \partial \rho_A$ (cm ⁶ ·mol ⁻¹ ·g ⁻¹)	16,125	8,880	1,613
$\partial V_m^E / \partial \rho_B$ (cm ⁶ ·mol ⁻¹ ·g ⁻¹)	7,146	35,671	64,278
$\partial V_m^E / \partial \bar{V}_S^\infty$	-0,010	-0,010	-0,010
$\partial V_m^E / \partial T$ (cm ³ ·mol ⁻¹ ·K ⁻¹)	0,005	0,005	0,005
Δx_A	$1 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-5}$
Δx_B	$2 \cdot 10^{-6}$	$3 \cdot 10^{-6}$	$7 \cdot 10^{-7}$
Δx_S	$8 \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-6}$
$\partial x_A / \partial m_A$ (g ⁻¹)	0,022	0,217	0,536
$\partial x_B / \partial m_B$ (g ⁻¹)	0,042	0,050	0,014
$\partial x_S / \partial m_S$ (g ⁻¹)	0,016	0,035	0,048
$\Delta \bar{V}_S^\infty$ (cm ³ ·mol ⁻¹)	0,001	0,001	0,001
$\partial \bar{V}_S^\infty / \partial \rho$ (cm ⁶ ·mol ⁻¹ ·g ⁻¹)	-204,348	-203,344	-208,893
$\partial \bar{V}_S^\infty / \partial \rho_0$ (cm ⁶ ·mol ⁻¹ ·g ⁻¹)	2,406	4,635	6,744
$\partial \bar{V}_S^\infty / \partial x_A$ (cm ³ ·mol ⁻¹)	-0,088	-0,075	-0,036
$\partial \bar{V}_S^\infty / \partial x_B$ (cm ³ ·mol ⁻¹)	-0,372	-0,318	-0,152
$\partial \bar{V}_S^\infty / \partial x_S$ (cm ³ ·mol ⁻¹)	11,529	19,578	13,960
$\partial \bar{V}_S^\infty / \partial T$ (cm ³ ·mol ⁻¹ ·K ⁻¹)	0,005	0,005	0,005

Tabela A-7 – Incertezas do sistema água + 1,3-propanodiol + brometo de 1-butil-3-metilimidazólio.

	$x_2 = 0,1$	$x_2 = 0,5$	$x_2 = 0,9$
ΔV_m^E (cm ³ ·mol ⁻¹)	$2 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$
$\partial V_m^E / \partial x_A$ (cm ³ ·mol ⁻¹)	-0,745	-1,069	-1,053
$\partial V_m^E / \partial x_B$ (cm ³ ·mol ⁻¹)	0,716	-0,655	-0,588
$\partial V_m^E / \partial x_S$ (cm ³ ·mol ⁻¹)	42,642	38,693	38,887
$\partial V_m^E / \partial \rho$ (cm ⁶ ·mol ⁻¹ ·g ⁻¹)	-23,881	-43,599	-64,516
$\partial V_m^E / \partial \rho_A$ (cm ⁶ ·mol ⁻¹ ·g ⁻¹)	16,131	8,910	1,625
$\partial V_m^E / \partial \rho_B$ (cm ⁶ ·mol ⁻¹ ·g ⁻¹)	6,890	34,391	62,123
$\partial V_m^E / \partial \bar{V}_S^\infty$	-0,010	-0,010	-0,010
$\partial V_m^E / \partial T$ (cm ³ ·mol ⁻¹ ·K ⁻¹)	0,005	0,005	0,005
Δx_A	$5 \cdot 10^{-7}$	$6 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-5}$
Δx_B	$1 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-6}$	$4 \cdot 10^{-7}$
Δx_S	$4 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-6}$
$\partial x_A / \partial m_A$ (g ⁻¹)	0,010	0,130	0,334
$\partial x_B / \partial m_B$ (g ⁻¹)	0,019	0,030	0,009
$\partial x_S / \partial m_S$ (g ⁻¹)	0,007	0,021	0,030
$\Delta \bar{V}_S^\infty$ (cm ³ ·mol ⁻¹)	0,001	0,001	0,001
$\partial \bar{V}_S^\infty / \partial \rho$ (cm ⁶ ·mol ⁻¹ ·g ⁻¹)	-204,817	-199,293	-201,728
$\partial \bar{V}_S^\infty / \partial \rho_0$ (cm ⁶ ·mol ⁻¹ ·g ⁻¹)	2,402	4,576	6,547
$\partial \bar{V}_S^\infty / \partial x_A$ (cm ³ ·mol ⁻¹)	-0,083	-0,078	-0,039
$\partial \bar{V}_S^\infty / \partial x_B$ (cm ³ ·mol ⁻¹)	-0,351	-0,329	-0,166
$\partial \bar{V}_S^\infty / \partial x_S$ (cm ³ ·mol ⁻¹)	10,899	20,303	15,265
$\partial \bar{V}_S^\infty / \partial T$ (cm ³ ·mol ⁻¹ ·K ⁻¹)	0,005	0,005	0,005

Tabela A-8 – Incertezas do sistema água + 1,2-butanodiol + brometo de 1-butil-3-metilimidazólio.

	$x_2 = 0,1$	$x_2 = 0,5$	$x_2 = 0,9$
ΔV_m^E (cm ³ ·mol ⁻¹)	$2 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-4}$	$6 \cdot 10^{-4}$
$\partial V_m^E / \partial x_A$ (cm ³ ·mol ⁻¹)	-0,582	-0,382	-0,165
$\partial V_m^E / \partial x_B$ (cm ³ ·mol ⁻¹)	-2,763	-1,760	-0,675
$\partial V_m^E / \partial x_S$ (cm ³ ·mol ⁻¹)	45,522	47,960	50,600
$\partial V_m^E / \partial \rho$ (cm ⁶ ·mol ⁻¹ ·g ⁻¹)	-25,675	-54,109	-83,894
$\partial V_m^E / \partial \rho_A$ (cm ⁶ ·mol ⁻¹ ·g ⁻¹)	16,125	8,866	1,626
$\partial V_m^E / \partial \rho_B$ (cm ⁶ ·mol ⁻¹ ·g ⁻¹)	9,053	45,245	81,344
$\partial V_m^E / \partial \bar{V}_S^\infty$	-0,010	-0,010	-0,010
$\partial V_m^E / \partial T$ (cm ³ ·mol ⁻¹ ·K ⁻¹)	0,005	0,005	0,005
Δx_A	$1 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-5}$
Δx_B	$2 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-6}$	$4 \cdot 10^{-7}$
Δx_S	$1 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-6}$
$\partial x_A / \partial m_A$ (g ⁻¹)	0,028	0,214	0,410
$\partial x_B / \partial m_B$ (g ⁻¹)	0,046	0,042	0,009
$\partial x_S / \partial m_S$ (g ⁻¹)	0,021	0,034	0,037
$\Delta \bar{V}_S^\infty$ (cm ³ ·mol ⁻¹)	0,001	0,001	0,001
$\partial \bar{V}_S^\infty / \partial \rho$ (cm ⁶ ·mol ⁻¹ ·g ⁻¹)	-208,801	-216,389	-224,584
$\partial \bar{V}_S^\infty / \partial \rho_0$ (cm ⁶ ·mol ⁻¹ ·g ⁻¹)	2,569	5,514	8,462
$\partial \bar{V}_S^\infty / \partial x_A$ (cm ³ ·mol ⁻¹)	-0,076	-0,055	-0,032
$\partial \bar{V}_S^\infty / \partial x_B$ (cm ³ ·mol ⁻¹)	-0,381	-0,274	-0,160
$\partial \bar{V}_S^\infty / \partial x_S$ (cm ³ ·mol ⁻¹)	10,585	16,375	14,676
$\partial \bar{V}_S^\infty / \partial T$ (cm ³ ·mol ⁻¹ ·K ⁻¹)	0,005	0,005	0,005

Apêndice B Exemplo de cálculos

B.1 Exemplo de cálculo para o volume em excesso

Para o exemplo de cálculo da densidade para a determinação do volume em excesso foi utilizado o sistema água + 1,2-etanodiol.

Através de densidades de substâncias conhecidas, as constantes a (eq. 4.3.6) e b (eq. 4.3.7) do equipamento foram determinadas a pressão atmosférica e temperatura de 298,15 K.

$$x_{1,2\text{-etanodiol}} = 0,4989$$

$$\rho_{\text{água}} = 0,997043 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$$

$$\rho_{\text{ar}} = 0,001117 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$$

$$t_{\text{água}} = 5,59556 \text{ s}$$

$$t_{\text{ar}} = 4,07710 \text{ s}$$

$$a = \frac{t_1^2 - t_2^2}{\rho_1 - \rho_2} = \frac{5,59556^2 - 4,07710^2}{0,997043 - 0,001117} = 14,74763 \cdot \frac{\text{cm}^3 \cdot \text{s}^2}{\text{g}}$$

$$b = 5,59556^2 - (0,997043 \cdot 14,74763) = 16,60627 \text{ s}^2$$

Com as constantes do densímetro calculadas, a densidade da solução foi calculada com a equação 4.3.5,

$$\rho = \frac{(5,71944^2 - 16,60627)}{14,74763} = 1,09209 \text{ g}\cdot\text{cm}^3$$

O volume em excesso da solução foi determinado com a equação 6.3.4,

$$V_m^E = \left(\frac{0,5011 \cdot 18,015 + 0,4989 \cdot 62,068}{1,09209} \right) - 0,5011 \cdot \frac{18,015}{0,99704} - 0,4989 \cdot \frac{62,068}{1,10987}$$

$$V_m^E = -0,334 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

B.2 Exemplo de cálculo para o modelo ERAS

Para a demonstração do uso do modelo ERAS foi utilizado o sistema água (A) + 1,2-propanodiol (B) para a fração molar $x_B = 0,4502$ a $T = 298,15 \text{ K}$ e $P = 0,1013 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-3}$.

Dados dos componentes puros:

$$\alpha_A = 2,57 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$$

$$\alpha_B = 7,14 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$$

$$\beta_A = 4,52 \times 10^{-4} \text{ MPa}^{-1}$$

$$\beta_B = 4,85 \times 10^{-4} \text{ MPa}^{-1}$$

$$M_A = 18,015 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$M_B = 76,095 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\rho_A = 0,99704 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$$

$$\rho_B = 1,03280 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$$

$$\Delta v_A^* = -0,2 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta v_B^* = -5,6 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta h_A^* = -25600 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta h_B^* = -29160 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$K_A = 1004$$

$$K_B = 68$$

$$S_A = 19,38 \text{ nm}^{-1}$$

$$S_B = 15,05 \text{ nm}^{-1}$$

$$V_{m_A} = \frac{M_A}{\rho_A} = 18,068 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$V_{m_B} = \frac{M_B}{\rho_B} = 73,683 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$K_{AB} = 52 \quad \chi_{AB} = -448 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-3} \quad \Delta v_{AB}^* = -1,7 \text{ cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$$

O volume característico e o coeficiente de expansão térmica característico da água foram determinados utilizando-se as equações 5.2.1.1 e 5.2.1.2:

$$V_A^* = 18,068 \cdot \left[\frac{1 + (2,57 \cdot 10^{-4} - \alpha_A^*) \cdot 298,15}{1 + \frac{4}{3} (2,57 \cdot 10^{-4} - \alpha_A^*) \cdot 298,15} \right]^3$$

$$\alpha_A^* = -0,2 \cdot (-25600) \cdot \left[\frac{(4 \cdot 1004 + 1)^{1/2} - 2 \cdot 1004 \cdot (4 \cdot 1004 + 1)^{-1/2} - 1}{2 \cdot 1004 \cdot V_A^* \cdot 8,3145 \cdot 298,15^2} \right]$$

Para o 1,2-propanodiol:

$$V_B^* = 76,095 \cdot \left[\frac{1 + (7,14 \cdot 10^{-4} - \alpha_B^*) \cdot 298,15}{1 + \frac{4}{3} \cdot (7,14 \cdot 10^{-4} - \alpha_B^*) \cdot 298,15} \right]^3$$

$$\alpha_B^* = -5,6 \cdot (-29160) \cdot \left[\frac{(4 \cdot 68 + 1)^{1/2} - 2 \cdot 68 \cdot (4 \cdot 68 + 1)^{-1/2} - 1}{2 \cdot 68 \cdot V_B^* \cdot 8,3145 \cdot 298,15^2} \right]$$

$$V_A^* = 16,8674 \text{ cm}^3\cdot\text{mol}^{-1} \quad \alpha_A^* = 6,2785 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$$

$$V_B^* = 64,4745 \text{ cm}^3\cdot\text{mol}^{-1} \quad \alpha_B^* = 1,8372 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$$

O volume reduzido da água foi determinado utilizando-se a equação,

$$\tilde{V}_i = \frac{V_{m_i}}{V_i^*}$$

$$\tilde{V}_A = \frac{V_{m_A}}{V_A^*} = \frac{18,068}{16,8674} = 1,07118$$

Para o 1,2-propanodiol:

$$\tilde{V}_B = \frac{V m_B}{V_B^*} = \frac{73,683}{64,4745} = 1,14282$$

A pressão característica da água foi determinada utilizando-se a equação 5.2.1.3:

$$P_A^* = (2,57 \cdot 10^{-4} - 6,2785 \cdot 10^{-6}) \cdot 298,15 \cdot 1,07118^2 \cdot \left(4,52 \cdot 10^{-4} - 6,2785 \cdot 10^{-6} \cdot 298,15 \cdot \frac{-0,2}{-25600}\right)^{-1}$$

Para o 1,2-propanodiol:

$$P_B^* = (7,14 \cdot 10^{-4} - 1,8372 \cdot 10^{-4}) \cdot 298,15 \cdot 1,14282^2 \cdot \left(4,85 \cdot 10^{-4} - 1,8372 \cdot 10^{-4} \cdot 298,15 \cdot \frac{-5,6}{-29160}\right)^{-1}$$

$$P_A^* = 189,77 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-3}$$

$$P_B^* = 435,19 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-3}$$

A temperatura característica da água foi determinada utilizando-se a equação 5.2.1.4:

$$T_A^* = \frac{1,07118^{\frac{1}{3}}}{1,07118^{\frac{1}{3}} - 1} \cdot \left(\frac{0,1013}{189,77} \cdot 1,07118 + \frac{1}{1,07118}\right)^{-1} \cdot 298,15$$

Para o 1,2-propanodiol:

$$T_B^* = \frac{1,14282^{\frac{1}{3}}}{1,14282^{\frac{1}{3}} - 1} \cdot \left(\frac{0,1013}{435,19} \cdot 1,14282 + \frac{1}{1,14282}\right)^{-1} \cdot 298,15$$

$$T_A^* = 14086 \text{ K}$$

$$T_B^* = 7826 \text{ K}$$

As frações volumétricas da água e do 1,2-propanodiol foram determinadas utilizando-se a equação 5.2.1.5

$$\Phi_A = 1 - \Phi_B = \frac{0,5498 \cdot 16,8674}{0,5498 \cdot 16,8674 + 0,4502 \cdot 64,4745}$$

$$\Phi_A = 0,24213$$

$$\Phi_B = 0,75787$$

As frações volumétricas dos monômeros ϕ_{A_1} e ϕ_{B_1} foram determinadas pela resolução simultânea das equações 5.2.1.6 e 5.2.1.7:

$$0,24213 = \frac{\phi_{A_1}}{(1 - 1004 \cdot \phi_{A_1})^2} \cdot \left[1 + \frac{18,068 \cdot 52 \cdot \phi_{B_1}}{73,683 \cdot (1 - 68 \cdot \phi_{B_1})} \right]$$

$$0,75787 = \frac{\phi_{B_1}}{(1 - 68 \cdot \phi_{B_1})^2} \cdot \left[1 + \frac{52 \cdot \phi_{A_1}}{(1 - 1004 \cdot \phi_{A_1})} \right]$$

$$\phi_{A_1} = 9,0983 \cdot 10^{-4}$$

$$\phi_{B_1} = 0,01237$$

As frações volumétricas dos monômeros puros $\phi_{A_1}^0$ e $\phi_{B_1}^0$ foram determinadas utilizando-se as equações 5.2.1.6 e 5.2.1.7:

Para $\Phi_A = 1$ e $\Phi_B = 0$,

$$\phi_{A_1}^0 = 9,6507 \cdot 10^{-4}$$

Para $\phi_A = 0$ e $\phi_B = 1$,

$$\phi_{B_1}^0 = 0,01303$$

Para calcular a fração superficial do 1,2-propanodiol foi utilizada a equação 5.2.1.9:

$$\theta_B = \frac{0,75787 \cdot 15,05}{0,24213 \cdot 19,38 + 0,75787 \cdot 15,05} = 0,70851$$

A pressão característica da solução foi calculada utilizando-se a equação 5.2.1.8:

$$P^* = 189,77 \cdot 0,24213 + 435,19 \cdot 0,75787 - 0,24213 \cdot 0,70851 \cdot (-448)$$

$$P^* = 452,62 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-3}$$

A temperatura característica da solução foi calculada utilizando-se a equação 5.2.1.11:

$$T^* = \frac{452,62}{\frac{0,24213 \cdot 189,77}{14086} + \frac{0,75787 \cdot 435,19}{7826}} = 9968 \text{ K}$$

A temperatura reduzida da mistura foi obtida da equação,

$$\tilde{T} = \frac{T}{T^*} = \frac{298,15}{9968} = 0,02991$$

A pressão reduzida da mistura foi obtida da equação,

$$\tilde{P} = \frac{P}{P^*} = \frac{0,1013}{452,62} = 2,238 \cdot 10^{-4}$$

O volume reduzido da solução foi obtido utilizando-se a equação de estado de Flory,

$$\frac{\tilde{P}\tilde{V}}{\tilde{T}} = \frac{\tilde{V}^{1/3}}{\tilde{V}^{1/3} - 1} - \frac{1}{\tilde{V}\tilde{T}}$$

$$\frac{2,238 \cdot 10^{-4} \cdot \tilde{V}}{0,02991} = \frac{\tilde{V}^{1/3}}{\tilde{V}^{1/3} - 1} - \frac{1}{\tilde{V} \cdot 0,02991}$$

Resolvendo-se a equação, têm-se três valores como raízes para \tilde{V} ,

$$\tilde{V}_1 = 1,1062 \qquad \tilde{V}_2 = 25,1322 \qquad \tilde{V}_3 = 132,5416$$

Como $\tilde{V}_A = 1.04143$ e $\tilde{V}_B = 1.14282$, espera-se que o valor do volume reduzido da solução esteja entre estes dois valores, então,

$$\tilde{V}_M = 1,1062$$

Para o cálculo da contribuição química foi utilizado à equação 5.2.1.13,

$$V_q^E = \tilde{V}_M \left\{ x_A K_A \Delta v_A^* (\phi_{A_1} - \phi_{A_1}^0) + x_B K_B \Delta v_B^* (\phi_{B_1} - \phi_{B_1}^0) + \frac{x_A K_{AB} \Delta v_{AB}^* \phi_{B_1} (1 - K_A \phi_{A_1})}{\frac{V_B}{V_A} (1 - K_B \phi_{B_1}) + K_{AB} \phi_{B_1}} \right\}$$

$$V_q^E = 1,1062 \cdot \left\{ 0,5498 \cdot 1004 \cdot (-0,2) \cdot (9,0983 \cdot 10^{-4} - 9,6507 \cdot 10^{-4}) + 0,4502 \cdot 68 \right. \\ \left. \cdot (-5,6) \cdot (0,01237 - 0,01303) \right. \\ \left. + \frac{0,5498 \cdot 52 \cdot (-1,7) \cdot 0,01237 \cdot (1 - 1004 \cdot 9,0983 \cdot 10^{-4})}{\frac{73,683}{18,068} \cdot (1 - 68 \cdot 0,01237) + 52 \cdot 0,01237} \right\}$$

+

$$V_q^E = 0,087 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

Para o cálculo da contribuição química foi utilizado à equação 5.2.1.14,

$$V_f^E = (x_A \cdot V_A^* + x_B \cdot V_B^*) \cdot (\tilde{V}_M - \Phi_A \cdot \tilde{V}_A - \Phi_B \cdot \tilde{V}_B)$$

$$V_f^E = (0,5498 \cdot 16,8674 + 0,4502 \cdot 64,4745) \\ \cdot (1,1062 - 0,24213 \cdot 1,07118 - 0,75787 \cdot 1,14282)$$

$$V_f^E = -0,738 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

O volume molar em excesso calculado pelo modelo ERAS para a fração molar de 0,4502 do 1,2-propanodiol foi calculado pela equação 5.2.1.12,

$$V_m^E = V_f^E + V_q^E$$

$$V_m^E = -0,738 + 0,087 = -0,651 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

O valor do volume molar em excesso experimental é igual a,

$$V_m^E = -0,649 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

B.3 Exemplo de cálculo para o modelo ERAS modificado

Para a demonstração do uso do modelo ERAS modificado foi utilizado o sistema água (A) + 1,2-propanodiol (B) + brometo de 1-butil-3-metilimidazólio (C) na fração molar de 0,4501 do 1,2-propanodiol

Para o cálculo da contribuição salina foi utilizada a equação 5.3.4,

$$V_H^E = x_S \left(A_{HA} r_A^3 - \frac{B_{HA} z_A^2}{r_A} + A_{HC} r_C^3 - \frac{B_{HC} z_C^2}{r_C} - \bar{V}_S^\infty \right)$$

$$V_H^E = 0,01 \cdot (4,6 \cdot 1,96^3 - \frac{19,0 \cdot (-1)^2}{1,96} + 0,1592 \cdot 9,7^3 - \frac{4.6722 \cdot 1^2}{9,7} - 168,103)$$

$$V_H^E = 0,016 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

Os valores de A_{HA} e B_{HA} foram retirados da literatura (35) e os valores A_{HC} e B_{HC} foram calculados como parâmetros ajustáveis.

O volume molar em excesso calculado pelo modelo ERAS modificado para a fração molar de 0,4501 do 1,2-propanodiol foi calculado pela equação,

$$V_m^E = V_f^E + V_q^E + V_H^E$$

$$V_m^E = -0,739 + 0,087 + 0,016 = -0,636 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

O valor do volume molar em excesso experimental é igual a,

$$V_m^E = -0,631 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

B.4 Exemplo de cálculo para o modelo PFP

Para a demonstração do uso do modelo PFP foi utilizado o sistema água (A) + 1,2-propanodiol (B) para a fração molar $x_B = 0,4502$ a $T = 298,15$ K e $P = 0,1013$ J·cm⁻³.

Dados dos componentes puros:

$$\alpha_A = 2,57 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$$

$$\alpha_B = 7,14 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$$

$$\beta_A = 4,52 \times 10^{-4} \text{ MPa}^{-1}$$

$$\beta_B = 4,85 \times 10^{-4} \text{ MPa}^{-1}$$

$$S_A = 19,38 \text{ nm}^{-1}$$

$$S_B = 15,05 \text{ nm}^{-1}$$

$$V_{m_A} = 18,068 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$V_{m_B} = 73,683 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

O volume reduzido da água e do 1,2-propanodiol foram determinados utilizando-se a equação 5.4.2,

$$\tilde{V}_A = \left(\frac{1 + (4/3) \cdot 2,57 \cdot 10^{-4} \cdot 298,15}{1 + 2,57 \cdot 10^{-4} \cdot 298,15} \right)^3 = 1,0729$$

$$\tilde{V}_B = \left(\frac{1 + (4/3) \cdot 7,14 \cdot 10^{-4} \cdot 298,15}{1 + 7,14 \cdot 10^{-4} \cdot 298,15} \right)^3 = 1,1860$$

A pressão característica da água e do 1,2-propanodiol foram determinados utilizando-se a equação 5.4.3,

$$P_A^* = \frac{2,57 \cdot 10^{-4} \cdot 298,15 \cdot 1,0729}{4,52 \cdot 10^{-4}} = 195,13 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-3}$$

$$P_B^* = \frac{7,14 \cdot 10^{-4} \cdot 298,15 \cdot 1,1860}{4,85 \cdot 10^{-4}} = 617,38 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-3}$$

O volume característico foi calculado com o volume reduzido calculado pela equação 5.4.4 e o volume molar da água e do 1,2-propanodiol,

$$V_A^* = \frac{18,068}{1,0729} = 16,84 \text{ cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$V_B^* = \frac{73,683}{1,1860} = 62,13 \text{ cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$$

As frações volumétricas foram calculadas pela equação 5.4.5,

$$\phi_A = 1 - \phi_B = \frac{0,5498 \cdot 16,84}{(0,5498 \cdot 16,84 + 0,4502 \cdot 62,13)} = 0,2487$$

$$\phi_B = 1 - \phi_A = 0,7513$$

As frações de energia de contato dos componentes A e B na solução foram calculadas com a equação 5.4.6,

$$\psi_A = 1 - \psi_B = \frac{0,2487 \cdot 195,13}{(0,2487 \cdot 195,13 + 0,7513 \cdot 617,38)} = 0,0947$$

$$\psi_B = 1 - \psi_A = 0,9053$$

O volume reduzido da mistura foi calculado pela equação 5.4.7,

$$\tilde{V} = 0,0947 \cdot 1,0729 + 0,9053 \cdot 1,1860 = 1,1753$$

A fração de superfície do componente B foi calculada pela equação 5.4.8,

$$\theta_B = \frac{0,7513 \cdot 15,05}{0,2487 \cdot 19,38 + 0,7513 \cdot 15,05} = 0,7011$$

O volume em excesso foi calculado pelo modelo PFP com a equação 5.4.1,

$$\begin{aligned} & \frac{V_m^E}{0,5498 \cdot 16,84 + 0,4502 \cdot 62,13} \\ &= \frac{(1,1753^{1/3} - 1) \cdot 1,1753^{2/3} \cdot 0,0947 \cdot 0,7011 \cdot (-426,014)}{((4/3) \cdot 1,1753^{-1/3} - 1) \cdot 195,13} \\ &- \frac{(1,0729 - 1,1860)^2 \cdot \left((14/9) \cdot 1,1753^{-\frac{1}{3}} - 1 \right) \cdot 0,0947 \cdot 0,9053}{((4/3) \cdot 1,1753^{-1/3} - 1) \cdot 1,1753} \\ &+ \frac{(1,0729 - 1,1860) \cdot (195,13 - 617,38) \cdot 0,0947 \cdot 0,9053}{195,13 \cdot 0,9053 + 617,38 \cdot 0,0947} \end{aligned}$$

em que $\chi_{AB} = -426,014 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-3}$ é o valor ajustado aos dados experimentais para o sistema considerado.

$$V_m^E = -0,676 \text{ cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$$

O valor do volume molar em excesso experimental é igual a,

$$V_m^E = -0,649 \text{ cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$$

B.5 Exemplo de cálculo para o modelo PFP modificado

Para a demonstração do uso do modelo PFP modificado foi utilizado o sistema água (A) + 1,2-propanodiol (B) + brometo de 1-butil-3-metilimidazólio (C) na fração molar de 0,4501 do 1,2-propanodiol, utilizado-se o mesmo procedimento do item B.3.

Para a contribuição salina utilizou-se a equação 5.3.4,

$$V_H^E = 0,01 \cdot (4,6 \cdot 1,96^3 - \frac{19,0 \cdot (-1)^2}{1,96} + 0,1592 \cdot 9,7^3 - \frac{4,6722 \cdot 1^2}{9,7} - 168,103)$$
$$V_H^E = 0,016 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

O volume molar em excesso calculado pelo modelo foi dado pela equação abaixo,

$$V_m^E = V_{\text{PFP}}^E + V_H^E$$
$$V_m^E = -0,676 + 0,016 = -0,660 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

O valor do volume molar em excesso experimental é igual a,

$$V_m^E = -0,631 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

Apêndice C Resultados Experimentais

C.1 Resultados para teste do procedimento utilizado

Tabela C-1 – Valores experimentais da densidade e volume molar em excesso para o sistema água + etanol a 298,15 K

x_2	ρ (g·cm ⁻³)	V_m^E (cm ³ ·mol ⁻¹)
0,0046	0,99498	-0,019
0,0097	0,99268	-0,040
0,0193	0,98866	-0,082
0,0377	0,98180	-0,172
0,0524	0,97712	-0,253
0,1049	0,96223	-0,544
0,2003	0,93339	-0,874
0,3008	0,90479	-1,035
0,4052	0,87911	-1,085
0,5004	0,85911	-1,060
0,5994	0,84124	-0,983
0,6999	0,82538	-0,849
0,7942	0,81236	-0,686
0,9022	0,79777	-0,363
0,9502	0,79175	-0,197
0,9817	0,78787	-0,075
0,9917	0,78666	-0,035
0,9936	0,78645	-0,030
0,9947	0,78631	-0,024
0,9956	0,78618	-0,020

Tabela C-2 – Valores de volume molar em excesso para o sistema água + etanol de Tôrres e Marsh a 298,15 K

Tôrres		Marsh	
x_2	V_m^E ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)	x_2	V_m^E ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)
0,0006	-0,002	0,00033	-0,00163
0,0131	-0,049	0,00111	-0,00554
0,0267	-0,115	0,00214	-0,01071
0,0387	-0,177	0,00534	-0,02676
0,0478	-0,226	0,00749	-0,03757
0,0733	-0,367	0,00948	-0,04769
0,1089	-0,564	0,01024	-0,05152
0,1376	-0,687	0,01138	-0,05731
0,1778	-0,828	0,01312	-0,06616
0,2257	-0,947	0,01436	-0,07248
0,2491	-0,981	0,01533	-0,07743
0,2739	-1,015	0,02108	-0,10687
0,2993	-1,050	0,02909	-0,14803
0,3251	-1,067	0,04243	-0,21662
0,3723	-1,092	0,05965	-0,30423
0,3948	-1,099	0,07860	-0,39807
0,4235	-1,109	0,09682	-0,48450
0,4479	-1,108	0,11747	-0,57673
0,4637	-1,104	0,13763	-0,65995
0,4884	-1,089	0,15996	-0,74344
0,5197	-1,068	0,18536	-0,82668
0,5446	-1,048	0,20737	-0,88851
0,5725	-1,016	0,21233	-0,90113
0,6792	-0,892	0,22131	-0,92277
0,7369	-0,790	0,23716	-0,95721
0,7938	-0,669	0,26178	-1,00155
0,8519	-0,528	0,26285	-1,00323
0,9088	-0,347	0,31304	-1,06147
0,9579	-0,168	0,37818	-1,08670
0,9840	-0,064	0,44888	-1,07090
0,9843	-0,064	0,53623	-1,01793
0,9874	-0,052	0,62968	-0,93639
0,9886	-0,047	0,72974	-0,80529
0,9899	-0,042	0,83812	-0,56487
0,9907	-0,040	0,85700	-0,50952
		0,86537	-0,48370
		0,88314	-0,42637
		0,89944	-0,37101
		0,91568	-0,31354
		0,93240	-0,25241

Tôres		Marsh	
x_2	V_m^E ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)	x_2	V_m^E ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)
		0,93532	-0,24157
		0,95066	-0,18410
		0,96824	-0,11772
		0,98250	-0,06420
		0,98872	-0,04113

C.2 Resultados experimentais

Tabela C-3 – Dados da densidade, molalidade e volume molar aparente para o cálculo do coeficiente angular da reta e volume parcial molar à diluição infinita.

	ρ ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	m_s ($\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$)	V_{ϕ_s} ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)	S_V ($\text{cm}^3 \cdot \text{kg}^{1/2} \cdot \text{mol}^{-3/2}$)	\bar{V}_S^∞ ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)
água + [BMIM][Br]	1,00199	0,1014	169,8		
	1,00643	0,1951	169,7		
	1,01008	0,2739	169,6	-1,340	170,3
	1,01422	0,3647	169,5		
	1,01789	0,4474	169,3		
1,2-etanodiol + [BMIM][Br]	1,11328	0,0968	168,4		
	1,11614	0,1845	168,9		
	1,11902	0,2766	169,2	2,976	167,5
	1,12180	0,3683	169,3		
	1,12370	0,4336	169,4		
1,2- propanodiol + [BMIM][Br]	1,03732	0,0956	167,0		
	1,04130	0,1839	167,4		
	1,04519	0,2735	167,7	3,551	165,9
	1,04887	0,3639	168,1		
	1,05275	0,4610	168,3		
1,3- propanodiol + [BMIM][Br]	1,05459	0,0972	166,7		
	1,05844	0,1869	167,2		
	1,06221	0,2782	167,5	3,027	165,9
	1,06565	0,3648	167,7		
	1,06922	0,4573	167,8		
1,2-butanodiol + [BMIM][Br]	1,00373	0,0952	165,6		
	1,00842	0,1895	166,4		
	1,01264	0,2790	167,0	5,376	164,0
	1,01662	0,3660	167,3		
	1,02080	0,4602	167,6		

Tabela C-4 – Valores experimentais da densidade e volume molar em excesso para o sistema água + 1,2-Etanodiol a 298,15 K

$x_{1,2}$ -Etanodiol	ρ (g·cm ⁻³)	V_m^E (cm ³ ·mol ⁻¹)
0,0050	0,99911	-0,006
0,0101	1,00120	-0,013
0,0200	1,00520	-0,027
0,0399	1,01284	-0,057
0,0599	1,02004	-0,088
0,0800	1,02676	-0,119
0,1001	1,03293	-0,148
0,2000	1,05685	-0,257
0,2996	1,07339	-0,331
0,3496	1,07946	-0,346
0,3996	1,08440	-0,349
0,4499	1,08865	-0,346
0,4989	1,09209	-0,334
0,5925	1,09744	-0,298
0,6998	1,10200	-0,237
0,7968	1,10518	-0,170
0,8985	1,10781	-0,090
0,9210	1,10831	-0,071
0,9400	1,10876	-0,057
0,9604	1,10919	-0,039
0,9787	1,10954	-0,023
0,9901	1,10978	-0,014
0,9940	1,10986	-0,010

Tabela C-5 – Valores experimentais da densidade e volume molar em excesso para o sistema água + 1,2-Propanodiol a 298,15 K

$x_{1,2}\text{-Propanodiol}$	ρ ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	V_m^E ($\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$)
0,0050	0,99845	-0,013
0,0100	0,99989	-0,027
0,0200	1,00346	-0,070
0,0401	1,00929	-0,142
0,0600	1,01373	-0,197
0,0800	1,01847	-0,267
0,1001	1,02238	-0,328
0,2001	1,03427	-0,541
0,3001	1,03938	-0,655
0,3499	1,04034	-0,676
0,3998	1,04046	-0,670
0,4502	1,04023	-0,649
0,4999	1,03981	-0,620
0,6001	1,03857	-0,535
0,6999	1,03713	-0,425
0,7993	1,03563	-0,296
0,8989	1,03417	-0,154
0,9203	1,03387	-0,122
0,9400	1,03356	-0,090
0,9600	1,03333	-0,062
0,9797	1,03306	-0,031
0,9906	1,03293	-0,015
0,9956	1,03286	-0,007

Tabela C-6 – Valores experimentais da densidade e volume molar em excesso para o sistema água + 1,3-Propanodiol a 298,15 K

$x_{1,3\text{-Propanodiol}}$	ρ ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	V_m^E ($\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$)
0,0019	0,99756	-0,002
0,0049	0,99840	-0,006
0,0101	0,99987	-0,014
0,0200	1,00250	-0,027
0,0400	1,00748	-0,057
0,0600	1,01200	-0,087
0,0801	1,01604	-0,116
0,1001	1,01968	-0,144
0,2001	1,03388	-0,287
0,3002	1,04236	-0,387
0,3501	1,04507	-0,416
0,4005	1,04705	-0,431
0,4507	1,04844	-0,432
0,5001	1,04935	-0,422
0,6007	1,05028	-0,370
0,7002	1,05053	-0,293
0,8003	1,05049	-0,204
0,9004	1,05043	-0,108
0,9201	1,05039	-0,087
0,9499	1,05033	-0,056
0,9857	1,05022	-0,016
0,9903	1,05021	-0,011
0,9958	1,05018	-0,004

Tabela C-7 – Valores experimentais da densidade e volume molar em excesso para o sistema água + 1,2-Butanodiol a 298,15 K

$x_{1,2\text{-Butanodiol}}$	ρ ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	V_m^E ($\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$)
0,0050	0,99816	-0,020
0,0100	0,99997	-0,054
0,0200	1,00299	-0,113
0,0300	1,00538	-0,163
0,0401	1,00747	-0,211
0,0600	1,01077	-0,295
0,0801	1,01318	-0,368
0,0849	1,01367	-0,384
0,1000	1,01487	-0,429
0,2001	1,01700	-0,608
0,2498	1,01596	-0,635
0,2997	1,01461	-0,643
0,3499	1,01315	-0,637
0,3998	1,01171	-0,621
0,4999	1,00890	-0,562
0,5992	1,00636	-0,478
0,6967	1,00417	-0,381
0,7987	1,00210	-0,263
0,8998	1,00029	-0,135
0,9207	0,99996	-0,108
0,9398	0,99965	-0,083
0,9602	0,99932	-0,055
0,9803	0,99901	-0,028
0,9906	0,99886	-0,014
0,9954	0,99872	-0,002

Tabela C-8 – Valores experimentais da densidade e volume molar em excesso para o sistema água + 1,2-Etanodiol + brometo de 1-butil-3-metilimidazólio a 298,15 K

$x_{1,2}$ -Etanodiol	ρ ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	V_m^E ($\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$)
0,0054	1,02479	-0,008
0,0100	1,02644	-0,016
0,0201	1,02984	-0,032
0,0400	1,03621	-0,064
0,0600	1,04227	-0,098
0,0800	1,04780	-0,129
0,0999	1,05285	-0,158
0,2000	1,07291	-0,270
0,2500	1,08019	-0,305
0,3000	1,08610	-0,327
0,3505	1,09105	-0,338
0,4002	1,09512	-0,341
0,5010	1,10146	-0,323
0,6000	1,10595	-0,283
0,7000	1,10936	-0,226
0,8000	1,11193	-0,156
0,9002	1,11399	-0,078
0,9203	1,11435	-0,062
0,9400	1,11468	-0,045
0,9601	1,11502	-0,029
0,9799	1,11534	-0,012
0,9888	1,11545	-0,003

Tabela C-9 – Valores experimentais da densidade e volume molar em excesso para o sistema água + 1,2-Propanodiol + brometo de 1-butil-3-metilimidazólio a 298,15 K

$x_{1,2\text{-Propanodiol}}$	ρ ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	V_m^E ($\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$)
0,0050	1,02403	-0,007
0,0100	1,02521	-0,025
0,0200	1,02744	-0,059
0,0401	1,03182	-0,133
0,0600	1,03575	-0,205
0,0801	1,03850	-0,259
0,1002	1,04108	-0,314
0,2003	1,04878	-0,520
0,3005	1,05129	-0,628
0,3500	1,05152	-0,655
0,4000	1,05091	-0,650
0,4501	1,05006	-0,631
0,5000	1,04910	-0,603
0,6003	1,04692	-0,520
0,7001	1,04471	-0,411
0,8001	1,04236	-0,269
0,8997	1,04047	-0,132
0,9010	1,04043	-0,129
0,9399	1,03994	-0,087
0,9602	1,03959	-0,057
0,9801	1,03921	-0,026
0,9886	1,03915	-0,018

Tabela C-10 – Valores experimentais da densidade e volume molar em excesso para o sistema água + 1,3-Propanodiol + brometo de 1-butil-3-metilimidazólio a 298,15 K

$x_{1,3\text{-Propanodiol}}$	ρ ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	V_m^E ($\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$)
0,0012	1,02288	0,014
0,0020	1,02290	0,015
0,0071	1,02391	0,006
0,0109	1,02488	-0,002
0,0201	1,02656	-0,016
0,0402	1,03045	-0,055
0,0598	1,03461	-0,107
0,0800	1,03726	-0,133
0,0999	1,03990	-0,165
0,1994	1,05012	-0,317
0,2997	1,05578	-0,415
0,4005	1,05860	-0,461
0,4499	1,05932	-0,467
0,4984	1,05976	-0,467
0,5982	1,06008	-0,440
0,6991	1,05983	-0,387
0,7990	1,05934	-0,316
0,9003	1,05876	-0,235
0,9190	1,05863	-0,218
0,9434	1,05846	-0,195
0,9754	1,05825	-0,165
0,9849	1,05817	-0,153
0,9880	1,05811	-0,149

Tabela C-11 – Valores experimentais da densidade e volume molar em excesso para o sistema água + 1,2-Butanodiol + brometo de 1-butil-3-metilimidazólio a 298,15 K

$x_{1,2\text{-Butanodiol}}$	ρ ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	V_m^E ($\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$)
0,0050	1,02572	-0,044
0,0100	1,02625	-0,064
0,0202	1,02645	-0,088
0,0400	1,02952	-0,192
0,0600	1,02952	-0,235
0,0801	1,02997	-0,288
0,1002	1,03025	-0,340
0,2009	1,02928	-0,527
0,2501	1,02800	-0,585
0,3000	1,02639	-0,623
0,3505	1,02441	-0,634
0,4030	1,02237	-0,632
0,5008	1,01857	-0,587
0,6033	1,01468	-0,490
0,7001	1,01140	-0,372
0,8000	1,00873	-0,256
0,9003	1,00623	-0,116
0,9204	1,00582	-0,091
0,9399	1,00558	-0,080
0,9599	1,00519	-0,054
0,9801	1,00475	-0,024
0,9884	1,00458	-0,010

C.3 Resultados do Modelo ERAS

Tabela C-12 – Valores experimentais e valores calculados pelo modelo ERAS do volume em excesso do sistema água + 1,2-etanodiol a 298,15 K.

$x_{1,2\text{-etanodiol}}$	V_f^E ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)	V_q^E ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)	V_{ERAS}^E ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)	V_{mExp}^E ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)
0,0050	-0,017	0,017	0,001	-0,006
0,0101	-0,032	0,029	-0,004	-0,013
0,0200	-0,061	0,044	-0,017	-0,027
0,0399	-0,110	0,064	-0,046	-0,057
0,0599	-0,153	0,078	-0,075	-0,088
0,0800	-0,191	0,088	-0,103	-0,119
0,1001	-0,225	0,096	-0,129	-0,148
0,2000	-0,353	0,119	-0,233	-0,257
0,2996	-0,431	0,128	-0,303	-0,331
0,3496	-0,456	0,130	-0,326	-0,346
0,3996	-0,471	0,130	-0,341	-0,349
0,4499	-0,477	0,128	-0,348	-0,346
0,4989	-0,474	0,126	-0,348	-0,334
0,5925	-0,446	0,118	-0,328	-0,298
0,6998	-0,379	0,104	-0,275	-0,237
0,7968	-0,286	0,086	-0,200	-0,170
0,8985	-0,158	0,058	-0,100	-0,090
0,9210	-0,126	0,050	-0,076	-0,071
0,9400	-0,097	0,042	-0,055	-0,057
0,9604	-0,065	0,032	-0,033	-0,039
0,9787	-0,036	0,021	-0,014	-0,023
0,9901	-0,017	0,012	-0,005	-0,014
0,9940	-0,010	0,008	-0,002	-0,010

Tabela C-13 – Valores experimentais e valores calculados pelo modelo ERAS do volume em excesso do sistema água + 1,2-propanodiol a 298,15 K.

$x_{1,2\text{-propanodiol}}$	V_f^E ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)	V_q^E ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)	V_{ERAS}^E ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)	V_{mExp}^E ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)
0,0050	-0,022	0,015	-0,007	-0,013
0,0100	-0,044	0,024	-0,019	-0,027
0,0200	-0,083	0,037	-0,046	-0,070
0,0401	-0,155	0,052	-0,102	-0,142
0,0600	-0,218	0,062	-0,156	-0,197
0,0800	-0,276	0,069	-0,207	-0,267
0,1001	-0,329	0,075	-0,255	-0,328
0,2001	-0,538	0,088	-0,450	-0,541
0,3001	-0,668	0,091	-0,577	-0,655
0,3499	-0,708	0,091	-0,617	-0,676
0,3998	-0,731	0,089	-0,642	-0,670
0,4502	-0,739	0,087	-0,652	-0,649
0,4999	-0,733	0,084	-0,649	-0,620
0,6001	-0,680	0,076	-0,604	-0,535
0,6999	-0,577	0,065	-0,511	-0,425
0,7993	-0,427	0,051	-0,376	-0,296
0,8989	-0,235	0,033	-0,202	-0,154
0,9203	-0,189	0,029	-0,160	-0,122
0,9400	-0,144	0,024	-0,121	-0,090
0,9600	-0,098	0,018	-0,080	-0,062
0,9797	-0,050	0,011	-0,039	-0,032
0,9906	-0,024	0,006	-0,017	-0,015
0,9956	-0,011	0,004	-0,007	-0,007

Tabela C-14 – Valores experimentais e valores calculados pelo modelo ERAS do volume em excesso do sistema água + 1,3-propanodiol a 298,15 K.

$x_{1,3\text{-propanodiol}}$	V_f^E ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)	V_q^E ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)	V_{ERAS}^E ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)	V_{mExp}^E ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)
0,0019	-0,009	0,007	-0,002	-0,002
0,0049	-0,021	0,016	-0,006	-0,006
0,0101	-0,043	0,028	-0,014	-0,014
0,0200	-0,079	0,047	-0,032	-0,028
0,0400	-0,143	0,072	-0,071	-0,057
0,0600	-0,197	0,089	-0,107	-0,087
0,0801	-0,244	0,102	-0,142	-0,116
0,1001	-0,287	0,113	-0,174	-0,144
0,2001	-0,445	0,144	-0,301	-0,287
0,3002	-0,535	0,157	-0,379	-0,387
0,3501	-0,560	0,159	-0,401	-0,416
0,4005	-0,573	0,160	-0,413	-0,431
0,4507	-0,574	0,159	-0,415	-0,432
0,5001	-0,564	0,156	-0,409	-0,422
0,6007	-0,516	0,145	-0,371	-0,370
0,7002	-0,432	0,127	-0,305	-0,293
0,8003	-0,316	0,101	-0,215	-0,204
0,9004	-0,171	0,064	-0,107	-0,108
0,9201	-0,139	0,054	-0,084	-0,087
0,9499	-0,089	0,038	-0,051	-0,056
0,9857	-0,026	0,014	-0,012	-0,016
0,9903	-0,018	0,010	-0,008	-0,011
0,9958	-0,008	0,004	-0,003	-0,004

Tabela C-15 – Valores experimentais e valores calculados pelo modelo ERAS do volume em excesso do sistema água + 1,2-butanodiol a 298,15 K.

$x_{1,2\text{-butanodiol}}$	V_f^E ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)	V_q^E ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)	V_{ERAS}^E ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)	V_{mExp}^E ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)
0,0050	-0,019	0,017	-0,001	-0,020
0,0100	-0,037	0,030	-0,008	-0,054
0,0200	-0,075	0,048	-0,028	-0,113
0,0300	-0,113	0,061	-0,053	-0,163
0,0401	-0,151	0,071	-0,080	-0,211
0,0600	-0,223	0,087	-0,136	-0,295
0,0801	-0,292	0,098	-0,194	-0,368
0,0849	-0,308	0,101	-0,207	-0,384
0,1000	-0,356	0,107	-0,248	-0,429
0,2001	-0,614	0,134	-0,479	-0,609
0,2498	-0,704	0,141	-0,563	-0,635
0,2997	-0,772	0,145	-0,627	-0,643
0,3499	-0,818	0,147	-0,671	-0,637
0,3998	-0,845	0,147	-0,697	-0,621
0,4999	-0,843	0,143	-0,700	-0,562
0,5992	-0,777	0,134	-0,643	-0,478
0,6967	-0,657	0,119	-0,537	-0,381
0,7987	-0,480	0,097	-0,383	-0,263
0,8998	-0,259	0,065	-0,194	-0,135
0,9207	-0,208	0,056	-0,152	-0,108
0,9398	-0,160	0,047	-0,113	-0,083
0,9602	-0,107	0,036	-0,071	-0,055
0,9803	-0,054	0,022	-0,032	-0,028
0,9906	-0,026	0,012	-0,014	-0,014
0,9954	-0,013	0,007	-0,006	-0,002

Tabela C-16 – Valores experimentais e valores calculados pelo modelo ERAS modificado do volume em excesso do sistema água + 1,2-etanodiol + [BMIM][Br] a 298,15 K.

$x_{1,2\text{-etanodiol}}$	V_f^E ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)	V_q^E ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)	V_H^E ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)	V_{ERAS}^E ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)	V_{mExp}^E ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)
0,0054	-0,018	0,018	0,004	0,005	-0,008
0,0100	-0,032	0,029	0,004	0,001	-0,016
0,0201	-0,061	0,044	0,004	-0,012	-0,032
0,0400	-0,111	0,064	0,004	-0,042	-0,064
0,0600	-0,153	0,078	0,004	-0,071	-0,098
0,0800	-0,191	0,088	0,004	-0,098	-0,129
0,0999	-0,224	0,096	0,004	-0,124	-0,158
0,2000	-0,353	0,119	0,004	-0,229	-0,270
0,2500	-0,397	0,125	0,004	-0,268	-0,305
0,3000	-0,432	0,128	0,004	-0,299	-0,327
0,3505	-0,456	0,130	0,004	-0,322	-0,338
0,4002	-0,471	0,130	0,004	-0,337	-0,341
0,5010	-0,474	0,126	0,004	-0,343	-0,323
0,6000	-0,443	0,117	0,004	-0,321	-0,283
0,7000	-0,378	0,104	0,004	-0,270	-0,226
0,8000	-0,283	0,085	0,004	-0,193	-0,156
0,9002	-0,156	0,058	0,004	-0,094	-0,078
0,9203	-0,127	0,050	0,004	-0,072	-0,062
0,9400	-0,097	0,042	0,004	-0,051	-0,045
0,9601	-0,066	0,033	0,004	-0,029	-0,029
0,9799	-0,034	0,021	0,004	-0,009	-0,012
0,9888	-0,019	0,013	0,004	-0,001	-0,003

Tabela C-17 – Valores experimentais e valores calculados pelo modelo ERAS modificado do volume em excesso do sistema água + 1,2-propanodiol + [BMIM][Br] a 298,15 K.

$x_{1,2\text{-propanodiol}}$	V_f^E ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)	V_q^E ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)	V_H^E ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)	V_{ERAS}^E ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)	V_{mExp}^E ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)
0,0050	-0,022	0,015	0,016	0,009	-0,007
0,0100	-0,044	0,024	0,016	-0,003	-0,025
0,0200	-0,083	0,037	0,016	-0,030	-0,059
0,0401	-0,155	0,052	0,016	-0,086	-0,133
0,0600	-0,218	0,062	0,016	-0,140	-0,205
0,0801	-0,276	0,069	0,016	-0,191	-0,259
0,1002	-0,330	0,075	0,016	-0,239	-0,314
0,2003	-0,538	0,088	0,016	-0,434	-0,520
0,3005	-0,669	0,091	0,016	-0,561	-0,628
0,3500	-0,708	0,091	0,016	-0,601	-0,655
0,4000	-0,731	0,089	0,016	-0,625	-0,650
0,4501	-0,739	0,087	0,016	-0,636	-0,631
0,5000	-0,733	0,084	0,016	-0,633	-0,603
0,6003	-0,680	0,076	0,016	-0,588	-0,520
0,7001	-0,576	0,065	0,016	-0,495	-0,411
0,8001	-0,426	0,051	0,016	-0,358	-0,269
0,8997	-0,234	0,033	0,016	-0,184	-0,132
0,9010	-0,231	0,033	0,016	-0,182	-0,129
0,9399	-0,145	0,024	0,016	-0,104	-0,087
0,9602	-0,097	0,018	0,016	-0,063	-0,057
0,9801	-0,049	0,011	0,016	-0,022	-0,026
0,9886	-0,028	0,007	0,016	-0,005	-0,018

Tabela C-18 – Valores experimentais e valores calculados pelo modelo ERAS modificado do volume em excesso do sistema água + 1,3-propanodiol + [BMIM][Br] a 298,15 K.

$x_{1,3\text{-propanodiol}}$	V_f^E ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)	V_q^E ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)	V_H^E ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)	V_{ERAS}^E ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)	V_{mExp}^E ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)
0,0012	-0,005	0,004	-0,061	-0,062	0,014
0,0020	-0,009	0,007	-0,061	-0,063	0,015
0,0071	-0,031	0,021	-0,061	-0,070	0,006
0,0109	-0,046	0,030	-0,061	-0,077	-0,002
0,0201	-0,079	0,047	-0,061	-0,094	-0,016
0,0402	-0,143	0,072	-0,061	-0,132	-0,055
0,0598	-0,196	0,089	-0,061	-0,168	-0,107
0,0800	-0,244	0,102	-0,061	-0,203	-0,133
0,0999	-0,286	0,113	-0,061	-0,235	-0,165
0,1994	-0,444	0,143	-0,061	-0,361	-0,317
0,2997	-0,535	0,157	-0,061	-0,439	-0,415
0,4005	-0,573	0,160	-0,061	-0,474	-0,461
0,4499	-0,574	0,159	-0,061	-0,476	-0,467
0,4984	-0,565	0,156	-0,061	-0,470	-0,467
0,5982	-0,517	0,145	-0,061	-0,433	-0,440
0,6991	-0,433	0,127	-0,061	-0,367	-0,387
0,7990	-0,317	0,101	-0,061	-0,277	-0,316
0,9003	-0,171	0,064	-0,061	-0,168	-0,235
0,9190	-0,141	0,055	-0,061	-0,147	-0,218
0,9434	-0,100	0,042	-0,061	-0,119	-0,195
0,9754	-0,044	0,022	-0,061	-0,084	-0,165
0,9849	-0,027	0,014	-0,061	-0,074	-0,153
0,9880	-0,022	0,012	-0,061	-0,071	-0,149

Tabela C-19 – Valores experimentais e valores calculados pelo modelo ERAS modificado do volume em excesso do sistema água + 1,2-butanodiol + [BMIM][Br] a 298,15 K.

$x_{1,2\text{-butanodiol}}$	V_f^E ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)	V_q^E ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)	V_H^E ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)	V_{ERAS}^E ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)	V_{mExp}^E ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)
0,0050	-0,019	0,017	0,016	0,015	-0,044
0,0100	-0,037	0,030	0,016	0,008	-0,064
0,0202	-0,076	0,048	0,016	-0,012	-0,088
0,0400	-0,151	0,071	0,016	-0,064	-0,192
0,0600	-0,223	0,087	0,016	-0,120	-0,235
0,0801	-0,292	0,098	0,016	-0,178	-0,288
0,1002	-0,356	0,108	0,016	-0,233	-0,340
0,2009	-0,615	0,134	0,016	-0,465	-0,527
0,2501	-0,704	0,141	0,016	-0,548	-0,585
0,3000	-0,772	0,145	0,016	-0,611	-0,623
0,3505	-0,819	0,147	0,016	-0,656	-0,634
0,4030	-0,846	0,147	0,016	-0,683	-0,632
0,5008	-0,843	0,143	0,016	-0,683	-0,587
0,6033	-0,773	0,133	0,016	-0,623	-0,490
0,7001	-0,652	0,119	0,016	-0,517	-0,372
0,8000	-0,477	0,097	0,016	-0,364	-0,256
0,9003	-0,258	0,065	0,016	-0,177	-0,116
0,9204	-0,209	0,057	0,016	-0,136	-0,091
0,9399	-0,160	0,047	0,016	-0,097	-0,080
0,9599	-0,108	0,036	0,016	-0,056	-0,054
0,9801	-0,054	0,022	0,016	-0,016	-0,024
0,9884	-0,032	0,015	0,016	-0,001	-0,010

C.4 Resultados do Modelo PFP

Tabela C-20 – Valores experimentais e valores calculados pelo modelo PFP do volume em excesso do sistema água + 1,2-etanodiol a 298,15 K.

$x_{1,2\text{-etanodiol}}$	Inter. ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)	Vol. Livre ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)	P^* ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)	PFP ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)	V_{mExp}^E ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)
0,0050	-0,030	-0,010	0,050	0,010	-0,006
0,0100	-0,061	-0,019	0,096	0,016	-0,013
0,0200	-0,124	-0,032	0,175	0,019	-0,027
0,0399	-0,246	-0,049	0,300	0,005	-0,057
0,0599	-0,357	-0,059	0,392	-0,024	-0,088
0,0800	-0,456	-0,064	0,460	-0,060	-0,119
0,1001	-0,542	-0,066	0,512	-0,097	-0,148
0,2000	-0,810	-0,063	0,625	-0,249	-0,257
0,2996	-0,904	-0,054	0,624	-0,334	-0,331
0,3496	-0,910	-0,049	0,604	-0,355	-0,346
0,3996	-0,896	-0,045	0,576	-0,365	-0,349
0,4499	-0,867	-0,040	0,542	-0,365	-0,346
0,4989	-0,825	-0,036	0,504	-0,357	-0,334
0,5925	-0,719	-0,029	0,423	-0,324	-0,298
0,6998	-0,562	-0,020	0,320	-0,263	-0,237
0,7968	-0,397	-0,014	0,220	-0,190	-0,170
0,8985	-0,206	-0,007	0,112	-0,101	-0,090
0,9210	-0,161	-0,005	0,087	-0,079	-0,071
0,9400	-0,123	-0,004	0,066	-0,061	-0,057
0,9604	-0,082	-0,003	0,044	-0,041	-0,039
0,9788	-0,044	-0,001	0,024	-0,022	-0,023
0,9901	-0,021	-0,001	0,011	-0,010	-0,014
0,9940	-0,013	0,000	0,007	-0,006	-0,010

Tabela C-21 – Valores experimentais e valores calculados pelo modelo PFP do volume em excesso do sistema água + 1,2-propanodiol a 298,15 K.

$x_{1,2\text{-propanodiol}}$	Inter. ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)	Vol. Livre ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)	P^* ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)	PFP ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)	V_{mExp}^E ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)
0,0050	-0,045	-0,018	0,072	0,009	-0,013
0,0100	-0,093	-0,033	0,136	0,010	-0,027
0,0200	-0,191	-0,056	0,246	-0,001	-0,057
0,0400	-0,385	-0,083	0,409	-0,058	-0,124
0,0600	-0,560	-0,096	0,523	-0,133	-0,197
0,0800	-0,711	-0,102	0,604	-0,209	-0,267
0,1000	-0,840	-0,104	0,662	-0,282	-0,335
0,1999	-1,225	-0,097	0,776	-0,546	-0,573
0,3000	-1,342	-0,083	0,760	-0,665	-0,665
0,3499	-1,341	-0,076	0,731	-0,686	-0,676
0,3998	-1,313	-0,069	0,693	-0,689	-0,670
0,4502	-1,262	-0,063	0,648	-0,676	-0,649
0,4999	-1,195	-0,056	0,600	-0,651	-0,620
0,6001	-1,018	-0,044	0,493	-0,569	-0,535
0,6999	-0,802	-0,032	0,377	-0,457	-0,425
0,7993	-0,557	-0,021	0,256	-0,322	-0,296
0,8989	-0,289	-0,011	0,130	-0,169	-0,154
0,9203	-0,229	-0,008	0,103	-0,135	-0,122
0,9400	-0,173	-0,006	0,078	-0,102	-0,090
0,9600	-0,116	-0,004	0,052	-0,068	-0,062
0,9797	-0,059	-0,002	0,026	-0,035	-0,031
0,9906	-0,028	-0,001	0,012	-0,016	-0,015
0,9956	-0,013	0,000	0,006	-0,008	-0,007

Tabela C-22 – Valores experimentais e valores calculados pelo modelo PFP do volume em excesso do sistema água + 1,3-propanodiol a 298,15 K.

$x_{1,3\text{-propanodiol}}$	Inter. ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)	Vol. Livre ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)	P^* ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)	PFP ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)	V_{mExp}^E ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)
0,0019	-0,013	-0,004	0,020	0,003	-0,002
0,0049	-0,034	-0,010	0,050	0,006	-0,006
0,0101	-0,071	-0,018	0,097	0,007	-0,014
0,0200	-0,142	-0,031	0,175	0,001	-0,028
0,0400	-0,278	-0,047	0,293	-0,032	-0,057
0,0600	-0,397	-0,054	0,376	-0,076	-0,087
0,0801	-0,500	-0,058	0,436	-0,122	-0,116
0,1001	-0,585	-0,060	0,479	-0,167	-0,144
0,2000	-0,839	-0,057	0,565	-0,330	-0,287
0,3002	-0,913	-0,049	0,556	-0,406	-0,387
0,3502	-0,910	-0,045	0,535	-0,421	-0,416
0,4004	-0,890	-0,041	0,507	-0,423	-0,431
0,4507	-0,854	-0,037	0,475	-0,416	-0,432
0,5001	-0,808	-0,034	0,440	-0,401	-0,422
0,6007	-0,687	-0,026	0,362	-0,352	-0,370
0,7002	-0,541	-0,019	0,277	-0,283	-0,293
0,8003	-0,374	-0,013	0,187	-0,199	-0,201
0,9004	-0,192	-0,006	0,095	-0,104	-0,108
0,9201	-0,155	-0,005	0,076	-0,084	-0,087
0,9499	-0,098	-0,003	0,048	-0,053	-0,056
0,9857	-0,028	-0,001	0,014	-0,015	-0,016
0,9903	-0,019	-0,001	0,009	-0,010	-0,011
0,9958	-0,008	0,000	0,004	-0,004	-0,004

Tabela C-23 – Valores experimentais e valores calculados pelo modelo PFP do volume em excesso do sistema água + 1,2-butanodiol a 298,15 K.

$x_{1,2\text{-butanodiol}}$	Inter. ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)	Vol. Livre ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)	P^* ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)	PFP ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)	V_{mExp}^E ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)
0,0050	-0,049	-0,024	0,086	0,013	-0,020
0,0100	-0,103	-0,043	0,161	0,016	-0,054
0,0200	-0,213	-0,070	0,287	0,004	-0,113
0,0300	-0,322	-0,088	0,387	-0,023	-0,163
0,0401	-0,427	-0,101	0,468	-0,060	-0,211
0,0600	-0,617	-0,115	0,589	-0,142	-0,295
0,0801	-0,778	-0,121	0,673	-0,226	-0,368
0,0850	-0,814	-0,122	0,689	-0,246	-0,384
0,1000	-0,912	-0,123	0,731	-0,304	-0,429
0,2001	-1,298	-0,113	0,836	-0,575	-0,608
0,2498	-1,373	-0,105	0,831	-0,646	-0,635
0,2997	-1,400	-0,096	0,809	-0,688	-0,643
0,3499	-1,391	-0,088	0,774	-0,705	-0,637
0,3998	-1,355	-0,081	0,732	-0,704	-0,621
0,4999	-1,224	-0,066	0,631	-0,659	-0,562
0,5992	-1,038	-0,052	0,517	-0,573	-0,478
0,6967	-0,820	-0,039	0,398	-0,460	-0,381
0,7987	-0,563	-0,025	0,268	-0,321	-0,263
0,8998	-0,288	-0,013	0,135	-0,166	-0,135
0,9208	-0,229	-0,010	0,107	-0,132	-0,108
0,9398	-0,175	-0,007	0,081	-0,101	-0,083
0,9602	-0,116	-0,005	0,054	-0,067	-0,055
0,9804	-0,058	-0,002	0,027	-0,033	-0,028
0,9906	-0,028	-0,001	0,013	-0,016	-0,014
0,9954	-0,014	-0,001	0,006	-0,008	-0,002

Tabela C-24 – Valores experimentais e valores calculados pelo modelo PFP modificado do volume em excesso do sistema água + 1,2-etanodiol + [BMIM][Br] a 298,15 K.

$x_{1,2\text{-etanodiol}}$	Inter. ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)	Vol. Livre ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)	P^* ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)	PFP+Hepler ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)	V_{mExp}^E ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)
0,0054	-0,033	-0,011	0,054	0,014	-0,008
0,0100	-0,061	-0,019	0,095	0,020	-0,016
0,0201	-0,124	-0,032	0,176	0,023	-0,032
0,0400	-0,246	-0,049	0,300	0,009	-0,064
0,0600	-0,357	-0,059	0,392	-0,020	-0,098
0,0800	-0,456	-0,064	0,460	-0,055	-0,129
0,0999	-0,541	-0,066	0,511	-0,092	-0,158
0,2000	-0,810	-0,063	0,625	-0,244	-0,270
0,2500	-0,873	-0,059	0,633	-0,295	-0,305
0,3000	-0,903	-0,054	0,624	-0,329	-0,327
0,3505	-0,909	-0,049	0,604	-0,350	-0,338
0,4002	-0,895	-0,045	0,576	-0,360	-0,341
0,5010	-0,823	-0,036	0,502	-0,352	-0,323
0,6000	-0,708	-0,028	0,416	-0,316	-0,283
0,7000	-0,561	-0,020	0,319	-0,258	-0,226
0,8000	-0,391	-0,013	0,217	-0,183	-0,156
0,9002	-0,202	-0,007	0,110	-0,095	-0,078
0,9203	-0,163	-0,005	0,088	-0,076	-0,062
0,9400	-0,123	-0,004	0,066	-0,057	-0,045
0,9601	-0,082	-0,003	0,044	-0,037	-0,029
0,9799	-0,042	-0,001	0,022	-0,017	-0,012
0,9888	-0,023	-0,001	0,012	-0,008	-0,003

Tabela C-25 – Valores experimentais e valores calculados pelo modelo PFP modificado do volume em excesso do sistema água + 1,2-propanodiol + [BMIM][Br] a 298,15 K.

$x_{1,2\text{-propanodiol}}$	Inter. ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)	Vol. Livre ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)	P^* ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)	PFP+Hepler ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)	V_{mExp}^E ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)
0,0050	-0,045	-0,018	0,072	0,025	-0,007
0,0100	-0,093	-0,033	0,136	0,026	-0,025
0,0200	-0,191	-0,056	0,246	0,015	-0,059
0,0401	-0,386	-0,083	0,410	-0,043	-0,133
0,0600	-0,560	-0,096	0,523	-0,117	-0,205
0,0801	-0,712	-0,102	0,604	-0,194	-0,259
0,1002	-0,841	-0,104	0,663	-0,267	-0,314
0,2003	-1,226	-0,097	0,776	-0,531	-0,520
0,3005	-1,342	-0,083	0,760	-0,649	-0,628
0,3500	-1,341	-0,076	0,731	-0,670	-0,655
0,4000	-1,312	-0,069	0,693	-0,673	-0,650
0,4501	-1,262	-0,063	0,649	-0,660	-0,631
0,5000	-1,194	-0,056	0,600	-0,635	-0,603
0,6003	-1,018	-0,044	0,493	-0,553	-0,520
0,7001	-0,801	-0,032	0,377	-0,441	-0,411
0,8001	-0,555	-0,021	0,255	-0,305	-0,269
0,8997	-0,287	-0,011	0,129	-0,152	-0,132
0,9010	-0,283	-0,010	0,128	-0,150	-0,129
0,9399	-0,174	-0,006	0,078	-0,086	-0,087
0,9602	-0,116	-0,004	0,052	-0,052	-0,057
0,9801	-0,058	-0,002	0,026	-0,018	-0,026
0,9886	-0,033	-0,001	0,015	-0,004	-0,018

Tabela C-26 – Valores experimentais e valores calculados pelo modelo PFP modificado do volume em excesso do sistema água + 1,3-propanodiol + [BMIM][Br] a 298,15 K.

$x_{1,3\text{-propanodiol}}$	Inter. ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)	Vol. Livre ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)	P^* ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)	PFP+Hepler ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)	V_{mExp}^E ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)
0,0012	-0,008	-0,003	0,013	-0,059	0,014
0,0020	-0,014	-0,004	0,021	-0,058	0,015
0,0071	-0,050	-0,014	0,071	-0,054	0,006
0,0109	-0,077	-0,020	0,104	-0,054	-0,002
0,0201	-0,143	-0,031	0,176	-0,060	-0,016
0,0402	-0,280	-0,047	0,294	-0,093	-0,055
0,0598	-0,397	-0,054	0,375	-0,137	-0,107
0,0800	-0,500	-0,058	0,435	-0,184	-0,133
0,0999	-0,586	-0,060	0,478	-0,228	-0,165
0,1994	-0,839	-0,057	0,565	-0,392	-0,317
0,2997	-0,914	-0,049	0,556	-0,468	-0,415
0,4005	-0,891	-0,041	0,507	-0,486	-0,461
0,4499	-0,856	-0,037	0,476	-0,479	-0,467
0,4984	-0,811	-0,034	0,441	-0,464	-0,467
0,5982	-0,691	-0,026	0,364	-0,415	-0,440
0,6991	-0,543	-0,020	0,278	-0,346	-0,387
0,7990	-0,377	-0,013	0,189	-0,262	-0,316
0,9003	-0,193	-0,006	0,095	-0,165	-0,235
0,9190	-0,157	-0,005	0,077	-0,146	-0,218
0,9434	-0,111	-0,004	0,054	-0,121	-0,195
0,9754	-0,048	-0,002	0,024	-0,087	-0,165
0,9849	-0,030	-0,001	0,014	-0,077	-0,153
0,9880	-0,024	-0,001	0,011	-0,074	-0,149

Tabela C-27 – Valores experimentais e valores calculados pelo modelo PFP modificado do volume em excesso do sistema água + 1,2-butanodiol + [BMIM][Br] a 298,15 K.

$x_{1,2\text{-butanodiol}}$	Inter. ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)	Vol. Livre ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)	P^* ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)	PFP+Hepler ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)	V_{mExp}^E ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)
0,0050	-0,049	-0,024	0,086	0,029	-0,044
0,0100	-0,102	-0,043	0,161	0,032	-0,064
0,0202	-0,214	-0,071	0,289	0,020	-0,088
0,0400	-0,426	-0,101	0,468	-0,043	-0,192
0,0600	-0,616	-0,115	0,589	-0,126	-0,235
0,0801	-0,778	-0,121	0,673	-0,210	-0,288
0,1002	-0,913	-0,123	0,732	-0,288	-0,340
0,2009	-1,299	-0,113	0,836	-0,559	-0,527
0,2501	-1,372	-0,105	0,831	-0,630	-0,585
0,3000	-1,399	-0,096	0,808	-0,671	-0,623
0,3505	-1,390	-0,088	0,774	-0,688	-0,634
0,4030	-1,351	-0,080	0,729	-0,686	-0,632
0,5008	-1,221	-0,066	0,630	-0,641	-0,587
0,6033	-1,029	-0,051	0,512	-0,552	-0,490
0,7001	-0,811	-0,038	0,394	-0,439	-0,372
0,8000	-0,559	-0,025	0,266	-0,303	-0,256
0,9003	-0,287	-0,012	0,134	-0,149	-0,116
0,9204	-0,230	-0,010	0,107	-0,117	-0,091
0,9399	-0,174	-0,007	0,081	-0,085	-0,080
0,9599	-0,117	-0,005	0,054	-0,052	-0,054
0,9801	-0,058	-0,002	0,027	-0,018	-0,024
0,9884	-0,034	-0,001	0,016	-0,004	-0,010