



**Helga Valdete
Tavares Correia**

Caracterização de líquidos iónicos fluorados



**Helga Valdete
Tavares Correia**

Caracterização de líquidos iónicos fluorados

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química, realizada sob a orientação científica da Dr.^a Mara Guadalupe Freire Martins, Investigadora Coordenadora do Departamento de Química, CICECO, da Universidade de Aveiro e coorientação da Dr.^a Ana Belén Pereiro Estévez, Investigadora Auxiliar do Instituto de Tecnologia Química e Biológica António Xavier, Universidade Nova de Lisboa.

Dedico este trabalho aos meus pais e aos meus irmãos.

O júri

Presidente

Professora Doutora Maria Inês Purcell de Portugal Branco
Professora Auxiliar do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

Doutora Mara Guadalupe Freire Martins
Investigadora Coordenadora do Departamento de Química, CICECO, da Universidade de Aveiro

Doutor João Miguel Mendes de Araújo
Investigador Auxiliar do Instituto de Tecnologia Química e Biológica António Xavier, Universidade Nova de Lisboa

Agradecimentos

Gostaria de agradecer às minhas orientadoras, Doutora Mara Freire e Doutora Ana B. Pereiro, por me terem concedido a oportunidade de realizar este trabalho, pelo apoio e pelos conhecimentos transmitidos. Ao professor João Coutinho, obrigada por toda a ajuda indispensável, e pelos conhecimentos transmitidos.

À Rita Teles, um muito obrigado, pelo apoio incansável, pela contribuição essencial neste trabalho, por estar sempre disponível e principalmente pela paciência que teve comigo, pelos conselhos tanto a nível académico como a nível pessoal. Ao Ricardo pela disponibilidade, pelos conhecimentos transmitidos e pela colaboração neste trabalho.

Aos meus pais, um agradecimento especial, pelo apoio incondicional e único e por acreditarem em mim e não me terem deixado desistir do meu objetivo. Aos meus irmãos um obrigado pela força e pelo carinho.

Ao meu namorado, Vanino Lima, que esteve sempre ao meu lado, pela motivação e pelo amor demonstrado.

Aos meus colegas Manuel Pereira, Arany Rocha, Nair Costa, Cristiano Júnior e a todos os meus amigos pelo companheirismo, amizade e pelos momentos vividos durante este percurso académico.

Palavras-chave

Líquidos iônicos fluorados, equilíbrio sólido-líquido, diagrama de fases, comportamento eutético, transição sólido-sólido, COSMO-RS, calorimetria diferencial de varrimento.

Resumo

Os líquidos iônicos fluorados são uma família específica de líquidos iônicos, cuja introdução de átomos de flúor na cadeia alquílica confere propriedades específicas e interessantes, tais como, baixas tensões superficiais, elevada fluidez, elevada densidade, elevada compressibilidade, elevada solubilidade de gases e serem quimicamente inertes.

Os líquidos iônicos fluorados apresentam no entanto poucas aplicações a nível industrial devido às suas elevadas temperaturas de fusão. De forma a reduzir as temperaturas de fusão destes compostos, neste trabalho, foram estudadas misturas binárias dos mesmos. Foram estudadas quatro misturas binárias de líquidos iônicos fluorados, nomeadamente $[\text{C}_4\text{C}_1\text{pyr}][\text{N}(\text{C}_2\text{F}_9\text{SO}_2)_2] + [\text{C}_4\text{C}_1\text{pyr}][\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3]$, $[\text{C}_2\text{C}_1\text{pyr}][\text{N}(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)_2] + [\text{C}_2\text{C}_1\text{pyr}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$, $[\text{C}_4\text{C}_1\text{pyr}][\text{N}(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)_2] + [\text{C}_2\text{C}_1\text{pyr}][\text{N}(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)_2]$ e $[\text{C}_4\text{C}_1\text{pyr}][\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3] + [\text{N}_{1112}(\text{OH})][\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3]$, onde se determinou o equilíbrio sólido-líquido destas misturas. Para a determinação das temperaturas de fusão e das transições sólido-sólido dos líquidos iônicos puros e das respetivas misturas, foi utilizada a técnica de calorimetria diferencial de varrimento (DSC).

Os dados experimentais obtidos foram avaliados através da construção de diagramas temperatura-composição ($T-x$), correspondentes ao equilíbrio sólido-líquido, onde se verificou que duas das misturas estudadas apresentaram o comportamento esperado com a formação de um eutético enquanto as restantes misturas apresentaram um comportamento não-ideal. Para uma melhor interpretação dos resultados experimentais, as duas misturas que apresentaram um comportamento eutético foram analisadas através do modelo COSMO-RS (*Conductor like Screening Model for Real Solvents*) e a partir da equação da idealidade. A partir do modelo COSMO-RS e da equação da idealidade foi possível prever o desvio à idealidade em relação aos dados experimentais. Para a mistura $[\text{C}_4\text{C}_1\text{pyr}][\text{N}(\text{C}_2\text{F}_9\text{SO}_2)_2] + [\text{C}_4\text{C}_1\text{pyr}][\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3]$ foram determinadas também as propriedades termofísicas (densidade e viscosidade dinâmica). As misturas $[\text{C}_4\text{C}_1\text{pyr}][\text{N}(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)_2] + [\text{C}_2\text{C}_1\text{pyr}][\text{N}(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)_2]$ e $[\text{C}_4\text{C}_1\text{pyr}][\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3] + [\text{N}_{1112}(\text{OH})][\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3]$ foram as que apresentaram um comportamento não-ideal. De forma a interpretar melhor a sua estrutura cristalina, várias amostras com diferentes composições foram posteriormente avaliadas por difração de raios-X e microscopia ótica.

Em suma, os resultados obtidos indicam que duas das misturas estudadas, $[\text{C}_4\text{C}_1\text{pyr}][\text{N}(\text{C}_2\text{F}_9\text{SO}_2)_2] + [\text{C}_4\text{C}_1\text{pyr}][\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3]$ e $[\text{C}_2\text{C}_1\text{pyr}][\text{N}(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)_2] + [\text{C}_2\text{C}_1\text{pyr}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$, em que se manteve o mesmo catião e variando o anião, correspondem a uma mistura ideal. Os resultados obtidos para as restantes misturas, $[\text{C}_4\text{C}_1\text{pyr}][\text{N}(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)_2] + [\text{C}_2\text{C}_1\text{pyr}][\text{N}(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)_2]$ e $[\text{C}_4\text{C}_1\text{pyr}][\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3] + [\text{N}_{1112}(\text{OH})][\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3]$, em que se manteve o mesmo anião e variando o catião correspondem a uma mistura não-ideal.

Keywords

Fluorinated ionic liquids, solid–liquid equilibrium, phase diagram, eutectic behaviour, solid–solid transitions, COSMO-RS, differential scanning calorimetry.

Abstract

Fluorinated ionic liquids are a specific family of ionic liquids with fluorine atoms on the alkyl chains. These ionic liquids display specific and interesting properties, such as low surface tensions, high fluidity, high density, high compressibility, high solubility of gases and are chemically inert.

The fluorinated ionic liquids studied in this work have however few industrial applications due to their high melting temperatures. In order to reduce their melting temperatures and to expand their applicability, binary mixtures of these ionic liquids were studied. In this work, four binary mixtures of fluorinated ionic liquids were studied, namely $[\text{C}_4\text{C}_1\text{pyr}][\text{N}(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)_2] + [\text{C}_4\text{C}_1\text{pyr}][\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3]$, $[\text{C}_2\text{C}_1\text{pyr}][\text{N}(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)_2] + [\text{C}_2\text{C}_1\text{pyr}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$, $[\text{C}_4\text{C}_1\text{pyr}][\text{N}(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)_2] + [\text{C}_2\text{C}_1\text{pyr}][\text{N}(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)_2]$ and $[\text{C}_4\text{C}_1\text{pyr}][\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3] + [\text{N}_{1112}(\text{OH})][\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3]$. The solid-liquid equilibrium of these mixtures and solid-solid transitions were investigated by determination of the corresponding melting temperatures by differential scanning calorimetry (DSC).

The experimental data obtained were evaluated by the respective temperature-composition (T - x) solid-liquid phase diagrams. It was found that two of the mixtures studied form an eutectic, while the remaining display a non-ideal behaviour. In order to better understand the experimental results, the two mixtures that showed an eutectic behaviour were analysed through COSMO-RS (*Conductor like Screening Model for Real Solvents*) and by the ideality equation. From the model COSMO-RS and ideality equation it was possible to predict the deviation from ideality compared to the experimental data. For the binary mixture $[\text{C}_4\text{C}_1\text{pyr}][\text{N}(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)_2] + [\text{C}_4\text{C}_1\text{pyr}][\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3]$, the thermophysical properties (density and dynamic viscosity) were also determined. The results obtained reveal that $[\text{C}_4\text{C}_1\text{pyr}][\text{N}(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)_2] + [\text{C}_2\text{C}_1\text{pyr}][\text{N}(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)_2]$ and $[\text{C}_4\text{C}_1\text{pyr}][\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3] + [\text{N}_{1112}(\text{OH})][\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3]$ present a non-ideal behaviour. In order to better interpret their crystalline structures, several samples with different compositions were subsequently evaluated by X-ray diffraction and optical microscopy.

In summary, the results of the two mixtures $[\text{C}_4\text{C}_1\text{pyr}][\text{N}(\text{C}_2\text{F}_9\text{SO}_2)_2] + [\text{C}_4\text{C}_1\text{pyr}][\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3]$ and $[\text{C}_2\text{C}_1\text{pyr}][\text{N}(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)_2] + [\text{C}_2\text{C}_1\text{pyr}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$, formed by ionic liquids with the same cation and different anions, show an ideal behaviour. The results obtained for the other two binary mixtures, $[\text{C}_4\text{C}_1\text{pyr}][\text{N}(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)_2] + [\text{C}_2\text{C}_1\text{pyr}][\text{N}(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)_2]$ and $[\text{C}_4\text{C}_1\text{pyr}][\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3] + [\text{N}_{1112}(\text{OH})][\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3]$, with the same anion and different cations, present a non-ideal behaviour.

Índice

Índice	xv
Índice de Figuras	xvii
Índice de Tabelas	xxi
Lista de símbolos e abreviaturas.....	xxiii
1. Introdução.....	1
1.1. Objetivo e motivação.....	3
1.2. Líquidos iónicos	4
1.2.1. História dos líquidos iónicos	6
1.3. Compostos Fluorados	9
1.3.1. Líquidos iónicos fluorados	10
1.4. Misturas de líquidos iónicos	12
1.4.1. Nomenclatura de misturas de líquidos iónicos.....	13
1.5. Equilíbrio sólido-líquido de misturas constituídas por líquidos iónicos	14
1.6. Diagramas de fases sólido-líquido.....	16
1.6.1. Metodologias de determinação de diagramas de fases.....	18
1.7. COSMO-RS - “Conductor like Screening Model for Real Solvents”	18
2. Procedimento experimental	21
2.1. Materiais	23
2.2. Preparação das misturas binárias.....	24
2.3. Calorimetria Diferencial de Varrimento.....	24
2.4. Difração de Raios-X.....	25
2.5. Microscopia ótica com temperatura controlada.....	26
2.6. Propriedades termofísicas.....	27
2.6.1. Viscosidade e densidade.....	27
3. Resultados e discussão	29
3.1. Equilíbrio sólido-líquido das misturas binárias de líquidos iónicos.....	31
3.1.1. Mistura binária $[C_4C_1pyr][N(C_4F_9SO_2)_2] + [C_4C_1pyr][C_4F_9SO_3]$	32
3.1.2. Mistura binária $[C_2C_1pyr][N(C_4F_9SO_2)_2] + [C_2C_1pyr][CF_3SO_3]$	37
3.1.3. Mistura binária $[C_4C_1pyr][N(C_4F_9SO_2)_2] + [C_2C_1pyr][N(C_4F_9SO_2)_2]$	40
3.1.4. Mistura binária $[C_4C_1pyr][C_4F_9SO_3] + [N_{1112(OH)}][C_4F_9SO_3]$	43

4. Conclusão	49
5. Referências bibliográficas	53
6. Lista de publicações.....	61
Anexos.....	65
Anexo 1 – Termogramas dos líquidos iônicos puros	67
Anexo 2 - Mistura binária $[C_4C_1pyr][N(C_4F_9SO_2)_2]$ + $[C_4C_1pyr][C_4F_9SO_3]$	70
Resultados do DSC - termogramas.....	70
Resultados obtidos a partir da equação da idealidade	76
Resultados obtidos a partir do COSMO-RS	77
Propriedades termofísicas.....	78
Resultados dos coeficientes de atividade.....	79
Anexo 3 - Mistura binária $[C_2C_1pyr][N(C_4F_9SO_2)_2]$ + $[C_2C_1pyr][CF_3SO_3]$	80
Resultados do DSC - termogramas.....	80
Resultados obtidos a partir da equação da idealidade	85
Resultados obtidos a partir do COSMO-RS	86
Resultados dos coeficientes de atividade.....	87
Anexo 4 - Mistura binária $[C_4C_1pyr][N(C_4F_9SO_2)_2]$ + $[C_2C_1pyr][N(C_4F_9SO_2)_2]$	88
Resultados do DSC - termogramas.....	88
Anexo 5 - Mistura binária $[C_4C_1pyr][C_4F_9SO_3]$ + $[N_{1112(OH)}][C_4F_9SO_3]$	92
Resultados do DSC - termogramas.....	92

Índice de Figuras

Figura 1. Estruturas químicas dos catiões mais utilizados nos líquidos iônicos e respectivas nomenclaturas. ⁴	4
Figura 2. Estruturas químicas de aniões mais utilizados nos líquidos iônicos e respectivas nomenclaturas. ⁴	5
Figura 3. Áreas e aplicações de líquidos iônicos. ⁸	6
Figura 4. Estrutura química do primeiro líquido iônico.....	7
Figura 5. Primeiro diagrama de fases (sólido-líquido) de sistema composto por [C ₂ py][Br]-AlCl ₃ . ⁸	7
Figura 6. Número de publicações em líquidos iônicos por ano (dados extraídos do <i>Isi Web of Knowledge</i> com as palavras-chave " <i>ionic liquid*</i> " em 11 de Outubro de 2015). ¹⁵	9
Figura 7. Estruturas químicas de líquidos iônicos fluorados e as suas nomenclaturas. ^{16,21}	11
Figura 8. Diagrama de fases de equilíbrio sólido-líquido que apresenta ponto eutético (1) e diagrama de fases de equilíbrio sólido-líquido que apresenta um ponto peritético (P) (2).	17
Figura 9. Diagrama de fases de equilíbrio sólido-líquido que apresenta mistura sólida (3) e diagrama de fases de equilíbrio sólido-líquido que apresenta imiscibilidade líquida (4).	17
Figura 10. Caixa de luvas: 1 - Balança analítica; 2 - Agitador magnético.....	24
Figura 11. Calorímetro diferencial de varrimento (DSC7000X): 1 - Forno; 2 - Cadinho de referência; 3 - Cadinho com a amostra.....	25
Figura 12. Microscópio ótico: 1 - Controlador de temperatura; 2 - Controlador com tela de toque LCD para interface do usuário; 3 - Webcam; 4 - Bomba de água.....	26
Figura 13. Viscosímetro-densímetro SVM 3000 Anton Paar.	27
Figura 14. Diagrama de equilíbrio sólido-líquido da mistura [C ₄ C ₁ pyr][N(C ₄ F ₉ SO ₂) ₂] + [C ₄ C ₁ pyr][C ₄ F ₉ SO ₃]. Transição sólido-líquido (○) e transição sólido-sólido (●) obtidas experimentalmente pelo DSC. Ajuste através da equação 11 para uma mistura ideal (--). Resultados obtidos pelo COSMO-RS (-).....	34
Figura 15. Gráfico de Tamman da mistura [C ₄ C ₁ pyr][N(C ₄ F ₉ SO ₂) ₂] + [C ₄ C ₁ pyr][C ₄ F ₉ SO ₃]. Entalpia da fusão (○) em função da fração molar de [C ₄ C ₁ pyr][N(C ₄ F ₉ SO ₂) ₂]. As linhas de tendência são ajustes lineares aos valores das entalpias.....	35
Figura 16. Viscosidade e densidade de algumas misturas de [C ₄ C ₁ pyr][N(C ₄ F ₉ SO ₂) ₂] + [C ₄ C ₁ pyr][C ₄ F ₉ SO ₃] nas seguintes frações molares: $x_{[C_4C_1pyr][N(C_4F_9SO_2)_2]} = 0,38$ (▲); $x_{[C_4C_1pyr][N(C_4F_9SO_2)_2]} = 0,48$ (■); $x_{[C_4C_1pyr][N(C_4F_9SO_2)_2]} = 0,59$ (●).	35

Figura 17. Coeficientes de atividade para a mistura $[C_4C_1pyr][N(C_4F_9SO_2)_2] + [C_4C_1pyr][CF_3SO_3]$	36
Figura 18. Diagrama de equilíbrio sólido-líquido da mistura $[C_2C_1pyr][N(C_4F_9SO_2)_2] + [C_2C_1pyr][CF_3SO_3]$. Transição sólido-líquido (○) e transição sólido-sólido (●) obtidas experimentalmente pelo DSC. Ajuste através da equação 9 para uma mistura ideal (--). Resultados obtidos pelo COSMO-RS (-).....	38
Figura 19. Gráfico de Tamman da mistura $[C_2C_1pyr][N(C_4F_9SO_2)_2] + [C_2C_1pyr][CF_3SO_3]$. Entalpia da fusão (○) em função da fração molar de $[C_2C_1pyr][N(C_4F_9SO_2)_2]$. As linhas de tendência são ajustes lineares aos valores das entalpias.....	39
Figura 20. Coeficientes de atividades da mistura $[C_2C_1pyr][N(C_4F_9SO_2)_2] + [C_2C_1pyr][CF_3SO_3]$	40
Figura 21. Diagrama sólido-líquido da mistura $[C_4C_1pyr][N(C_4F_9SO_2)_2] + [C_2C_1pyr][N(C_4F_9SO_2)_2]$. Transição sólido-líquido obtida pelo DSC (○).	41
Pelo análise do diagrama ESL referente à mistura em estudo, demonstra-se a presença de um comportamento sólido da mistura e uma diminuição da temperatura de fusão experimental à medida que aumenta a composição molar do $[C_4C_1pyr][N(C_4F_9SO_2)_2]$	41
Figura 22. Difração de raios-X da mistura $[C_4C_1pyr][N(C_4F_9SO_2)_2] + [C_2C_1pyr][N(C_4F_9SO_2)_2]$	42
Figura 23. Diagrama sólido-líquido da mistura $[C_4C_1pyr][CF_3SO_3] + [N_{1112(OH)}][CF_3SO_3]$. Transição sólido-líquido, T_f , (○), e as transições sólido-sólido: transição, T_{r1} , (●); transição, T_{r2} , (×); e transição, T_{r3} , (+) obtidas experimentalmente pelo DSC.....	45
Figura 24. Difração de raios-X da mistura $[C_4C_1pyr][CF_3SO_3] + [N_{1112(OH)}][CF_3SO_3]$	46
Figura 25. Difração de raios-X do componente puro $[N_{1112(OH)}][CF_3SO_3]$ a várias temperaturas.....	47
Figura 26. Difração de raios-X da mistura $[C_4C_1pyr][CF_3SO_3] + [N_{1112(OH)}][CF_3SO_3]$ relativamente a uma composição molar de 0,24 a várias temperaturas.....	47
Figura 27. Termogramas dos líquidos iônicos fluorados puros.	69
Figura 28. Termogramas da mistura binária $[C_4C_1pyr][N(C_4F_9SO_2)_2] + [C_4C_1pyr][CF_3SO_3]$ para cada composição molar da mistura.....	75
Figura 29. Termogramas da mistura binária $[C_2C_1pyr][N(C_4F_9SO_2)_2] + [C_2C_1pyr][CF_3SO_3]$ para cada composição molar.....	84
Figura 30. Termogramas da mistura binária $[C_4C_1pyr][N(C_4F_9SO_2)_2] + [C_2C_1pyr][N(C_4F_9SO_2)_2]$ para cada composição molar da mistura.	91

Figura 31. Termogramas da mistura binária $[\text{C}_4\text{C}_1\text{pyr}][\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3] + [\text{N}_{1112}(\text{OH})][\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3]$ para cada composição molar da mistura..... 98

Índice de Tabelas

Tabela 1. Nomenclatura de misturas de líquidos iônicos. ¹	14
Tabela 2. Dados sobre os líquidos iônicos puros utilizados.....	23
Tabela 3. Temperaturas de fusão e entalpias de fusão dos líquidos iônicos fluorados puros. .	31
Tabela 4. Temperaturas e entalpias de fusão e transição da mistura [C ₄ C ₁ pyr][N(C ₄ F ₉ SO ₂) ₂] + [C ₄ C ₁ pyr][C ₄ F ₉ SO ₃] para cada composição molar.....	33
Tabela 5. Temperaturas e entalpias de fusão e transição da mistura [C ₂ C ₁ pyr][N(C ₄ F ₉ SO ₂) ₂] + [C ₂ C ₁ pyr][CF ₃ SO ₃] para cada composição molar.	37
Tabela 6. Temperaturas e entalpias de fusão da mistura [C ₄ C ₁ pyr][N(C ₄ F ₉ SO ₂) ₂] + [C ₂ C ₁ pyr][N(C ₄ F ₉ SO ₂) ₂] para cada composição da mistura,.....	41
Tabela 7. Imagens de microscopia ótica antes e depois da fusão da mistura [C ₄ C ₁ pyr][N(C ₄ F ₉ SO ₂) ₂] + [C ₂ C ₁ pyr][N(C ₄ F ₉ SO ₂) ₂]......	43
Tabela 8. Temperaturas e entalpias de fusão e transição da mistura [C ₄ C ₁ pyr][C ₄ F ₉ SO ₃] + [N _{1112(OH)}][C ₄ F ₉ SO ₃] para cada composição molar.	44
Tabela 9. Temperaturas das outras duas transições correspondente aos cristais mistos da mistura [C ₄ C ₁ pyr][C ₄ F ₉ SO ₃] + [N _{1112(OH)}][C ₄ F ₉ SO ₃] para cada composição molar.	45
Tabela 10. Imagens obtidas por microscopia ótica antes e depois da fusão da mistura [C ₄ C ₁ pyr][C ₄ F ₉ SO ₃] + [N _{1112(OH)}][C ₄ F ₉ SO ₃].	48
Tabela 11. Temperaturas de fusão da mistura [C ₄ C ₁ pyr][N(C ₄ F ₉ SO ₂) ₂] + [C ₄ C ₁ pyr][C ₄ F ₉ SO ₃] para cada composição molar.....	76
Tabela 12. Temperaturas de fusão da mistura [C ₄ C ₁ pyr][N(C ₄ F ₉ SO ₂) ₂] + [C ₄ C ₁ pyr][C ₄ F ₉ SO ₃] para cada composição molar.....	77
Tabela 13. Dados experimentais de viscosidade dinâmica, densidade e volume molar da mistura [C ₄ C ₁ pyr][N(C ₄ F ₉ SO ₂) ₂] + [C ₄ C ₁ pyr][C ₄ F ₉ SO ₃] para seguintes as frações molares: 0,37, 0,48 e 0,58.	78
Tabela 14. Coeficientes de atividade da mistura [C ₄ C ₁ pyr][N(C ₄ F ₉ SO ₂) ₂] + [C ₄ C ₁ pyr][C ₄ F ₉ SO ₃] para cada composição molar.....	79
Tabela 15. Temperaturas de fusão da mistura [C ₂ C ₁ pyr][N(C ₄ F ₉ SO ₂) ₂] + [C ₂ C ₁ pyr][CF ₃ SO ₃] para cada composição molar.....	85
Tabela 16. Temperaturas de fusão da mistura [C ₂ C ₁ pyr][N(C ₄ F ₉ SO ₂) ₂] + [C ₂ C ₁ pyr][CF ₃ SO ₃] para cada composição molar da mistura.....	86

Tabela 17. Coeficientes de atividade da mistura $[\text{C}_2\text{C}_1\text{pyr}][\text{N}(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)_2]$ + $[\text{C}_2\text{C}_1\text{pyr}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$ para cada composição da mistura.....87

Lista de símbolos e abreviaturas

x^{id} – Composição molar ideal

R – Constante universal dos gases ($8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)

$\Delta_{fus}H_i$ – Entalpia de fusão do componente i ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$)

ESL – Equilíbrio sólido-líquido

x_i – Fração molar do componente i ($\text{mol}\cdot\text{mol}^{-1}$)

LIs - Líquidos iónicos

LIFs - Líquidos iónicos fluorados

Mr – Massa molecular relativa ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)

SL – Sólido-líquido

$T_{f,i}$ – Temperatura de fusão do componente i (K)

$T_{tr,i}$ – Temperatura de transição do componente i (K)

V_m – Volume molar ($\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$)

$[\text{PF}_6]^-$ - Anião hexafluorofosfato

$[\text{CH}_3\text{CO}_2]^-$ - Anião acetato

$[\text{CF}_3\text{SO}_3]^-$ - Anião trifluorometanosulfonato

$[\text{BF}_4]^-$ - Anião tetrafluoroborato

$[\text{CH}_3\text{SO}_4]^-$ - Anião metilsulfato

Cl^- - Anião cloreto

Br^- - Anião brometo

I^- - Anião iodeto

$[\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3]^-$ – Anião perfluorobutanosulfonato

$[\text{N}(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)_2]^-$ - Anião bis(nonafluorobutilsulfonil)imida

$[\text{C}_n\text{C}_1\text{im}]^+$ - Catião 1-alkuil-3-metilimidazólio

$[C_nC_1pip]^+$ - Catião 1-alkil-1-metilpiperídio

$[C_nC_1pyr]^+$ - Catião 1-alkil-1-metilpirrolidínio

$[P_{m,n,o,p}]^+$ - Catião tetraalkilfosfónio

$[N_{m,n,o,p}]^+$ - Catião tetraalkilamónio

$[S_{m,n,o}]^+$ - Catião trialquilsulfónio

$[C_4C_1pyr]^+$ - Catião 1-butil-1-metilpirrolidínio

$[C_2C_1pyr]^+$ - Catião 1-etil-1-metilpirrolidínio

$[N_{1112(OH)}]^+$ - Catião (2-hidroxietil)trimetilamónio

ρ – Densidade ($g.cm^{-3}$)

η – Viscosidade dinâmica (mPa.s)

1. INTRODUÇÃO

1.1. Objetivo e motivação

Os líquidos iónicos (LIs) são uma nova classe de compostos que desde meados de 1990 receberam grande importância tanto no meio académico como industrial. As suas áreas de aplicação têm aumentado nos últimos anos, e com isso a necessidade de determinar as suas propriedades termofísicas tem vindo a ganhar especial relevância visando a utilização destes compostos numa determinada área ou processo. Existem várias famílias de líquidos iónicos, onde se destacam os líquidos iónicos fluorados (LIFs), que apresentam átomos de flúor na cadeia lateral alquílica do catião ou anião, conferindo-lhes assim excelentes propriedades físico-químicas e potenciais aplicações em diversas áreas.

Os líquidos iónicos fluorados puros apresentam poucas aplicações a nível industrial porque apresentam elevadas temperaturas de fusão. De modo a ultrapassar este inconveniente, podem-se utilizar misturas dos mesmos de forma a formar sistemas eutécticos e baixar assim a temperatura de fusão. O objetivo principal deste trabalho incide sobre o estudo do equilíbrio de fases sólido-líquido de misturas binárias constituídas por líquidos iónicos fluorados, nomeadamente as misturas $[C_4C_1pyr][N(C_4F_9SO_2)_2]$ + $[C_4C_1pyr][C_4F_9SO_3]$, $[C_2C_1pyr][N(C_4F_9SO_2)_2]$ + $[C_2C_1pyr][CF_3SO_3]$, $[C_4C_1pyr][N(C_4F_9SO_2)_2]$ + $[C_2C_1pyr][N(C_4F_9SO_2)_2]$, $[C_4C_1pyr][C_4F_9SO_3]$ + $[N_{1112(OH)}][C_4F_9SO_3]$. A determinação dos diagramas de fases permite inferir sobre as regiões sólido-líquido, temperatura de fusão de cada mistura por uma transição de fases e ainda as propriedades termodinâmicas que identificam a mudança de fase, entre elas a entalpia de fusão. Este estudo permite ainda analisar o comportamento ideal ou não-ideal das misturas selecionadas. A determinação dos diagramas de fases contribui por fim para um melhor manuseamento de novos fluidos produzidas a partir de misturas de LIFs com temperaturas de fusão abaixo das temperaturas dos compostos puros, e que poderão ser utilizados numa maior gama de aplicações.

1.2. Líquidos iônicos

Os líquidos iônicos (LIs) são geralmente definidos como compostos constituídos inteiramente por catiões e aniões que fundem abaixo dos 373,15 K. Esta definição tornou-se popular, apesar de não apresentar nenhum significado físico-químico específico para LIs, e apenas corresponde à temperatura de ebulição da água.¹ Os LIs são constituídos por um catião orgânico volumoso e um anião que pode ser orgânico ou inorgânico.^{2,3} Os baixos pontos de fusão são uma consequência direta do tamanho e da assimetria do catião, assim como da deslocalização de carga e a sua baixa energia de rede.³ Os LIs podem ser classificados em várias famílias dependendo do seu catião ou anião, sendo os catiões mais comuns o imidazólio, piridínio, pirrolidínio, sulfónio e fosfónio. Os aniões são geralmente orgânicos ou inorgânicos, e contemplam o hexafluorofosfato ($[\text{PF}_6]^-$), bis(trifluorometilsulfonil)imida ($[\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2]^-$), tetrafluoroborato ($[\text{BF}_4]^-$), trifluorometanosulfonato ($[\text{CF}_3\text{SO}_3]^-$), iodeto (I^-), acetato ($[\text{CH}_3\text{CO}_2]^-$), entre outros.⁴ As estruturas químicas de alguns catiões e aniões de LIs encontram-se representadas na Figura 1 e 2, respetivamente.

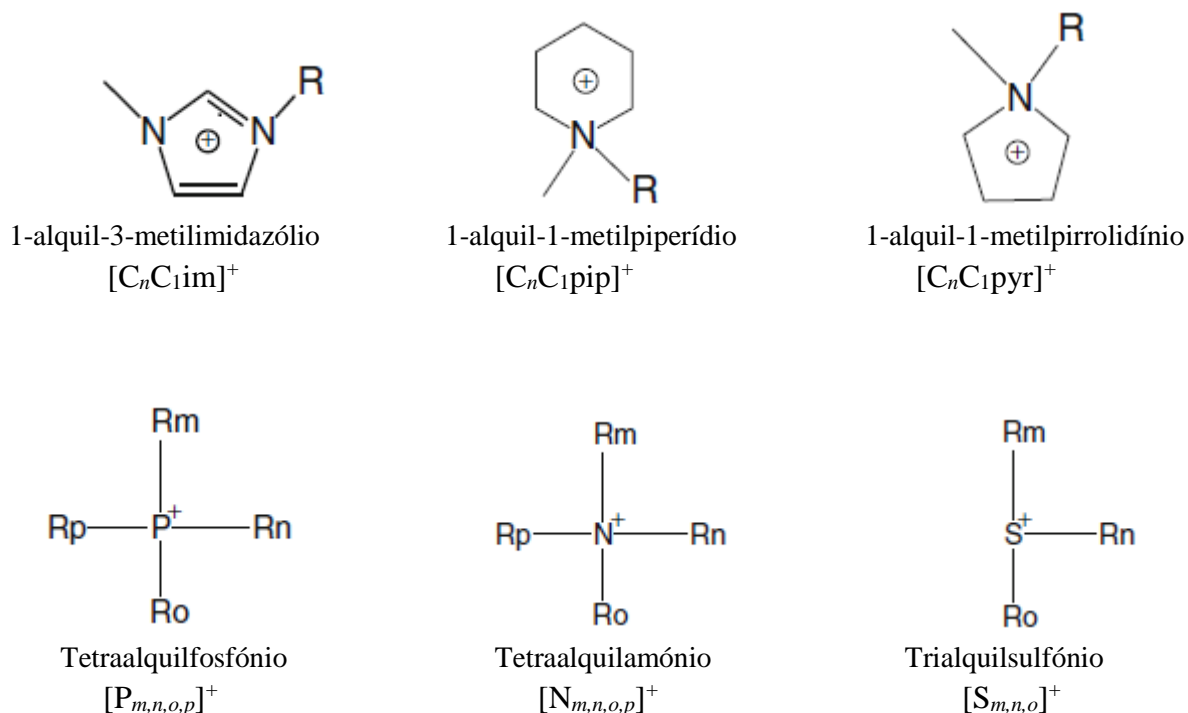


Figura 1. Estruturas químicas dos catiões mais utilizados nos líquidos iônicos e respetivas nomenclaturas.⁴

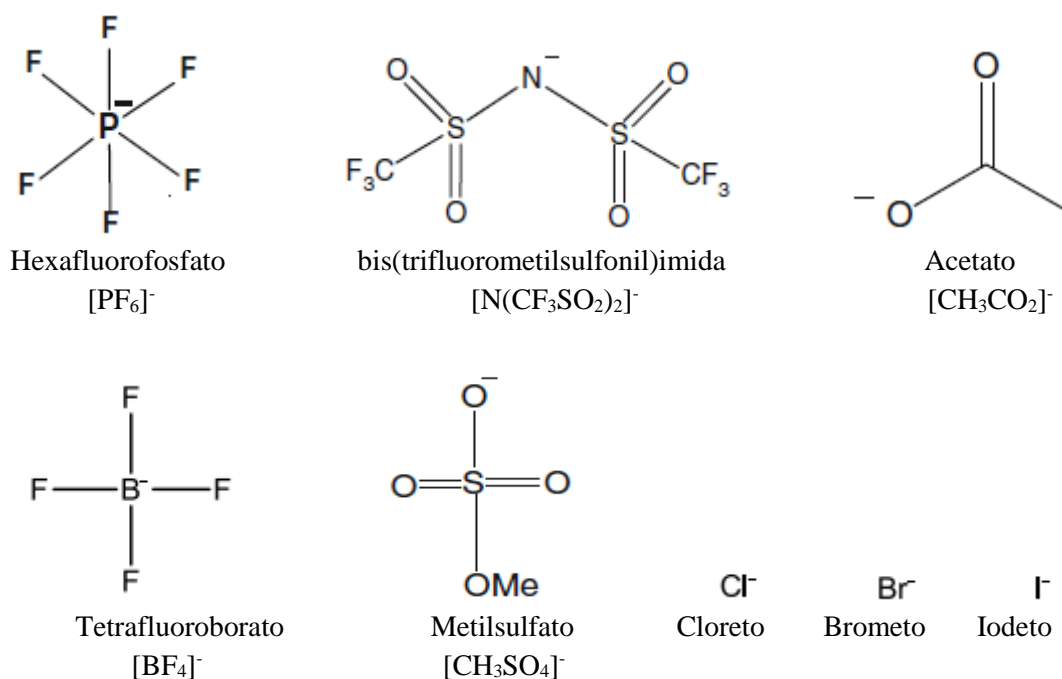


Figura 2. Estruturas químicas de aniões mais utilizados nos líquidos iónicos e respetivas nomenclaturas.⁴

Devido às suas propriedades físico-químicas, nomeadamente uma baixa temperatura de fusão, pressão de vapor desprezável (baixa volatilidade), ampla gama de temperatura em que se apresentam no estado líquido, elevada estabilidade térmica, elevada condutividade iónica, o facto de serem não inflamáveis e a capacidade de solvatarem compostos de polaridade amplamente diferenciada, os líquidos iónicos são normalmente designados por “solventes verdes” e por “designer solvents”.^{5,6} A última propriedade prende-se maioritariamente com a capacidade de adaptar as suas características em termos de hidrofobicidade, polaridade e miscibilidade através da manipulação da estrutura química e combinação de diferentes catiões e aniões.⁷ Devido às suas propriedades únicas, os LIs têm sido amplamente utilizados em muitas áreas, como por exemplo, em catálise, síntese química, polimerização e electroquímica.^{4,7} A Figura 3 mostra alguns exemplos destas aplicações em cada área. Além disso, há uma crescente utilização de LIs como solventes alternativos, pois a sua hidrofobicidade ajustável e elevada capacidade de dissolução para os mais diversos solutos faz deles excelentes candidatos para processos de extração e separação de gases.⁷



Figura 3. Áreas e aplicações de líquidos iônicos.⁸

1.2.1. História dos líquidos iónicos

O primeiro líquido iónico (LI), nitrato de etilamónio ($[\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3][\text{NO}_3]$), foi sintetizado em 1914 por Paul Walden, a partir da neutralização da etilamina com ácido nítrico concentrado.⁸ A estrutura química deste primeiro LI encontra-se apresentada na Figura 4. Este composto apresenta uma temperatura de fusão na gama entre 286,15-287,15 K, sendo portanto líquido à temperatura ambiente, que comparando com os sais comumente utilizados é bastante mais baixo (por exemplo o cloreto de sódio apresenta uma temperatura de fusão na ordem dos 1074 K).⁸

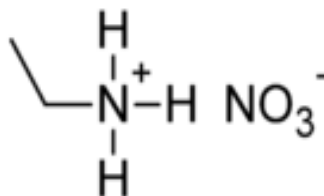


Figura 4. Estrutura química do primeiro líquido iónico.

A primeira patente industrial no que se refere à utilização de LIs foi registada em 1934, por Charles Greanacher, onde se mostrou que sais compostos por halogénios e bases contendo azoto (por exemplo, cloreto de 1-benzilpiridínio) eram capazes de dissolver celulose a uma temperatura superior a 283,15 K.⁹ Após a segunda guerra mundial, em 1948, mais duas patentes apareceram apresentando o uso de misturas de cloreto de alumínio (AlCl_3) e brometo de etilpiridínio ($[\text{C}_2\text{py}][\text{Br}]$) para a eletrodeposição de alumínio. Após este trabalho, foi apresentado o primeiro diagrama de fases da mistura de cloreto de alumínio e brometo de etilpiridínio, tal como apresentado na Figura 5.⁸

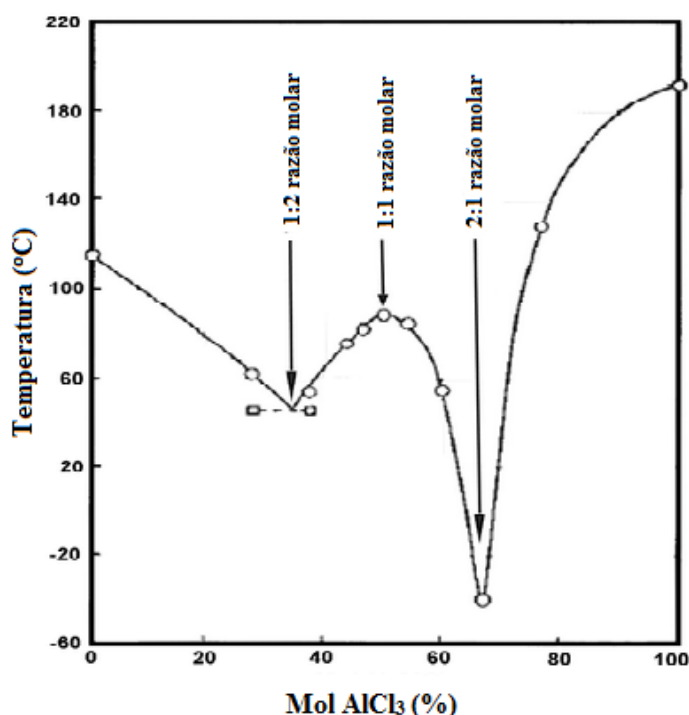


Figura 5. Primeiro diagrama de fases (sólido-líquido) de sistema composto por $[\text{C}_2\text{py}][\text{Br}]$ - AlCl_3 .⁸

No diagrama apresentado na Figura 5 pode observar-se que há formação de um cristal misto que corresponde à composição de 50% de AlCl_3 , e onde a mistura binária é apenas líquida à temperatura ambiente quando a composição da mistura se encontra entre os 63 e 68% de

cloreto de alumínio.⁸ No entanto, estes LIs apresentam uma elevada desvantagem relacionada com a sua reatividade com água, e logo sensibilidade à humidade do ar, o que fez com que não fossem estudados em grande detalhe para posterior aplicação pela indústria química.⁸

Em 1992, Wilkes and Zaworotko¹⁰ apresentaram a síntese de LIs estáveis à humidade introduzindo aniões alternativos, tal como o tetrafluoroborato ($[\text{BF}_4]^-$), combinados com o catião 1-etil-3-metilimidazólio ($[\text{C}_2\text{C}_{1\text{im}}]^+$).¹¹ A partir desta data, foi desenvolvida uma vasta gama de LIs incorporando diferentes aniões, nomeadamente hexafluorofosfato ($[\text{PF}_6]^-$), acetato ($[\text{CH}_3\text{CO}_2]^-$), trifluoroacetato ($[\text{CF}_3\text{CO}_2]^-$), sulfato ($[\text{SO}_4]^{2-}$), hidrogenosulfato ($[\text{HSO}_4]^-$), sulfato de alquilo ($[\text{RSO}_4]^-$), nitrato ($[\text{NO}_3]^-$), dicianamida ($[\text{N}(\text{CN})_2]^-$), entre outros.⁸ De um modo geral todos estes LIs são muito higroscópicos e continua a haver a necessidade de os manusear em atmosfera seca/inerte. De fato, ainda se demonstrou que alguns destes aniões, como o $[\text{PF}_6]^-$ e $[\text{BF}_4]^-$, reagem com água e libertam ácido fluorídrico (HF)¹². Mais tarde, Grätzel e colaboradores, desenvolveram LIs com aniões fluorados e estáveis à água, como por exemplo trifluorometanosulfonato ($[\text{CF}_3\text{SO}_3]^-$), bis(trifluorometilsulfonil)imida ($[\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2]$) e tri(trifluorometilsulfonil)metano ($[\text{C}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3]^-$).^{13,14} Estes LIs receberam imensa atenção, não só pela sua baixa reatividade com a água, mas também pela grande janela eletroquímica que apresentam (5-6 V) comparando com a água que apresenta 1,23 V.⁸

Com o decorrer dos anos, foram propostas novas classes de catiões, como fosfónio e pirrolidínio, para a síntese de LIs. Face ao elevado número de combinações entre catiões e aniões, rapidamente se chegou à conclusão que poderiam ser sintetizados mais de um milhão de líquidos iónicos.⁸

O crescente interesse a nível académico e industrial em líquidos iónicos tem vindo a aumentar quase exponencialmente ao longo dos anos como se pode verificar na Figura 6, e no ano de 2014 chegou-se a 14953 publicações. Estas publicações vão desde artigos no âmbito das aplicações, caracterização e determinação de propriedades termofísicas de LIs, entre outros temas.¹⁵

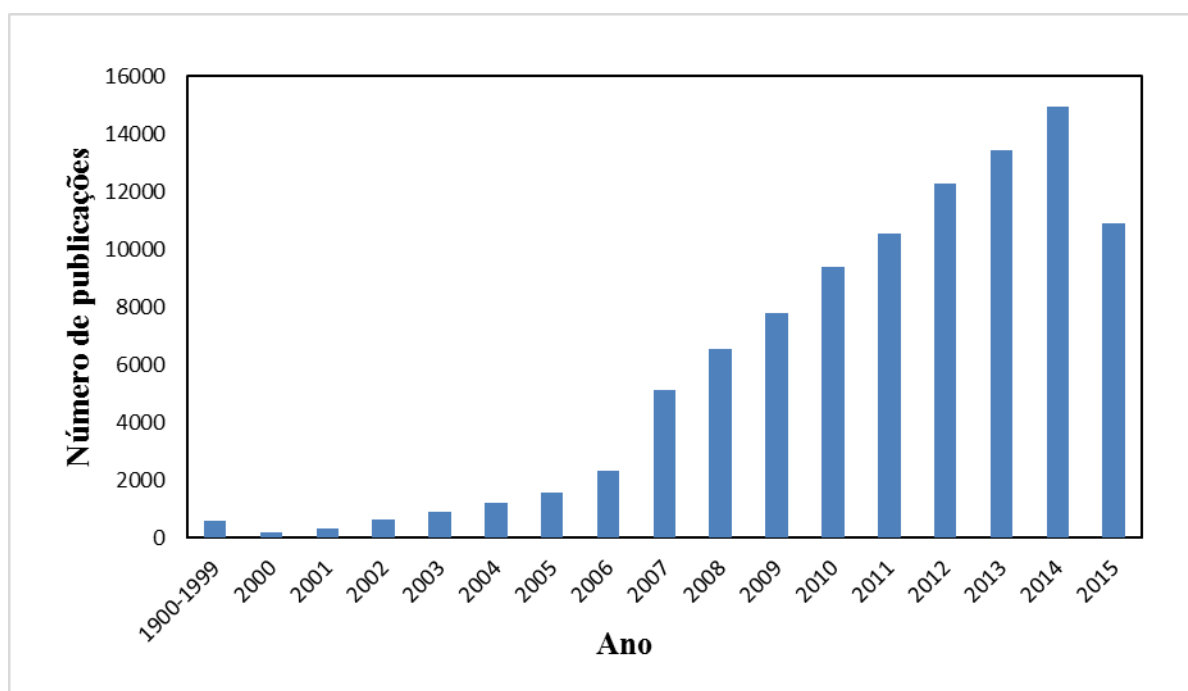


Figura 6. Número de publicações em líquidos iónicos por ano (dados extraídos do *Isi Web of Knowledge* com as palavras-chave "ionic liquid*" em 11 de Outubro de 2015).¹⁵

1.3. Compostos Fluorados

O crescente interesse em compostos orgânicos perfluorados deve-se às suas propriedades físico-químicas especiais. Os compostos perfluorados apresentam interações de baixa intensidade com compostos orgânicos ou água.^{16,17} A produção industrial destes compostos tem aumentado significativamente desde o início dos anos 80. Graças às suas propriedades, os compostos fluorados podem ser aplicados como refrigerantes, surfatantes, agentes terapêuticos com elevada capacidade para dissolver oxigénio, como componentes de produtos farmacêuticos, retardantes de fogo, lubrificantes e inseticidas^{17,16}, agrotóxicos, corantes, cristais líquidos¹⁸, entre outras aplicações.

Os compostos fluorados e perfluorcarbonetos (PFC's) são compostos à base de petróleo, sintetizados pela substituição dos átomos de hidrogénio dos hidrocarbonetos por flúor.¹⁹ Os perfluorcarbonetos e os seus homólogos são compostos apolares, apresentando ainda fracas interações intermoleculares (van der Waals). As propriedades do átomo de flúor são diretamente responsáveis pelas propriedades específicas dos PFC's, incluindo as suas baixas tensões superficiais ($< 20 \text{ mN.m}^{-1}$), baixos índices de refração, elevada fluidez, elevada densidade, elevada compressibilidade, elevada solubilidade de gases, e o fato de serem quimicamente inertes.²⁰

Esta classe de compostos pode ser organizada de acordo com as suas características. Por um lado, podem ser considerados benignos, como por exemplo os PFC's, que podem ser utilizados em aplicações biomédicas.¹⁶ Por outro lado, podem ser considerados contaminantes ambientais, quando libertados para a atmosfera aumentando o efeito de estufa, ou no caso dos ácidos perfluoroalquílicos (por exemplo os ácidos perfluorooctanosulfónico e perfluorooctanóico), que são surfatantes comerciais usados amplamente pela indústria, e onde se tem vindo a mostrar a sua bioacumulação.¹⁶

Do ponto de vista molecular os compostos orgânicos fluorados podem ser considerados compostos que geralmente apresentam poucas ou nenhuma interação com compostos orgânicos ou com a água.²¹ Este fato está relacionado com o seu quadrupolo, que ao contrário dos hidrocarbonetos, apresentam uma distribuição de carga positiva à volta da cadeia carbonada devido à eletronegatividade dos átomos de flúor. Para além do mais, os PFC's apresentam uma estrutura relativamente rígida devido à natureza do átomo de flúor, quando comparado com o hidrogénio, inibindo assim a existência de diferentes isómeros conformacionais.²¹ Estas mesmas razões explicam as elevadas pressões de vapor que os perfluorocarbonetos apresentam quando comparados com os hidrocarbonetos.¹⁷

1.3.1. Líquidos iónicos fluorados

Dentro dos compostos fluorados, encontram-se os líquidos iónicos fluorados (LIFs) onde se introduzem cadeias fluoradas de comprimentos variados quer no catião quer no anião.¹⁶ Na literatura existe uma panóplia de estudos sobre LIFs, sendo que a maioria recai sobre as propriedades termofísicas de LIs com aniões tais como bis(trifluorometilsulfonil)imida ($[\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2]^-$), hexafluorofosfato ($[\text{PF}_6]^-$) ou tetrafluoroborato ($[\text{BF}_4]^-$).²² As estruturas químicas de alguns LIFs estão apresentadas na Figura 7.

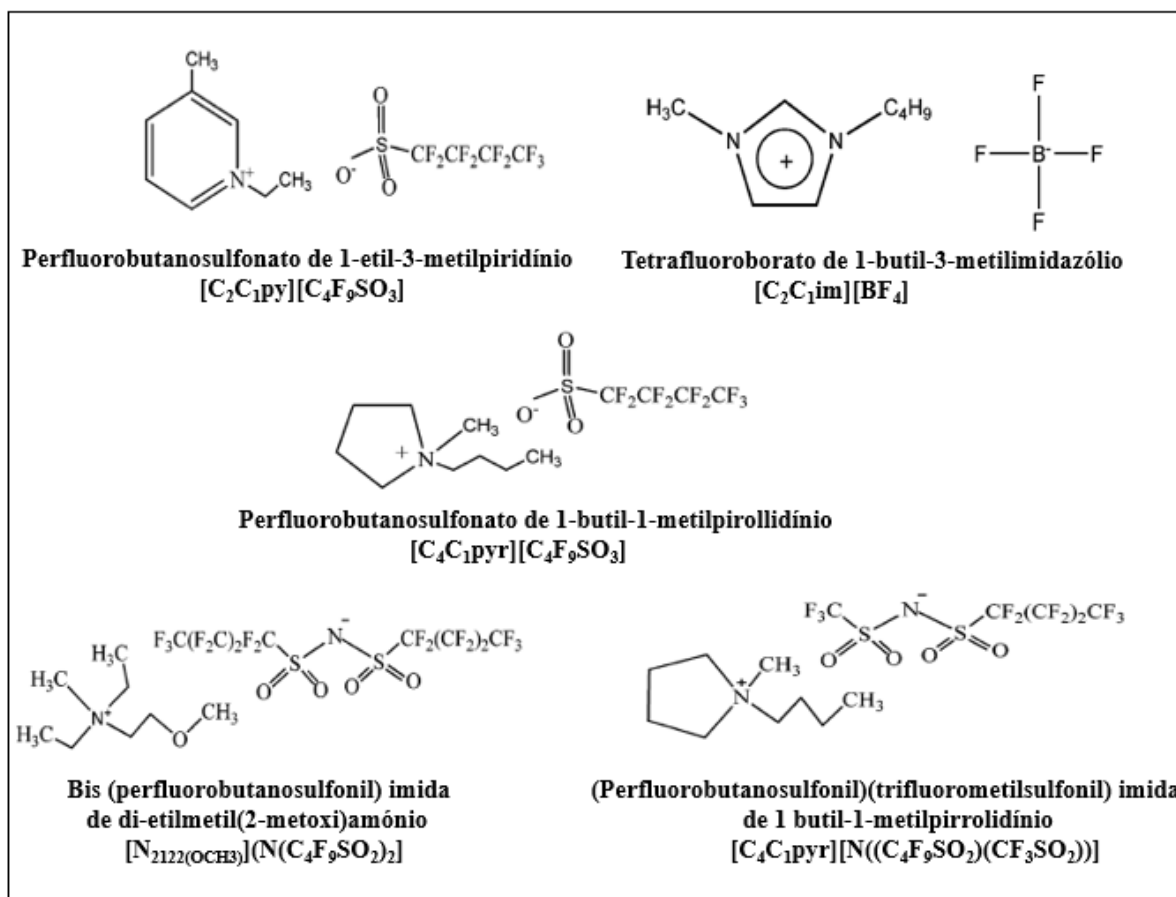


Figura 7. Estruturas químicas de líquidos iónicos fluorados e as suas nomenclaturas.^{16,21}

De um modo geral, as propriedades físico-químicas dos LIs podem ser ajustadas através da combinação adequada de diferentes catiões ou aniões, que contendo ou não uma ramificação fluorada, pode conferir alterações na viscosidade, ponto de fusão, densidade, condutividade, solubilidade, estabilidade térmica e hidrofobicidade.²³ A presença de cadeias fluoradas confere aos LIFs propriedades únicas, tais como a sua alta capacidade para dissolver gases, baixa tensão superficial, interações fracas com compostos orgânicos e inércia química e biológica, que permitem assim o uso destes compostos fluorados numa gama alargada de aplicações.²⁴ Quando o catião ou o anião são fluorados, os líquidos iónicos hidrofóbicos formados apresentam características adicionais como resistência a agentes oxidantes e inércia química, assim como resistência a ácidos e bases corrosivos e a temperaturas e pressões extremas.²³

1.4. Misturas de líquidos iónicos

Um dos conceitos mais notáveis inerentes aos LIs é o de “designer solvents”²⁵, isto é, através da seleção de um determinado anião e catião é possível obter um LI que obedeça a propriedades específicas e que possa ser utilizado numa determinada aplicação. Esta panóplia possível de LIs leva à criação de novos solventes com propriedades específicas e capazes de substituir os solventes orgânicos voláteis normalmente utilizados pela indústria química, contribuindo assim para uma redução do impacto ambiental.^{26,27}

O conceito de “designer solvents” aplicado aos LIs deve-se à existência de 10^6 líquidos iónicos diferentes, em que considerando ainda combinações dos mesmos em misturas binárias ou ternárias, podem-se atingir 10^{12} ou mesmo 10^{18} solventes derivados de LIs, respetivamente.⁸

Na literatura já se encontram reportados inúmeros trabalhos com recurso a misturas binárias de LIs, como por exemplo, em catálise heterogénea²⁸, preparação de nano-fibras de celulose²⁹, solubilidade de gases³⁰, células solares^{31,32}, como meios reacionais em diversas sínteses³³, como fases estacionárias em colunas de cromatografia gasosa³⁴, em polimerizações³⁵, extração líquido-líquido^{36,37}, extração de lípidos a partir de microalgas³⁸ e absorção³⁹ e separação⁴⁰ de CO₂.

Do ponto de vista teórico e de análise fundamental, existem trabalhos reportados no âmbito da simulação molecular^{41,42}, assim como diversas publicações relativas à sua caracterização termofísica que incluem densidades^{43,44}, viscosidades⁴⁴⁻⁴⁵, volumes de excesso^{43,46,44,47}, tensões superficiais^{48,49,50}, pressões de vapor^{51,52}, coeficientes de difusão⁴⁵, condutividades^{46,53}, análise de estruturas de superfície⁵⁴ e nano-estruturas.⁵⁵ As propriedades químicas foram também abordadas pela análise de interações soluto-solvente⁵⁶, solubilidades mútuas^{57,58}, medições de pontos dielétricos⁴⁶ e análise pormenorizada de equilíbrios de fase^{59,29,57,60,61}, que é o objetivo desta tese.

Algumas misturas apresentam um comportamento de transição de fases muito complexo, por exemplo, alguns LIs puros não apresentam um ponto de cristalização, nem mesmo uma fase cristalina definida.¹ Este padrão pode intensificar-se quando se tratam misturas de LIs, sendo por vezes extremamente difícil determinar um diagrama de fases completo.^{59,62,63,64} Muitos dos estudos levados a cabo sobre o equilíbrio sólido-líquido deste tipo de solventes, revelam a presença de um ponto eutético.^{29,65,66,67} Este ponto foi definido por Gamsjäger e colaboradores⁶⁸, como uma transição isotérmica reversível de uma fase líquida *l* que se

transforma em duas ou mais fases sólidas diferentes, α e β , durante o arrefecimento de um sistema. Num sistema binário, esta transição pode ser definida como:



onde l representa a fase líquida, α e β representam as fases sólidas e a seta no sentido da direita indica o sentido do arrefecimento e *vice-versa*. O equilíbrio ocorre na linha do eutético à temperatura eutética. Nesta altura, as composições da fase líquida e sólida são iguais e intercalam com composições da fase sólida do sistema. Isto significa que, neste tipo de sistemas, podem ser misturados dois sólidos cuja temperatura de fusão será inferior à dos compostos puros. Sendo possível criar LIs líquidos que fundem a temperaturas inferiores a partir da mistura de dois LIs pode-se aumentar assim a gama de compostos/misturas às quais se têm líquidos iónicos no estado líquido a temperaturas próximas da ambiente. Existem algumas misturas de componentes iónicos e não-iónicos que exibem um elevado abaixamento da temperatura de fusão e sendo estas misturas não-ideais, denominando-se “deep eutectic solvents”, e propostos primeiramente pelo Professor Abbott.⁶⁹ Estes solventes suscitaram bastante interesse nos últimos anos como solventes alternativos e mais benignos em termos ambientais e para a saúde humana.^{70,71}

1.4.1. Nomenclatura de misturas de líquidos iónicos

Com o aparecimento de novas misturas envolvendo líquidos iónicos (misturas binárias, ternárias e quaternárias) surgiu a necessidade de definir a sua nomenclatura. Isto porque se os líquidos iónicos puros não se têm problemas em termos de nomenclatura, já para um sistema mais complexo, tal como $[A][X] + [B][X]$ ou $[A][X] + [A][Y]$, a nomenclatura atual não é de tão simples aplicação. Atualmente, foram propostas duas nomenclaturas diferentes que podem ser utilizadas para misturas de LIs.^{1,72} A primeira baseia-se no número de iões na mistura⁷², e a segunda baseia-se no número de LIs na mistura¹. Por exemplo, uma mistura composta por $[A][X] + [B][X]$, pode ser interpretada pelo número de constituintes diferentes, em que se tem 3 constituintes diferentes na mistura ($[A]^+$, $[B]^+$ e $[X]^-$), neste caso considerando-se uma mistura ternária, ou pode ser lida em termos de número de componentes, uma mistura composta por 2 componentes, neste caso os componentes $[A][X]$ e $[B][X]$ (sendo portanto uma mistura binária).¹ Os tipos de nomenclaturas existentes estão apresentados na Tabela 1. Neste trabalho, a nomenclatura adotada será a última descrita, uma vez que é mais simples e mais utilizada pela comunidade científica, e quando utilizada em sistemas de maior

complexidade está de acordo com metodologias e semânticas anteriores onde se considerou que o produto derivado de uma mistura seria um líquido iónico.

Tabela 1. Nomenclatura de misturas de líquidos iónicos.¹

Mistura	Abreviatura	Número de compostos	Número de constituintes	Nome
Nenhuma	[A][X]	1	2	Simple
[A][X] + [A][Y] ou [A][X] + [B][X]	[A][X][Y] ou [A][B][X]	2	3	Binária
[A][X] + [B][Y]	[A][B][X][Y]	2	4	Binária recíproca
[A][X] + [B][X] + [B][Y] ou [A][X] + [A][Y] + [B][Y]	[A][B][X][Y]	3	4	Ternária recíproca
A][X] + [A][Y] + [A][Z] ou [A][X] + [B][X] + [C][X]	[A][X][Y][Z] ou [A][B][C][X]	3	4	Ternária

1.5. Equilíbrio sólido-líquido de misturas constituídas por líquidos iónicos

As misturas de líquidos iónicos permitem ampliar a gama de propriedades físicas e químicas destes fluidos juntamente com as características ajustáveis já conhecidas e associadas aos compostos puros. De um modo geral, pela mistura de dois sólidos iónicos obtém-se uma mistura eutéctica. As misturas de LIs induzem uma diminuição significativa dos pontos de fusão em comparação com a temperatura de fusão dos LIs puros. Neste sentido, é possível alargar a gama de LIs que podem ser utilizados nas mais diversas aplicações, condicionadas muitas das vezes pelas elevadas temperaturas de fusão dos LIs puros.²⁹

Um diagrama de fases sólido-líquido é caracterizado pela: i) ocorrência do ponto eutético (comportamento ideal); ii) presença de pontos de fusão congruentes e correspondente formação de cristais de inclusão; ou iii) observação das diferentes fases cristalinas líquidas iónicas (polimorfismo).⁷³ Estes tipos de comportamento diferentes podem ser controlados pela temperatura aplicada para cristalização (*annealing*) ou pela natureza dos compostos e podem ser interpretados, a um nível molecular, tendo em conta a estrutura dos cristais ou misturas líquidas, juntamente com as características únicas dos líquidos iónicos.⁷³

Face à possibilidade de se poder expandir a gama de LIs a utilizar nas mais diversas aplicações através de misturas dos mesmos, nos últimos anos surgiram algumas publicações a respeito, muitas delas contemplando a caracterização dos diagramas de fases sólido-líquido para misturas de LIs.⁶⁶ Em 1998, MacFarlane e colaboradores⁶⁶, publicaram um estudo importante sob o comportamento de dois sistemas binários de líquidos iónicos compostos pelo catião tetraalquilamónio ($[N_{m,n,o,p}]^+$) e os aniões bis(trifluorometilsulfonil)imida ($[N(CF_3SO_2)_2]^-$) e trifluorometanosulfonato ($[CF_3SO_3]^-$). Os diagramas de fase obtidos revelaram um comportamento eutético para misturas de LIs. Os autores concluíram que o efeito sobre a temperatura de fusão é em grande parte independente do catião ou anião que é introduzido na mistura.⁶⁶ Em 2004, Passerini e Henderson⁶⁰, reportaram novos resultados para misturas compostas por catiões lítio (Li^+) e *N*-alquil-*N*-metilpirrolidínio ($[C_nC_1pyr]^+$) com um anião em comum, bis(trifluorometanosulfonil)imida ($[N(CF_3SO_2)_2]^-$) em que formaram líquidos a temperatura ambiente e fases cristalinas.⁶⁰ Mais tarde, foram estudados também dois catiões diferentes, *N*-butil-*N*-metilpirrolidínio ($[C_nC_1pyr]^+$) e *N*-metil-*N*-propilpirrolidínio ($[C_nC_3pyr]^+$), com quatro tipos de aniões fluorados, bis(fluorosulfonil)imida ($[FSI]^-$), bis(trifluorometanosulfonil)imida ($[N(CF_3SO_2)_2]^-$), bis(pentafluoroetanosulfonil)imida ($[BETI]^-$) e (trifluorometanosulfonil)(nonofluorobutil-sulfonil)imida ($[IM14]^-$) e onde se demonstraram algumas vantagens destas misturas na área da eletroquímica, especificamente na condutividade iónica e na conceção de novos eletrólitos para aplicação direta em baterias de lítio.⁶² Em 2013, Kick, Keil e König,²⁹ estudaram o equilíbrio sólido-líquido de uma mistura binária composta por cloreto de 1-etil-3-metilimidazólio e cloreto de 1-butil-3-metilimidazólio, ambos com o anião cloreto, em que se observou a formação de uma mistura eutética simples.²⁹ Em 2014, Santos e colaboradores⁷⁴ avaliaram o comportamento de fusão de sete misturas binárias, baseadas no anião hexafluorofosfato combinado com diferentes catiões: imidazólio, piridínio, pirrolidínio, piperidínio, amónio e fosfónio. Os autores observaram que a maioria de misturas binárias estudadas apresentaram um comportamento

ideal, e algumas apresentaram um comportamento não-ideal. O comportamento não ideal deve-se principalmente às diferenças nas estruturas na cadeia alquílica dos catiões.⁷⁴

1.6. Diagramas de fases sólido-líquido

A discussão sobre as transições de fases de substâncias puras está entre as aplicações mais simples da termodinâmica. Uma das formas mais sucintas de apresentar as mudanças físicas de estado que uma substância pode sofrer é através do seu diagrama de fases.⁷² Um diagrama de fases corresponde a uma descrição dos efeitos da temperatura, pressão, composição e número de fases que podem existir em equilíbrio. Os tipos e número de fases que podem existir são característicos da natureza química dos componentes individuais e respetivas misturas.⁷⁵ O equilíbrio de fases pode apresentar no máximo o equilíbrio entre três fases diferentes: a fase sólida, líquida e de vapor. Apesar do equilíbrio líquido-vapor e líquido-líquido serem os mais estudados, o estudo do equilíbrio sólido-líquido é por vezes o mais complexo devido a alguns fatores, entre eles, a estrutura cristalina dos sólidos que pode depender da temperatura e pressão, e também devido à formação de cristais mistos.⁷⁵

Os principais tipos de diagramas de fases que se pode obter no equilíbrio sólido-líquido são:

- Diagramas que apresentam um ponto eutético (Figura 8);
- Diagramas que apresentam ponto peritético, com formação de cristais mistos (Figura 8);
- Diagramas que apresentam uma mistura sólida composta por um ou mais compostos distintos (Figura 9);
- Diagramas que apresentam mistura com imiscibilidade líquida (Figura 9).

O diagrama de fases pode apresentar um ponto eutético sendo este definido como a região do diagrama de fases onde os dois componentes puros A e B na forma sólida estão em equilíbrio com a solução líquida de composição específica e a temperatura de fusão mais baixa do sistema.⁷² A formação de um eutético é reversível sendo que a fase líquida se pode transformar novamente em duas (ou mais) fases sólidas diferentes durante o arrefecimento do sistema.⁶⁸

Um diagrama pode também apresentar um ponto peritético, sendo que este ponto acontece quando num sistema constituído por dois componentes A e B se forma um composto intermédio C, com proporção estequiométrica em relação aos componentes puros.^{72,75} A formação de um peritético é reversível entre duas fases, uma líquida e uma sólida, isotérmica, e que ocorre através do arrefecimento de um sistema binário, ternário ou de ordem superior

originando uma nova fase sólida. O ponto peritético é caracterizado pela composição e pela temperatura peritética.⁶⁸

Um diagrama que apresente estrutura sólida é composto por dois ou mais componentes sendo que estes se comportam como uma única fase sólida e onde não se forma a fase líquida.^{68,72}

Um diagrama que apresente imiscibilidade líquida é composto por dois ou mais componentes que tem a incapacidade de formar uma mistura homogênea ou uma solução homogênea na fase líquida.⁶⁸

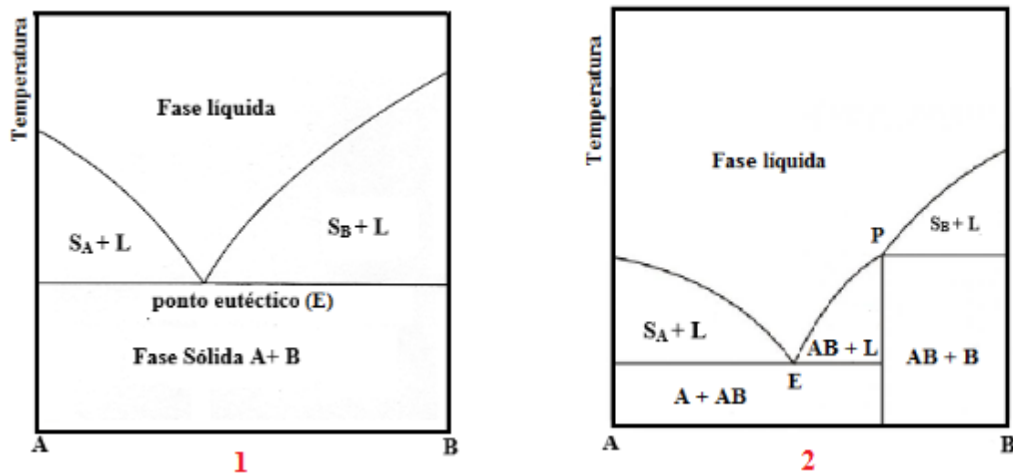


Figura 8. Diagrama de fases de equilíbrio sólido-líquido que apresenta ponto eutético (1) e diagrama de fases de equilíbrio sólido-líquido que apresenta um ponto peritético (P) (2).

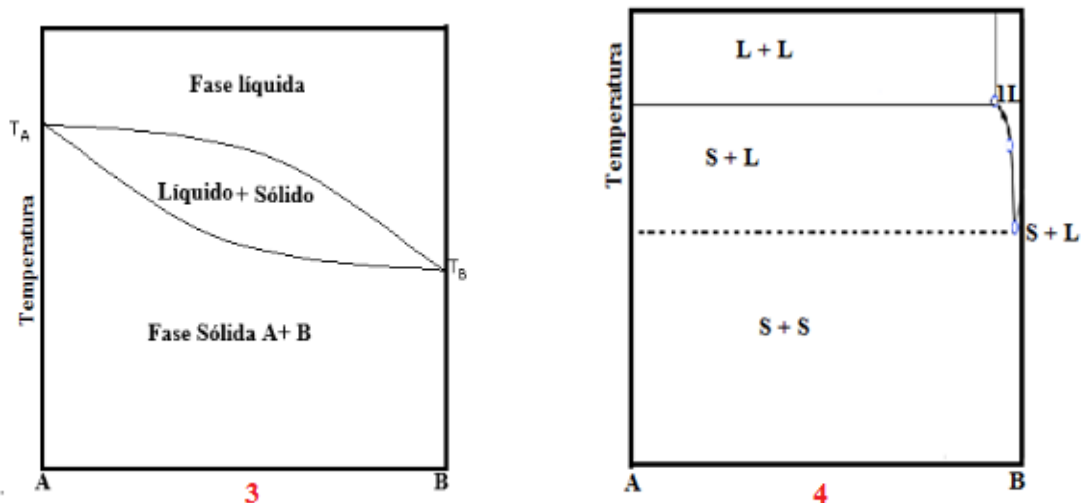


Figura 9. Diagrama de fases de equilíbrio sólido-líquido que apresenta mistura sólida (3) e diagrama de fases de equilíbrio sólido-líquido que apresenta imiscibilidade líquida (4).

1.6.1. Metodologias de determinação de diagramas de fases

Existem duas metodologias de determinação do diagrama de fases sólido-líquido, o método estático e o método dinâmico. O método estático corresponde ao equilíbrio. O método dinâmico corresponde a quando um sistema de composição conhecida é aquecido ou arrefecido continuamente e durante todo o processo há um controlo da temperatura.⁷⁶

O método estático subdivide-se em dois métodos: analítico e sintético. Nos métodos analíticos, os componentes do sistema são misturados em uma proporção adequada de modo a se obter uma fase sólida em excesso a uma determinada temperatura. Este método consiste em colocar a amostra num sistema fechado à temperatura pretendida por tempo suficiente até se estabelecer o equilíbrio. Ao fim deste, separa-se a fase líquida da fase sólida, para posterior análise da composição. Os métodos sintéticos são baseiam-se na preparação de misturas de composição conhecida. Posteriormente, determina-se o estado no qual a fase sólida desaparece, o que pode ser causado por uma mudança lenta e gradual na temperatura do sistema (métodos térmico) ou através da adição de uma quantidade conhecida de solvente (método isotérmico). O desaparecimento da fase sólida pode ser controlada visualmente ou através de propriedades físico-químicas.⁷⁶

No método dinâmico pode-se utilizar análise térmica por determinação da temperatura e entalpia de fusão. A análise térmica diferencial, é normalmente utilizada com uma amostra de referência em que as propriedades térmicas são semelhantes às da amostra em estudo, mas que não apresenta a mudança de fase na mesma região. A amostra de referência e a amostra em estudo são aquecidas ou arrefecidas nas mesmas condições.⁷⁶

1.7. COSMO-RS - “Conductor like Screening Model for Real Solvents”

Uma grande parte dos estudos em engenharia química depende do conhecimento *a priori* de dados termofísicos de compostos puros e respetivas misturas. Uma metodologia computacional usada para descrever as propriedades termofísicas de fluidos e/ou propriedades de misturas é o *COSMO-RS*, “Conductor like Screening Model for Real Solvents”.

O *COSMO-RS* é uma metodologia geral e rápida que permite obter uma previsão de propriedades termofísicas e equilíbrios de fase. Este modelo baseia-se no cálculo de química quântica unimolecular de moléculas individuais, que combinado com termodinâmica estatística permite determinar potenciais químicos. Este modelo permite prever o comportamento dos mais diversos sistemas sem conhecimento prévio de dados experimentais,

apenas com base nas propriedades de cada átomo que forma a molécula ou um ião.⁷⁷ O modelo é aplicado a fim de representar um ambiente de condutor virtual para as moléculas de soluto que induz uma densidade de carga de polarização (σ), ou seja, um condutor perfeito. A densidade de eletrões do soluto e a sua geometria são então convergidos para o seu estado energeticamente ideal num condutor, que é o estado de referência para os cálculos seguintes de *COSMO-RS*. As geometrias resultantes, energias e densidades de carga, são armazenadas em arquivos denominados *COSMO files*.⁷⁸

As energias de interação dos pares de superfície no modelo *COSMO-RS* são definidas em termos de densidade de carga, σ e σ' . Na seção de termodinâmica estatística determinam-se os histogramas de densidade de carga, o chamado σ - *profile* ($p^x(\sigma)$), que dá a quantidade relativa da superfície com uma determinada polaridade σ . A partir dos σ - *profiles*, a distribuição de carga para um solvente S pode ser derivada facilmente como a soma ponderada de cada um dos compostos envolvidos numa superfície normalizada⁷⁹, a partir da equação (2), em que $p_s(\sigma)$ é perfil de um solvente, x_i é a molécula considerada como soluto, e A^{X_i} é a área de superfície total da molécula x_i .

$$p_s(\sigma) = \frac{\sum_i x_i p^{x_i \sigma}}{\sum_i x_i A^{x_i}} \quad (2)$$

Existem duas contribuições energéticas relevantes consideradas no *COSMO-RS*, ou seja, a energia eletrostática (E_{misfit}) e pontes de hidrogénio (E_{HB}), que são descritas como função da capacidade para aceitar ou doar protões. A energia de van der Waals (E_{vdW}) também é considerada, mas depende apenas dos átomos envolvidos.⁷⁹ As equações seguintes descrevem as 3 energias determinadas no modelo:

Energia electroestática (E_{misfit}):

$$E_{\text{misfit}}(\sigma, \sigma') = a_{\text{eff}} \frac{\alpha}{2} (\sigma + \sigma')^2 \quad (3)$$

Energia de ligação de hidrogénio (E_{HB}):

$$E_{\text{HB}} = a_{\text{eff}} C_{\text{HB}} \min(0; \min(0; \sigma_{\text{dador}} + \sigma_{\text{HB}}) \max(0; \sigma_{\text{aceitador}} - \sigma_{\text{HB}})) \quad (4)$$

Energia de Van der Waals (E_{vdW}):

$$E_{\text{vdW}} = a_{\text{eff}} (\tau_{\text{vdW}} + \tau'_{\text{vdW}}) \quad (5)$$

Em que, σ é o parâmetro de interação, a_{eff} é a área efetiva de contacto, C_{HB} é o coeficiente de resistência de ligação de hidrogénio, σ_{HB} é o limite de ligação de hidrogénio e τ_{vdW} e τ'_{vdW} são os parâmetros de interação específicos na energia de van der Waals.

Através das equações seguintes (6 e 7), é possível calcular o potencial químico ($\mu_S(\sigma)$) que pode ser interpretado como a afinidade do solvente S para a superfície de polaridade σ , e o

pseudo-potencial químico do componente X_i num solvente S , que pode ser calculado pela integração de $\mu_S(\sigma)$.

A partir da equação (6) pode-se calcular o potencial químico de todos os compostos de uma mistura arbitrária a uma dada temperatura. Podem ser derivadas uma grande variedade de propriedades termodinâmicas a partir destas equações, como por exemplo, o coeficiente de atividade (equação 8), em que μ_X^Y corresponde ao potencial químico do composto X no estado de referência do composto puro.

$$\mu_S(\sigma) = -\frac{RT}{a_{\text{eff}}} \ln \left[\int p_S(\sigma') \exp \left(\frac{1}{RT} (a_{\text{eff}} \mu_S(\sigma') - E_{\text{mistif}}(\sigma, \sigma') - E_{\text{HB}}(\sigma, \sigma')) \right) d\sigma' \right] \quad (6)$$

$$\mu_X^Y = \mu_{C,S}^Y + \int p^X(\sigma) \mu_S(\sigma) d\sigma' \quad (7)$$

$$\gamma_X^Y = \exp \left(\frac{\mu_S^Y - \mu_X^Y}{RT} \right) \quad (8)$$

A previsão do equilíbrio sólido-líquido e a solubilidade dos compostos sólidos através do modelo COSMO-RS envolvem complicações adicional, isto porque o COSMO-RS é uma teoria para a fase líquida, ou seja, um conjunto de moléculas desordenadas. As previsões do COSMO-RS de potenciais químicos de compostos abaixo do seu ponto de fusão são sempre previsões de fusão durante o arrefecimento. O estado sólido de um composto está relacionado com o estado líquido através do seu calor de cristalização (energia livre de Gibbs de fusão, ΔG_{fus}).⁷⁷ A equação (9), mostra a expressão geral para a solubilidade:

$$\ln x_i^{SOL} = \frac{\min(0, \Delta G_{fus})}{RT} - \ln \gamma_i^{SOL} \quad (9)$$

onde x_i^{SOL} é a fração molar do sólido i dissolvido na fase solvente em saturação; γ_i^{SOL} é o coeficiente de atividade para o soluto em solução e pode ser previsto pelo COSMO-RS, ΔG_{fus} é positivo para líquidos e a equação (9) reduz-se para $\ln x_i^{SOL} = -\ln \gamma_i^{SOL}$; e o ΔG_{fus} pode ser estimado pelo COSMO-RS. Alternativamente, ΔG_{fus} pode ser modelado através da equação (10):

$$\frac{\Delta G_{fus}}{T} = \Delta S_{fus} \left(1 - \frac{T_{fus}}{T} \right) \quad (10)$$

onde, T_m é a temperatura de fusão do sólido i e $\Delta S_{fus} = \Delta H_{fus}/T_{fus}$ é a entropia de fusão do sólido. T_{fus} e ΔH_{fus} são propriedades do soluto puro, que podem ser encontrados em base de dados.

Neste trabalho, todos os cálculos foram efetuados assumindo uma mistura neutra considerando misturas equimolares de catião e anião. Todos os COSMO files foram criados com o programa *TURBOMOLE*⁸⁰, BP e *Ahlrichs-TZVP (triple- ζ valence polarized large basis set)*.⁸¹ Os diagramas de fase sólido-líquido foram estimados através do programa *COSMOtherm*, BP_TZVP_C30_1301.

2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

2.1. Materiais

Neste trabalho foram utilizados os seguintes líquidos iónicos na preparação das misturas binárias, nomeadamente, perfluorobutanosulfonato de 1-butil-1-metilpirrolidínio ($[\text{C}_4\text{C}_1\text{pyr}][\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3]$), bis(nonafluorobutilsulfonil)imida de 1-butil-1-metilpirrolidínio ($[\text{C}_4\text{C}_1\text{pyr}][\text{N}(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)_2]$), bis(nonafluorobutilsulfonil)imida de 1-etil-1-metilpirrolidínio ($[\text{C}_2\text{C}_1\text{pyr}][\text{N}(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)_2]$), perfluorobutanosulfonato de (2-hidroxietil)trimetilamónio ($[\text{N}_{1112}(\text{OH})][\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3]$), e trifluorometanosulfonato de 1-etil-1-metilpirrolidínio ($[\text{C}_2\text{C}_1\text{pyr}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$). Na Tabela 2 estão representadas as suas estruturas químicas, graus de pureza e fornecedor de cada LI. Previamente à preparação das misturas todos os líquidos iónicos foram secos sob vácuo (10^{-5} Pa) e a 373,15 K, em agitação contínua durante pelo menos uma semana. Esta etapa é essencial para reduzir as impurezas voláteis e a água, que podem influenciar sob as propriedades dos líquidos iónicos.

Tabela 2. Dados sobre os líquidos iónicos puros utilizados.

Líquido iónico	Estrutura	Grau de pureza (%)	Fornecedor
$[\text{C}_4\text{C}_1\text{pyr}][\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3]$		>98	IoLiTec
$[\text{C}_4\text{C}_1\text{pyr}][\text{N}(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)_2]$		>98	IoLiTec
$[\text{C}_2\text{C}_1\text{pyr}][\text{N}(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)_2]$		>97	IoLiTec
$[\text{N}_{1112}(\text{OH})][\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3]$		>97	IoLiTec
$[\text{C}_2\text{C}_1\text{pyr}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$		99	IoLiTec

2.2. Preparação das misturas binárias

Foram preparadas misturas binárias com uma massa total de 0,5 g no interior de uma caixa de luvas, apresentada na Figura 10, sob atmosfera inerte (árgon), usando uma balança analítica (Kern, AIS 220-4N) com uma incerteza associada de 10^{-4} g. As misturas foram aquecidas a uma temperatura 20 °C mais elevada que o ponto de fusão máximo dos líquidos iónicos puros, sob agitação contínua, e até total fusão e homogeneização das misturas, e por mais 30 minutos. Finalmente, a mistura foi deixada a arrefecer até à temperatura ambiente.



Figura 10. Caixa de luvas: 1 - Balança analítica; 2 - Agitador magnético.

2.3. Calorimetria Diferencial de Varrimento

Todas as amostras de líquidos iónicos puros e misturas binárias foram sujeitas a calorimetria diferencial de varrimento, num aparelho da marca HITACHI, modelo DSC7000X, e apresentado na Figura 11, para a determinação da sua temperatura de fusão e entalpia de fusão à pressão atmosférica, com uma velocidade de varrimento de 2 K.min⁻¹. O aparelho foi previamente calibrado com padrões de índio e estanho a uma velocidade de varrimento de 2 K.min⁻¹.

Os LIs puros e todas as misturas foram selados em cadinhos de alumínio que por sua vez foram pesados numa balança analítica específica para cadinhos (Perkin Elmer) com uma incerteza de $0,2 \mu\text{g}$ e submetidos a três ciclos de aquecimento e arrefecimento, em que a variação da temperatura e velocidade de aquecimento/arrefecimento. Os termogramas para cada uma das amostras estão apresentados nos Anexos 1, 2,3,4 e 5.

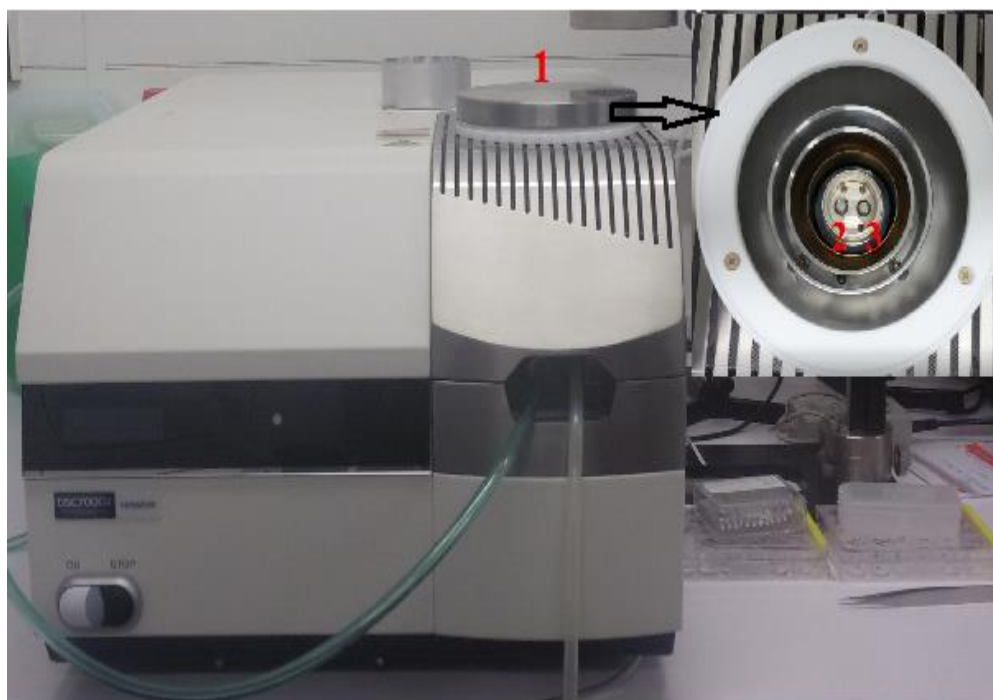


Figura 11. Calorímetro diferencial de varrimento (DSC7000X): **1** - Forno; **2** - Cadinho de referência; **3** - Cadinho com a amostra.

2.4. Difração de Raios-X

As misturas de $[\text{C}_4\text{C}_1\text{pyr}][\text{N}(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)_2] + [\text{C}_2\text{C}_1\text{pyr}][\text{N}(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)_2]$ e $[\text{C}_4\text{C}_1\text{pyr}][\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3] + [\text{N}_{1112}(\text{OH})][\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3]$ foram sujeitas a difractometria de raios-X de pós, usando um difractor Empyrean (PANalytical, Almelo, Holanda) à temperatura ambiente, com filtro de níquel e radiação $\text{Cu-K}\alpha$ ($\lambda = 1,54180 \text{ \AA}$), configuração ótica de para-focagem *Bragg–Brentano* e com varrimento de $0,04^\circ$ (2θ) a cada 30 s. O material de referência utilizado para a calibração foi o hexaboreto de lantânio.

2.5. Microscopia ótica com temperatura controlada

As misturas $[C_4C_1pyr][N(C_4F_9SO_2)_2] + [C_2C_1pyr][N(C_4F_9SO_2)_2]$ e $[C_4C_1pyr][C_4F_9SO_3] + [N_{1112(OH)}][C_4F_9SO_3]$ foram observadas através de um microscópio ótico Olympus BX51 (Olympus Co., Tóquio, Japão), com uma célula de controlo de temperatura, denominada sistema *peltier*, modelo Linkam LTS120 (Linkam científica instrumentos Ltd., Tadworth, UK), ilustrado na Figura 12. A gama de temperaturas suportada pelo equipamento está compreendida entre 243,15 e 393,15 K, com uma precisão de $\pm 0,05$ K. A obtenção das imagens foi realizada recorrendo a uma webcam modelo Trust elight HD 1080P (Trust International B.V., Dordrecht, Holanda) conectada ao microscópio ótico. Posteriormente, a aquisição de imagens foi efetuada através do software uEye Cockpit.

A metodologia utilizada para obter as imagens dos cristais das misturas binárias consistiu no aquecimento dos cristais sólidos até se obter a fusão completa da amostra com uma velocidade de aquecimento de $2\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$. Utilizou-se uma pequena quantidade de amostra, aproximadamente 1,0 mg, que foi colocada numa lâmina de vidro côncava para maximizar a área de contato entre a fonte de calor e a amostra.

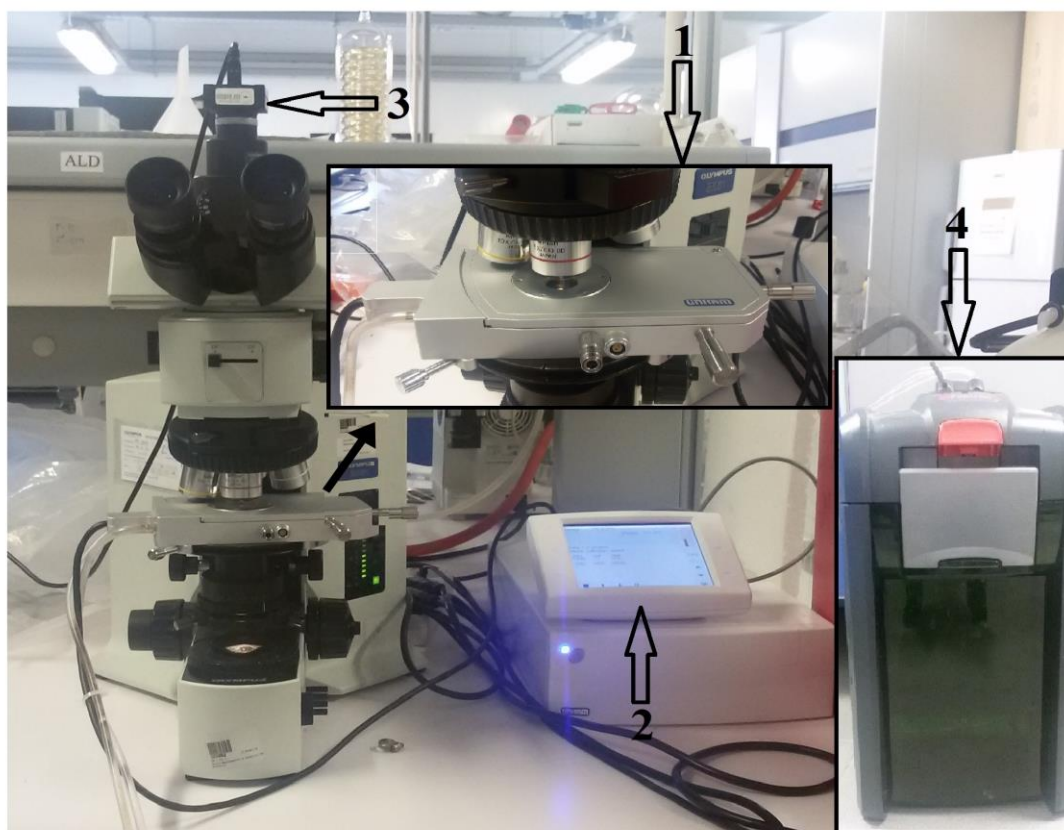


Figura 12. Microscópio ótico: **1** - Controlador de temperatura; **2** - Controlador com tela de toque LCD para interface do usuário; **3** - Webcam; **4** - Bomba de água.

2.6. Propriedades termofísicas

2.6.1. Viscosidade e densidade

A viscosidade e a densidade foram medidas conjuntamente utilizando um viscosímetro-densímetro da marca *Anton Paar*, modelo SVM 3000, apresentado na Figura 13. As condições de operação situam-se numa gama de temperaturas entre 325,15 a 363,15 K, à pressão atmosférica. O equipamento usado utiliza elementos *Peltier* para uma estabilização da temperatura adequada. A incerteza da temperatura é de ± 0.02 K, a precisão da viscosidade dinâmica é de $\pm 0,5\%$ e a incerteza absoluta da densidade é de $0,5 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$.



Figura 13. Viscosímetro-densímetro SVM 3000 Anton Paar.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Equilíbrio sólido-líquido das misturas binárias de líquidos iônicos

Nesta tese estudou-se o equilíbrio sólido-líquido (ESL) de misturas de LIFs de forma a compreender o comportamento dos diagramas de fases destes líquidos iônicos assim como inferir sobre a possibilidade de se obterem LIs líquidos a temperaturas próximas da temperatura ambiente (através de misturas) que permitam a sua aplicação numa gama mais alargada de aplicações. Inicialmente foram medidas as temperaturas de fusão e as entalpias de fusão dos compostos puros por DSC. Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 3. De salientar que não existem dados referentes às temperaturas de fusão e entalpias de fusão destes LIFs na literatura. Tendo em conta os dados apresentados na Tabela 3, pode observar-se que os LIFs puros estudados apresentam temperaturas de fusão muitas elevadas e em alguns casos superior aos 373,15 K, temperatura que é considerada de referência para se considerarem estes compostos como líquidos iônicos.¹

Tabela 3. Temperaturas de fusão e entalpias de fusão dos líquidos iônicos fluorados puros.

LIFs	$M_r /$ (g.mol ⁻¹)	$T_f /$ (K)	$\Delta_{fus}H /$ (kJ.mol ⁻¹)
[C ₄ C ₁ pyr][N(C ₄ F ₉ SO ₂) ₂]	722,38	374,05	5,99
[C ₄ C ₁ pyr][C ₄ F ₉ SO ₃]	441,35	360,72	12,98
[N _{1112(OH)}][C ₄ F ₉ SO ₃]	403,22	448,80	3,66
[C ₂ C ₁ pyr][N(C ₄ F ₉ SO ₂) ₂]	694,32	430,65	7,89
[C ₂ C ₁ pyr][CF ₃ SO ₃]	263,13	383,60	6,67

Após a caracterização dos compostos puros, estudaram-se quatro misturas diferentes de LIFs, nomeadamente [C₄C₁pyr][N(C₄F₉SO₂)₂] + [C₄C₁pyr][C₄F₉SO₃], [C₂C₁pyr][N(C₄F₉SO₂)₂] + [C₂C₁pyr][CF₃SO₃], [C₄C₁pyr][N(C₄F₉SO₂)₂] + [C₂C₁pyr][N(C₄F₉SO₂)₂], [C₄C₁pyr][C₄F₉SO₃] + [N_{1112(OH)}][C₄F₉SO₃]. A escolha das misturas binárias dos LIFs foi efetuada de forma que cada par tenha um ião em comum (anião ou catião) de modo que se possa determinar corretamente a composição das misturas. Para cada caso, as misturas são compostas por três constituintes e dois componentes. Após a análise por DSC, verificou-se que duas destas misturas ([C₄C₁pyr][N(C₄F₉SO₂)₂] + [C₄C₁pyr][C₄F₉SO₃] e [C₂C₁pyr][N(C₄F₉SO₂)₂] + [C₂C₁pyr][CF₃SO₃]) apresentam um equilíbrio de fases esperado, dando origem a um ponto eutético (comportamento ideal), enquanto as restantes misturas

([C₄C₁pyr][N(C₄F₉SO₂)₂] + [C₂C₁pyr][N(C₄F₉SO₂)₂] e [C₄C₁pyr][C₄F₉SO₃] + [N_{1112(OH)}][C₄F₉SO₃]) mostraram resultados bastante interessantes e fora do comportamento ideal.

3.1.1. Mistura binária [C₄C₁pyr][N(C₄F₉SO₂)₂] + [C₄C₁pyr][C₄F₉SO₃]

Para a mistura constituída por [C₄C₁pyr][N(C₄F₉SO₂)₂] + [C₄C₁pyr][C₄F₉SO₃] foi mantido o catião e variou-se o anião entre os dois LIFs. Nesta mistura binária, o ponto eutético experimental no diagrama de fases tem uma composição molar de $x_{[C_4C_1pyr][N(C_4F_9SO_2)_2]} = 0,48$, como se pode ver na Figura 14. Este ponto específico pode ser também calculado pela análise do gráfico de Tamman⁸², que é o gráfico da entalpia em função da composição da mistura, apresentado na Figura 15. O gráfico de Tamman permite identificar as regiões associadas ao ponto eutético através dos dados da entalpia obtidos por DSC de cada uma destas regiões e para cada composição. Os resultados obtidos a partir da equação da idealidade (11) e do COSMO-RS estão apresentados na Figura 14 e no Anexo 2. O comportamento da mistura ideal foi calculado a partir da equação (11), em que, x_i^{id} é a composição molar ideal do componente i , $\Delta_{fus}H$ é a entalpia de fusão do componente puro i , T_{fus} é a temperatura de fusão do componente puro i , R é a constante universal dos gases (8,314 J.mol⁻¹.K⁻¹) e T é a temperatura de fusão da mistura.

$$\ln x_i^{id} = \frac{\Delta_{fus}H}{R} \left(\frac{1}{T_{fus}} - \frac{1}{T} \right) \quad (11)$$

A Tabela 4 apresenta os dados experimentais das temperaturas de fusão e restantes transições, e as respetivas entalpias de fusão de cada mistura para cada composição molar, obtidas a partir do DSC.

Tabela 4. Temperaturas e entalpias de fusão e transição da mistura $[\text{C}_4\text{C}_1\text{pyr}][\text{N}(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)_2] + [\text{C}_4\text{C}_1\text{pyr}][\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3]$ para cada composição molar.

$x_{[\text{C}_4\text{C}_1\text{pyr}][\text{N}(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)_2]}$ / (mol.mol ⁻¹)	T_f / (K)	$\Delta_{fus}H$ / (kJ.mol ⁻¹)	T_{tr1} / (K)	$\Delta_{tr1}H$ / (kJ.mol ⁻¹)
0,00	360,72 ± 0,02	13,12 ± 0,55	-	-
0,07	357,52 ± 0,37	21,47 ± 0,07	-	-
0,17	347,56 ± 0,20	12,30 ± 0,62	304,75 ± 0,07	1,92 ± 0,00
0,29	333,75 ± 0,42	6,30 ± 0,21	307,07 ± 0,46	3,29 ± 0,01
0,38	323,34 ± 2,24	2,02 ± 0,14	305,10 ± 1,94	5,93 ± 0,02
0,48	312,19 ± 0,07	0,24 ± 0,08	306,32 ± 0,09	9,16 ± 0,00
0,59	314,67 ± 0,41	0,22 ± 0,04	306,00 ± 0,68	7,18 ± 1,19
0,69	332,06 ± 0,54	2,60 ± 1,06	305,41 ± 0,27	2,87 ± 0,51
0,74	338,59 ± 0,47	1,68 ± 0,14	304,61 ± 0,27	1,75 ± 0,39
0,79	347,81 ± 0,19	2,58 ± 0,22	-	-
0,84	355,84 ± 0,17	471 ± 0,50	-	-
0,89	362,55 ± 0,12	5,51 ± 0,11	-	-
0,93	368,45 ± 0,16	7,59 ± 0,43	-	-
1,00	374,05 ± 0,22	5,99 ± 0,02	-	-

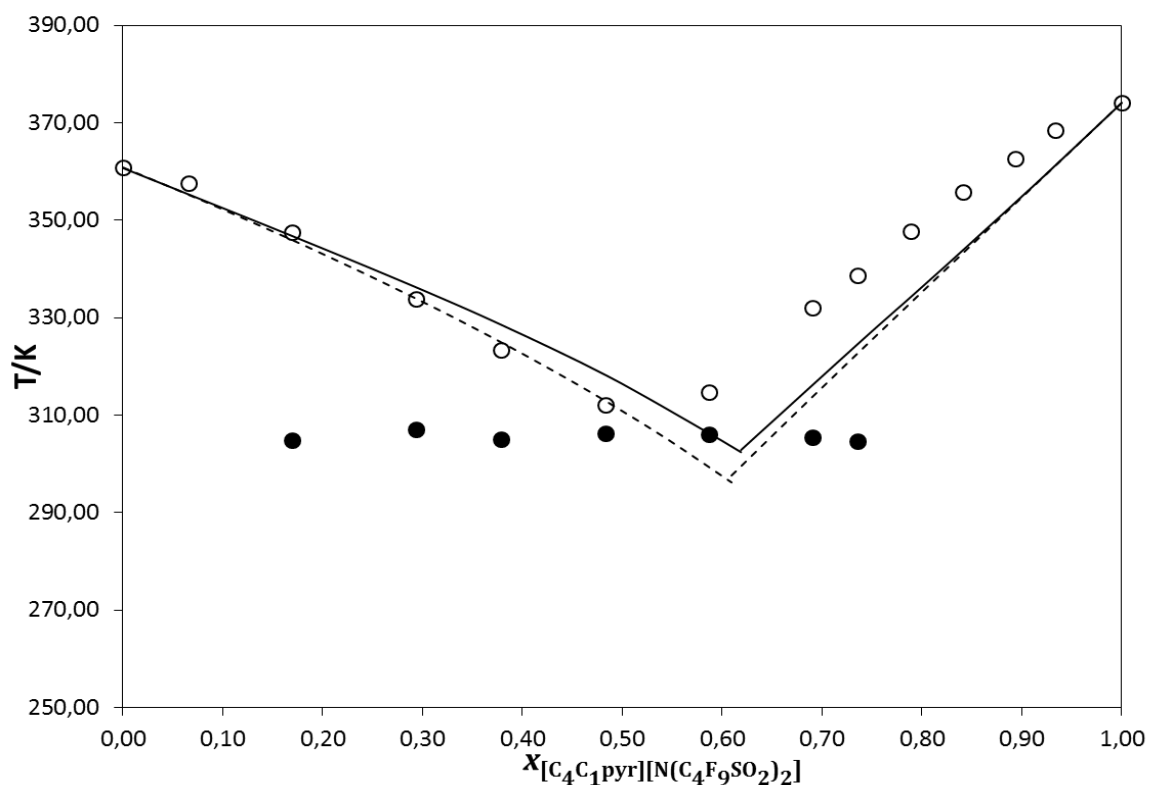


Figura 14. Diagrama de equilíbrio sólido-líquido da mistura $[C_4C_1pyr][N(C_4F_9SO_2)_2] + [C_4C_1pyr][C_4F_9SO_3]$. Transição sólido-líquido (\circ) e transição sólido-sólido (\bullet) obtidas experimentalmente pelo DSC. Ajuste através da equação 11 para uma mistura ideal (--). Resultados obtidos pelo COSMO-RS (-).

A partir da Figura 14, pode observar-se que o ponto eutético experimental no diagrama tem uma composição molar de $x_{[C_4C_1pyr][N(C_4F_9SO_2)_2]} = 0,48$, que corresponde à temperatura de fusão de 312,19 K. O ponto eutético ideal, calculado a partir da equação (11), localiza-se na composição molar de $x_{[C_4C_1pyr][N(C_4F_9SO_2)_2]} = 0,61$ que corresponde a uma temperatura de fusão de 297,64 K. O diagrama previsto pelo COSMO-RS leva a um ponto eutético com uma fração molar de $x_{[C_4C_1pyr][N(C_4F_9SO_2)_2]} = 0,62$ que corresponde à temperatura de fusão de 302,83 K.

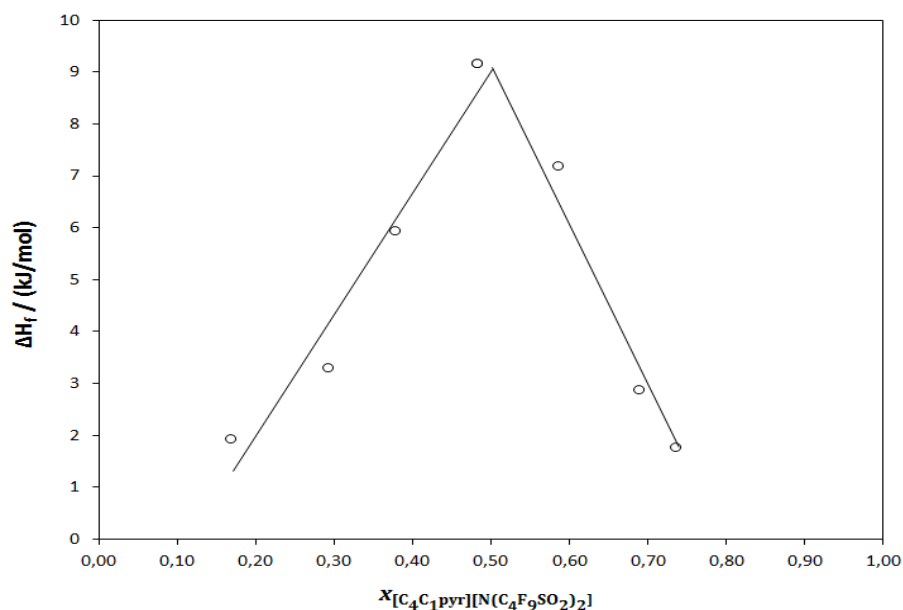


Figura 15. Gráfico de Tamman da mistura $[C_4C_1pyr][N(C_4F_9SO_2)_2] + [C_4C_1pyr][C_4F_9SO_3]$. Entalpia da fusão (\circ) em função da fração molar de $[C_4C_1pyr][N(C_4F_9SO_2)_2]$. As linhas de tendência são ajustes lineares aos valores das entalpias.

Com o gráfico de Tamman verifica-se que a composição molar do ponto eutético experimental é próximo á $x_{[C_4C_1pyr][N(C_4F_9SO_2)_2]} = 0,48$, através dos ajustes lineares, sendo que a interseção das duas funções lineares resulta num ponto eutético próximo do experimental.

A fim de caracterizar as misturas com menor ponto de fusão e com maior potencial de aplicação, foram determinadas algumas propriedades físico-químicas, nomeadamente viscosidade e densidade que estão ilustradas na Figura 16, respetivamente. Os dados das propriedades físico-químicas estão apresentadas em Anexo.

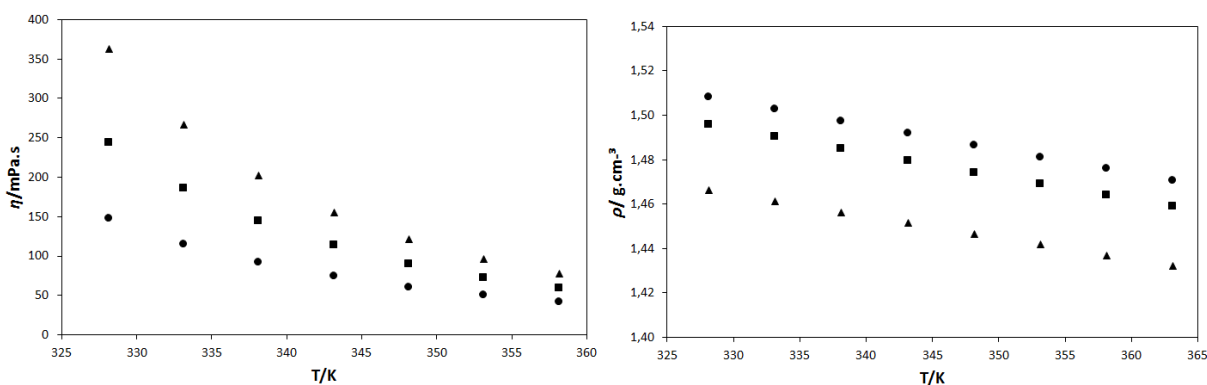


Figura 16. Viscosidade e densidade de algumas misturas de $[C_4C_1pyr][N(C_4F_9SO_2)_2] + [C_4C_1pyr][C_4F_9SO_3]$ nas seguintes frações molares: $x_{[C_4C_1pyr][N(C_4F_9SO_2)_2]} = 0,38$ (\blacktriangle); $x_{[C_4C_1pyr][N(C_4F_9SO_2)_2]} = 0,48$ (\blacksquare); $x_{[C_4C_1pyr][N(C_4F_9SO_2)_2]} = 0,59$ (\bullet).

Na Figura 14 observa-se que a viscosidade dinâmica aumenta à medida que diminui a quantidade de $[\text{C}_4\text{C}_1\text{pyr}][\text{N}(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)_2]$ na mistura, o que se pode dever à estrutura do anião $[\text{N}(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)_2]^-$ que por ser mais volumoso proporciona maior fluidez à mistura. Relativamente à densidade, o comportamento é o inverso da viscosidade, fazendo com que esta propriedade aumente com a quantidade de $[\text{C}_4\text{C}_1\text{pyr}][\text{N}(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)_2]$.

Como o sistema estudado tem um comportamento próximo ao comportamento ideal, então pode-se prever, a partir do cálculo dos coeficientes de atividade da fase líquida (γ_i^l), o desvio à idealidade de um componente num determinado solvente. O cálculo do coeficiente de atividade na fase líquida foi estimado a partir da equação (12):

$$\ln \gamma_i^l = [\ln x_i^{id} - \ln x_i^{exp}] \quad (12)$$

A Figura 17 representa o coeficiente de actividade em função da composição molar experimental para a mistura $[\text{C}_4\text{C}_1\text{pyr}][\text{N}(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)_2] + [\text{C}_4\text{C}_1\text{pyr}][\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3]$. A partir da Figura 17, pode-se observar um comportamento aproximado ao comportamento ideal, uma vez que o comportamento ideal corresponde a um γ_i^l de aproximadamente 1. Na mesma figura observa-se que à medida que aumenta a composição molar de cada um dos LIFs os coeficientes de atividade estão mais próximo do comportamento ideal.

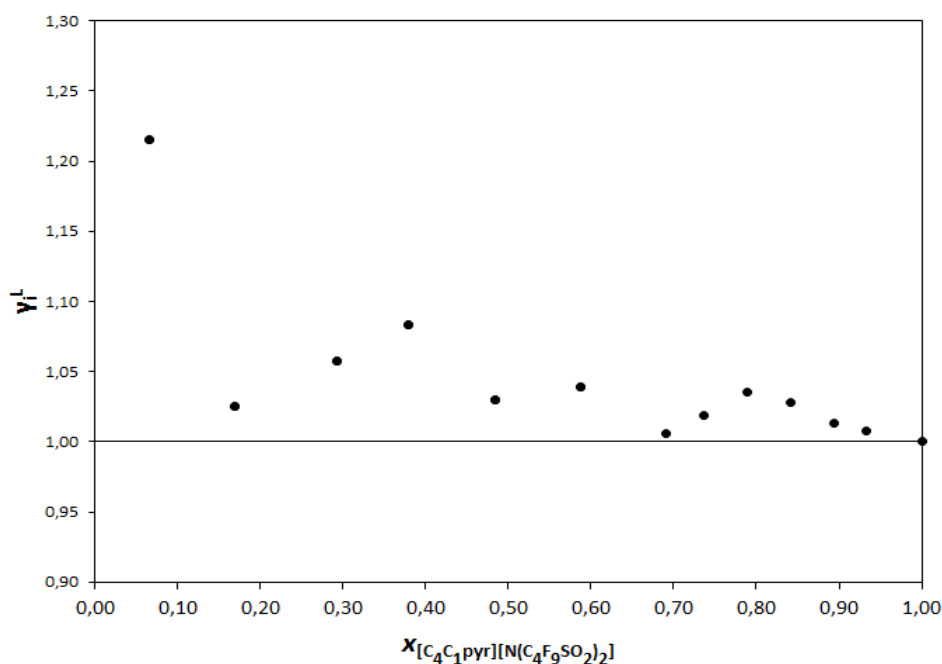


Figura 17. Coeficientes de atividade para a mistura $[\text{C}_4\text{C}_1\text{pyr}][\text{N}(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)_2] + [\text{C}_4\text{C}_1\text{pyr}][\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3]$.

3.1.2. Mistura binária [C₂C₁pyr][N(C₄F₉SO₂)₂] + [C₂C₁pyr][CF₃SO₃]

Avaliando a mistura binária [C₂C₁pyr][N(C₄F₉SO₂)₂] + [C₂C₁pyr][CF₃SO₃] é possível verificar, a partir do diagrama do ESL apresentado na Figura 18, a formação de um ponto eutéctico obtido experimentalmente para $x_{[C_2C_1pyr][N(C_4F_9SO_2)_2]} = 0,39$. Estes dados foram confirmados com o gráfico de Tamman apresentado na Figura 19. A Figura 16 também apresenta o comportamento ideal desta mistura calculada a partir da equação () e também o comportamento calculado pelo COSMO-RS.

Os dados experimentais da temperatura de fusão e transição e respetivas entalpias de mistura para cada composição molar obtidas a partir do DSC, estão apresentadas na Tabela 5. Os resultados correspondentes à equação (11) e COSMO-RS estão apresentados em Anexo 3.

Tabela 5. Temperaturas e entalpias de fusão e transição da mistura [C₂C₁pyr][N(C₄F₉SO₂)₂] + [C₂C₁pyr][CF₃SO₃] para cada composição molar.

$x_{[C_2C_1pyr][N(C_4F_9SO_2)_2]}$ / (mol.mol ⁻¹)	T_f / (K)	$\Delta_{fus}H$ / (kJ.mol ⁻¹)	T_{r1} / (K)	$\Delta_{tr1}H$ / (kJ.mol ⁻¹)
0,00	383,60 ± 0,07	6,67 ± 0,07	-	-
0,09	371,68 ± 0,25	18,05 ± 0,21	355,08 ± 0,27	6,92 ± 0,10
0,21	364,85 ± 0,04	8,48 ± 0,21	356,90 ± 0,22	13,45 ± 0,15
0,27	361,36 ± 0,04	4,97 ± 0,08	357,07 ± 0,02	17,33 ± 0,30
0,33	359,90 ± 0,04	1,76 ± 0,25	357,11 ± 0,01	18,00 ± 0,40
0,39	356,94 ± 0,07	17,71 ± 0,14	356,94 ± 0,07	17,71 ± 0,14
0,46	365,40 ± 0,13	2,54 ± 0,13	356,47 ± 0,11	14,89 ± 0,15
0,59	377,50 ± 0,07	6,15 ± 0,25	355,79 ± 0,06	10,29 ± 0,05
0,67	386,70 ± 1,46	2,84 ± 0,27	355,08 ± 0,05	6,08 ± 0,03
0,77	399,35 ± 0,71	3,57 ± 0,17	353,20 ± 0,07	4,07 ± 0,27
0,89	416,65 ± 0,28	2,74 ± 0,16	347,94 ± 0,28	0,54 ± 0,02
1,00	430,65 ± 0,00	7,89 ± 0,21	-	-

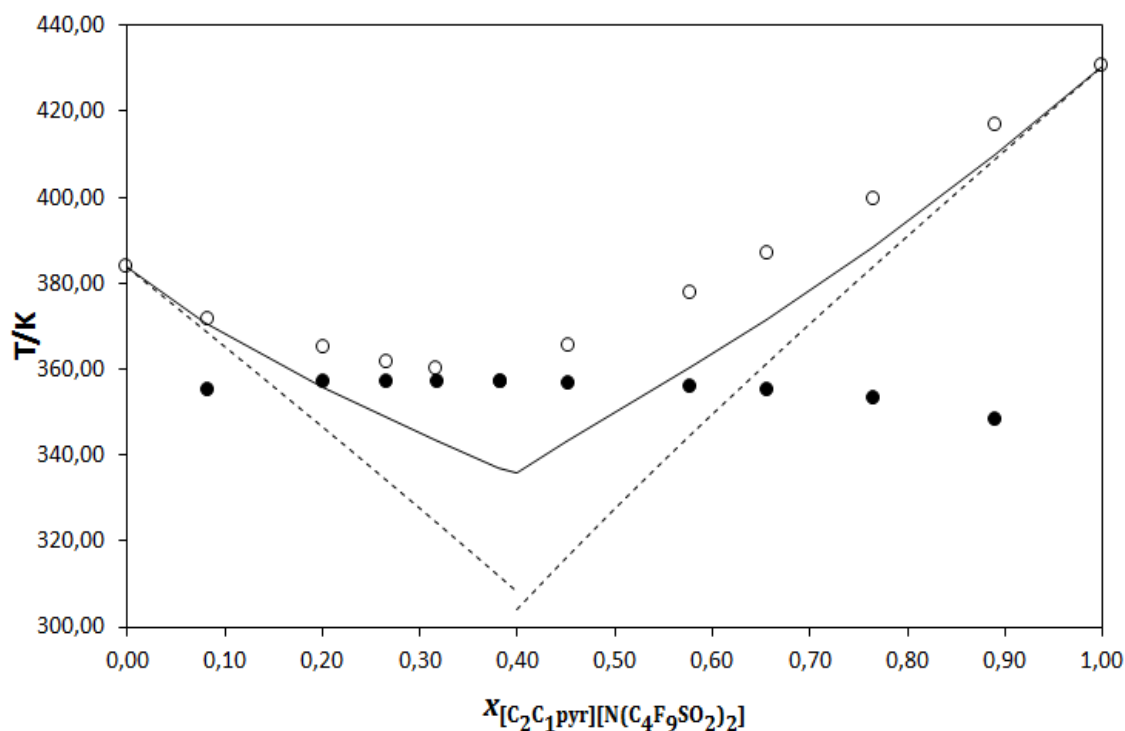


Figura 18. Diagrama de equilíbrio sólido-líquido da mistura $[C_2C_1pyr][N(C_4F_9SO_2)_2]$ + $[C_2C_1pyr][CF_3SO_3]$. Transição sólido-líquido (\circ) e transição sólido-sólido (\bullet) obtidas experimentalmente pelo DSC. Ajuste através da equação 9 para uma mistura ideal (- -). Resultados obtidos pelo COSMO-RS (-).

Na Figura 18 observa-se a formação de um ponto eutético experimental obtido para $x_{[C_2C_1pyr][N(C_4F_9SO_2)_2]} = 0,39$ que corresponde à temperatura de 356,94 K. O resultado obtido a partir da equação ideal mostra que o ponto eutético aparece a $x_{[C_2C_1pyr][N(C_4F_9SO_2)_2]} = 0,40$ com uma temperatura de fusão de 304,22 K e através do COSMO-RS prevê-se que este ponto apareça a $x_{[C_2C_1pyr][N(C_4F_9SO_2)_2]} = 0,40$ que corresponde à temperatura de 335,63 K. Neste caso o desvio dos dados experimentais com respeito ao comportamento ideal calculado com o COSMO-RS é maior que para a mistura $[C_4C_1pyr][N(C_4F_9SO_2)_2]$ + $[C_4C_1pyr][C_4F_9SO_3]$.

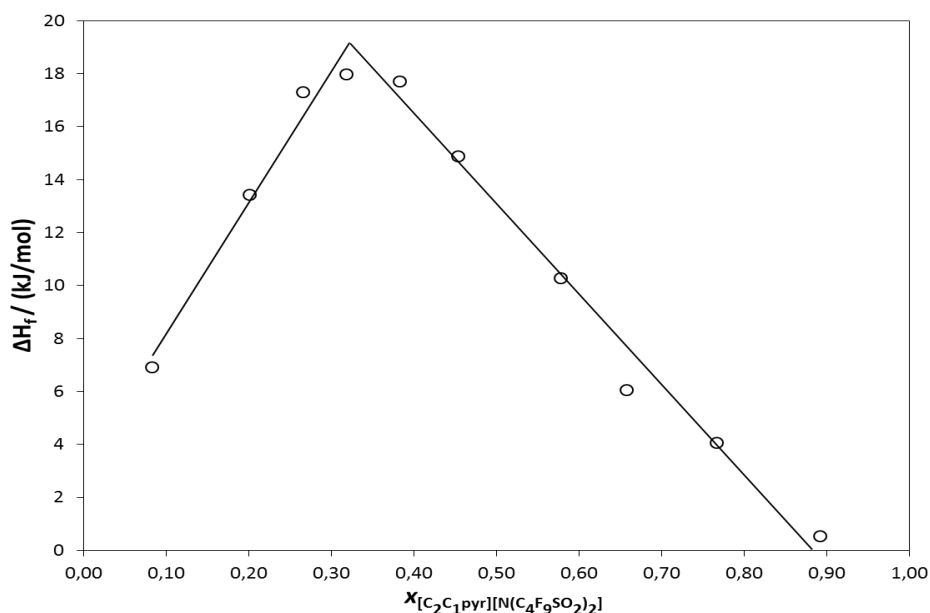


Figura 19. Gráfico de Tamman da mistura $[C_2C_1pyr][N(C_4F_9SO_2)_2] + [C_2C_1pyr][CF_3SO_3]$. Entalpia da fusão (\circ) em função da fração molar de $[C_2C_1pyr][N(C_4F_9SO_2)_2]$. As linhas de tendência são ajustes lineares aos valores das entalpias.

A partir do gráfico de Tamman, apresentado na Figura 19, verifica-se que a composição molar do eutético encontra-se no ponto $x_{[C_2C_1pyr][N(C_4F_9SO_2)_2]} = 0,39$, que corresponde a uma temperatura de fusão 356,94 K, o que confirma a composição molar do ponto eutético apresentada na Figura 18.

Os coeficientes de atividade na fase líquida foram também determinados para prever o desvio à idealidade de cada componente. O cálculo do coeficiente de atividade na fase líquida foi estimado a partir da equação (10), e encontram-se apresentados na Figura 20 em função da composição. Na Figura 20 observa-se um comportamento aproximado ao comportamento ideal, sendo que à medida que aumenta a composição molar, o coeficiente de atividade aproxima-se do valor ideal (um). Comparando estes resultados com os resultados do γ_i^l da mistura $[C_4C_1pyr][N(C_4F_9SO_2)_2] + [C_4C_1pyr][C_4F_9SO_3]$ (Figura 17), nota-se que o desvio à idealidade neste caso é menor que o desvio observado para a mistura $[C_4C_1pyr][N(C_4F_9SO_2)_2] + [C_4C_1pyr][C_4F_9SO_3]$.

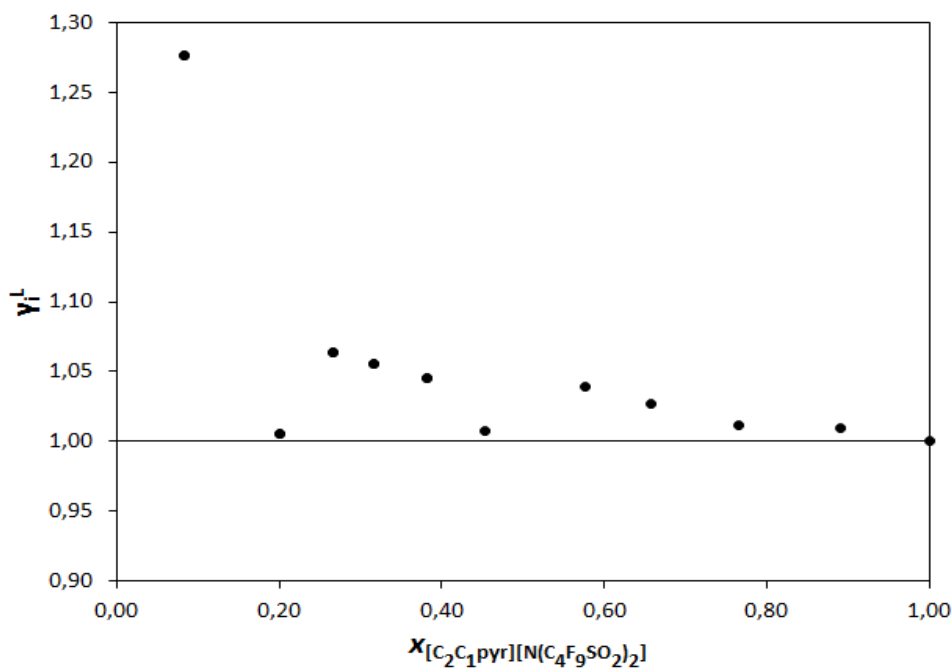


Figura 20. Coeficientes de atividades da mistura $[C_2C_1pyr][N(C_4F_9SO_2)_2] + [C_2C_1pyr][CF_3SO_3]$.

3.1.3. Mistura binária $[C_4C_1pyr][N(C_4F_9SO_2)_2] + [C_2C_1pyr][N(C_4F_9SO_2)_2]$

Considerando a mistura $[C_4C_1pyr][N(C_4F_9SO_2)_2] + [C_2C_1pyr][N(C_4F_9SO_2)_2]$, em que foi mantido o mesmo anião e apenas se alterou o comprimento da cadeia alquílica lateral do catião, pode-se observar a formação de uma solução sólida, onde os dois compostos se combinam e formam uma única mistura cristalina. Neste caso, a fase sólida pode ser considerada como um sistema monofásico como é apresentado no diagrama de ESL da Figura 21. Para confirmar a estrutura da mistura foram realizados ensaios de difração de raios-X, ilustrados na Figura 22. Foi também utilizada microscopia ótica para obtenção de imagens na fase sólida e líquida desta mistura a várias temperaturas. Os dados experimentais de temperatura e entalpia de fusão da mistura para cada composição molar, obtidas a partir do DSC, estão apresentadas na Tabela 6.

Tabela 6. Temperaturas e entalpias de fusão da mistura $[\text{C}_4\text{C}_1\text{pyr}][\text{N}(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)_2]$ + $[\text{C}_2\text{C}_1\text{pyr}][\text{N}(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)_2]$ para cada composição da mistura,

$x_{[\text{C}_4\text{C}_1\text{pyr}][\text{N}(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)_2]}$ (mol.mol ⁻¹)	T_f / (K)	$\Delta_{fus}H$ / (kJ.mol ⁻¹)
0,00	430,65 ± 0,05	7,89 ± 0,20
0,10	424,55 ± 0,05	16,65 ± 0,64
0,24	411,10 ± 0,09	13,05 ± 0,76
0,39	401,35 ± 0,02	13,96 ± 0,66
0,49	395,35 ± 0,27	12,70 ± 0,25
0,59	390,80 ± 0,07	13,81 ± 0,01
0,74	384,30 ± 0,21	11,47 ± 0,09
0,89	379,60 ± 0,21	12,01 ± 0,45
1,00	373,45 ± 0,25	5,99 ± 0,02

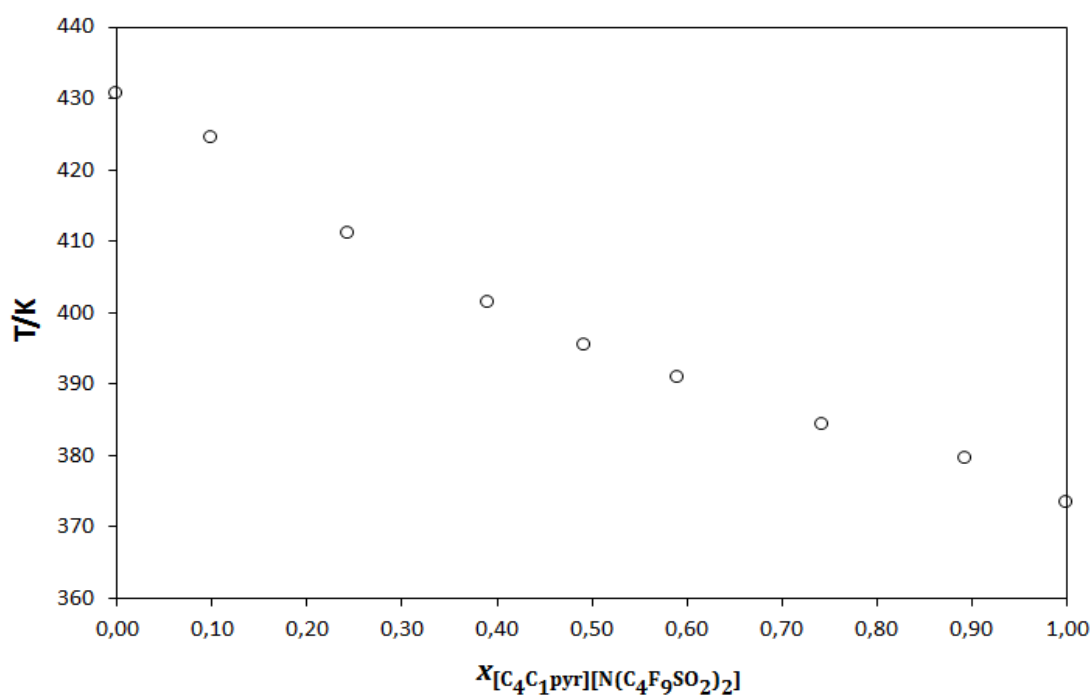


Figura 21. Diagrama sólido-líquido da mistura $[\text{C}_4\text{C}_1\text{pyr}][\text{N}(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)_2]$ + $[\text{C}_2\text{C}_1\text{pyr}][\text{N}(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)_2]$. Transição sólido-líquido obtida pelo DSC (○).

Pelo análise do diagrama ESL referente à mistura em estudo, demonstra-se a presença de um comportamento sólido da mistura e uma diminuição da temperatura de fusão experimental à medida que aumenta a composição molar do $[\text{C}_4\text{C}_1\text{pyr}][\text{N}(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)_2]$.

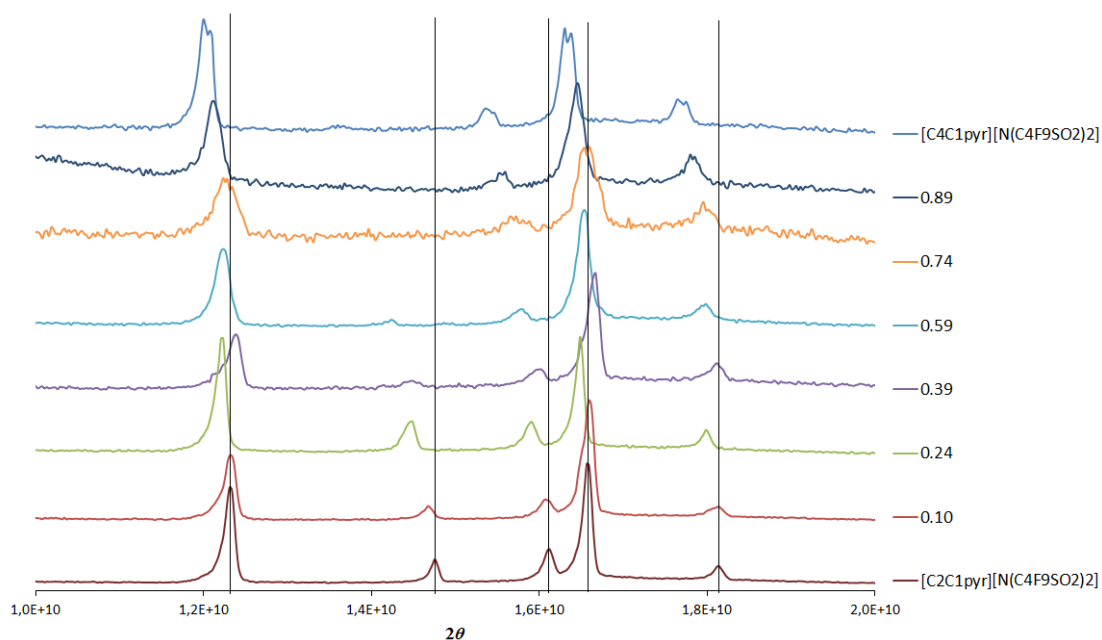


Figura 22. Difração de raios-X da mistura $[\text{C}_4\text{C}_1\text{pyr}][\text{N}(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)_2] + [\text{C}_2\text{C}_1\text{pyr}][\text{N}(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)_2]$.

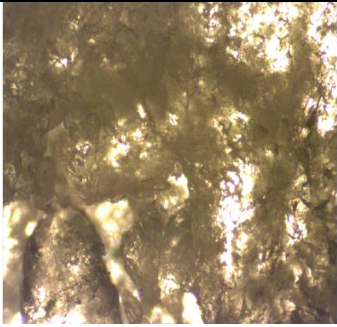
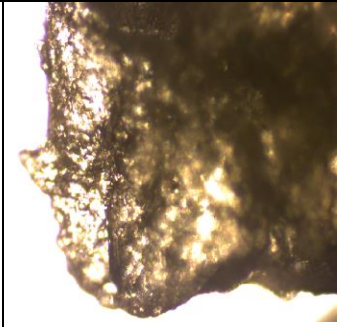
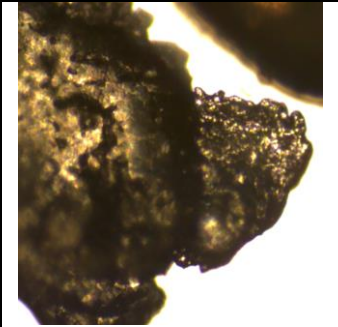
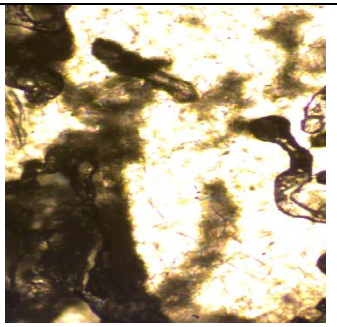
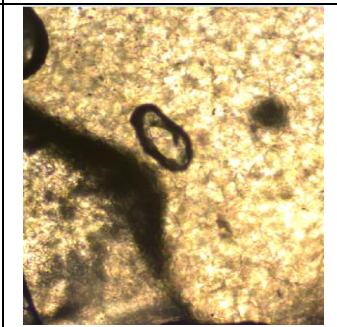
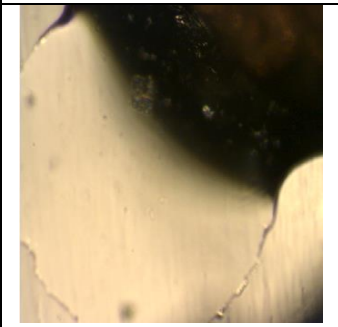
Através da análise da Figura 22, observa-se que o comportamento das estruturas cristalinas são idênticas à medida que aumenta a composição molar do $[\text{C}_4\text{C}_1\text{pyr}][\text{N}(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)_2]$. Este comportamento evidencia-se pelo desaparecimento de alguns picos. Para a mistura correspondente a $x_{[\text{C}_2\text{C}_1\text{pyr}][\text{N}(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)_2]} = 0,24$ para $2\theta \approx 1,2 \times 10^{10}$ observa-se um ligeiro deslocamento dos picos ao longo da composição molar do LI $[\text{C}_4\text{C}_1\text{pyr}][\text{N}(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)_2]$, e para $2\theta \approx 1,4 \times 10^{10}$ observa-se o desaparecimento do pico à medida que aumenta a concentração molar do LI.

O fato de se ter o mesmo anião e uma mínima variação no catião, um dos catiões é 1-butil-1-metilpirrolidínio e o outro é 1-etil-1-metilpirrolidínio variando portanto apenas o número de carbonos na cadeia alquílica lateral do catião, pode justificar a facilidade de se formar uma mistura sólida com ambos os LIFs, sendo que o perfil dos raios-X da mistura em toda a gama de composições molares é muito semelhante ao raios-X dos compostos puros.

De forma a visualizar melhor as transições que ocorrem antes e depois da fusão foram observados os cristais através de microscopia ótica, com uma velocidade de aquecimento de $2 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$. As composições molares escolhidas foram 0,59, 0,74 e 0,89 por causa do limite máximo de temperatura do aparelho, sendo que a temperatura de fusão teria que ser inferior a 393,15 K. As imagens obtidas antes e depois da fusão estão apresentadas na Tabela 7. Em comparação com a temperatura de fusão obtida pelo DSC pode-se dizer que a temperatura em

que se observou a fusão a partir de microscopia é ligeiramente maior que a T_f obtida pelo DSC, respetivamente à composição molar de 0,74 e 0,89.

Tabela 7. Imagens de microscopia ótica antes e depois da fusão da mistura $[\text{C}_4\text{C}_1\text{pyr}][\text{N}(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)_2] + [\text{C}_2\text{C}_1\text{pyr}][\text{N}(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)_2]$.

$x_{[\text{C}_4\text{C}_1\text{pyr}][\text{N}(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)_2]}$ (mol.mol ⁻¹)	0,59	0,74	0,89
	Antes da fusão		
	365,10 K	363,44 K	375,00 K
Imagens			
	Depois da fusão		
	390,84 K	390,81 K	383,92 K
			

3.1.4. Mistura binária $[\text{C}_4\text{C}_1\text{pyr}][\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3] + [\text{N}_{1112}(\text{OH})][\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3]$

Os resultados mais interessantes e inesperados deste estudo foram encontrados com a mistura de $[\text{C}_4\text{C}_1\text{pyr}][\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3]$ (que podemos denominar como o composto P) + $[\text{N}_{1112}(\text{OH})][\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3]$ (que podemos denominar como o composto C), em que foi mantido o mesmo anião e alterado o catião. O diagrama do ESL representado na Figura 23, revela a presença de dois cristais mistos diferentes, o composto C3P ($\approx 75\%$ do composto C e 25% do P) que corresponde a $x_{[\text{C}_4\text{C}_1\text{pyr}][\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3]} = 0,24$ com uma temperatura de fusão 399,85 K e o composto C2P ($\approx 67\%$

do composto C e 33% do P) que corresponde a $x_{[C_4C_1pyr][C_4F_9SO_3]} = 0,32$ cuja temperatura de fusão é de 378,05 K, estes dois compostos são compostos peritéticos. De acordo com os resultados de difração de raios-X (Figura 24), temos a formação de um composto intermédio (C3P). Os dados experimentais das temperaturas de fusão e transição e as suas respetivas entalpias estão apresentados na Tabela 8 e Tabela 9.

Tabela 8. Temperaturas e entalpias de fusão e transição da mistura $[C_4C_1pyr][C_4F_9SO_3] + [N_{1112(OH)}][C_4F_9SO_3]$ para cada composição molar.

$x_{[C_4C_1pyr][N(C_4F_9SO_2)_2]}$ / (mol.mol ⁻¹)	T_f / (K)	$\Delta_{fus}H$ / (kJ.mol ⁻¹)	T_{r1} / (K)	$\Delta_{tr1}H$ / (kJ.mol ⁻¹)
0,00	448,80 ± 0,35	3,66 ± 1,28	-	-
0,06	435,85 ± 0,98	7,25 ± 0,48	366,66 ± 1,24	2,13 ± 0,16
0,09	428,95 ± 0,71	6,12 ± 0,34	359,89 ± 0,21	2,95 ± 0,15
0,15	416,85 ± 1,56	2,31 ± 0,25	358,50 ± 2,27	3,01 ± 0,01
0,21	403,25 ± 0,42	1,73 ± 0,23	358,47 ± 0,19	1,74 ± 0,31
0,22	399,65 ± 2,55	1,44 ± 0,11	355,76 ± 4,64	1,38 ± 0,06
0,24	399,85 ± 0,71	1,16 ± 0,06	359,34 ± 0,37	1,10 ± 0,28
0,28	389,80 ± 0,78	4,95 ± 0,01	359,47 ± 0,45	5,56 ± 0,01
0,32	378,05 ± 0,00	6,77 ± 0,29	357,80 ± 0,29	0,92 ± 0,01
0,38	377,25 ± 0,42	7,63 ± 0,01	358,10 ± 0,32	1,78 ± 0,04
0,48	377,80 ± 0,21	9,80 ± 0,14	360,95 ± 0,28	0,82 ± 0,14
0,58	376,80 ± 0,07	12,27 ± 0,24	363,62 ± 0,21	1,82 ± 0,09
0,68	376,60 ± 0,07	12,92 ± 0,14	365,12 ± 0,23	3,89 ± 0,36
0,78	373,55 ± 0,00	16,89 ± 0,00	361,35 ± 0,73	3,23 ± 0,11
0,85	369,34 ± 0,22	19,00 ± 0,14	355,85 ± 0,22	5,37 ± 0,02
0,94	361,16 ± 0,06	19,85 ± 0,00	-	-
1,00	360,72 ± 0,02	12,98 ± 0,55	-	-

Tabela 9. Temperaturas das outras duas transições correspondente aos cristais mistos da mistura $[C_4C_1pyr][C_4F_9SO_3] + [N_{1112(OH)}][C_4F_9SO_3]$ para cada composição molar.

$x_{[C_4C_1pyr][C_4F_9SO_3]}$ (mol.mol ⁻¹)	T_{r2} / (K)	T_{r3} / (K)
0,00	405,75	377,75
0,06	407,65	373,25
0,09	406,35	374,05
0,15	404,50	-
0,21	-	371,15
0,22	-	374,05
0,24	-	375,25
0,28	-	379,45

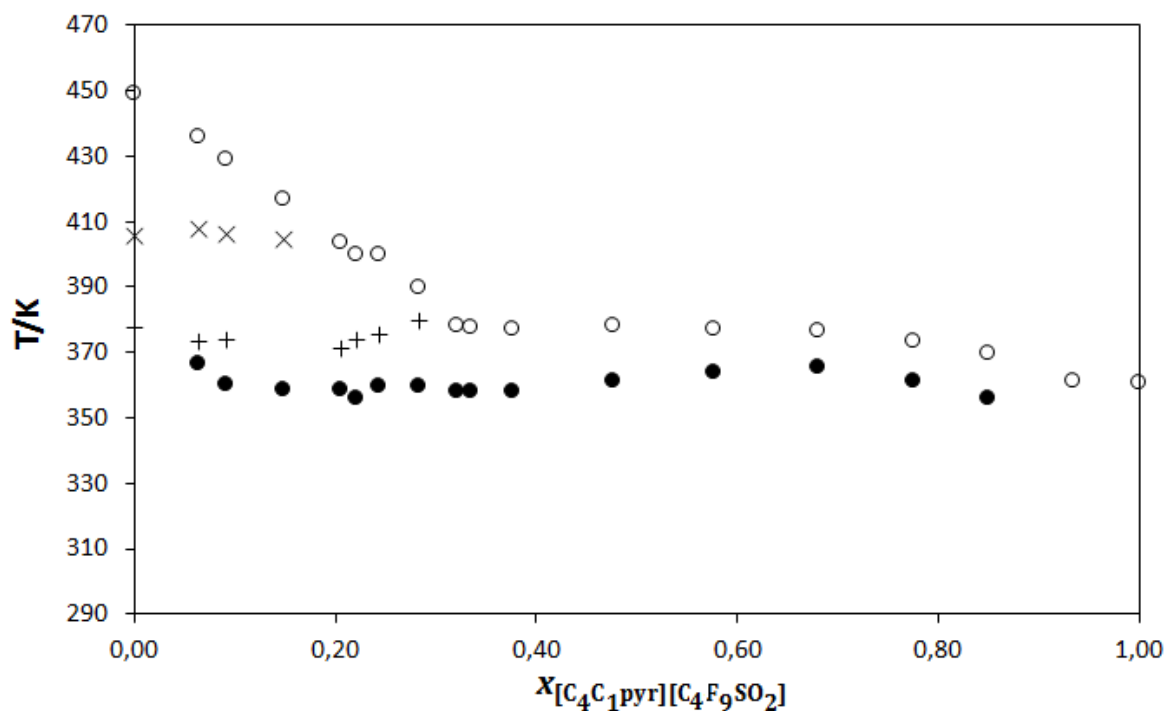


Figura 23. Diagrama sólido-líquido da mistura $[C_4C_1pyr][C_4F_9SO_3] + [N_{1112(OH)}][C_4F_9SO_3]$. Transição sólido-líquido, T_f , (○), e as transições sólido-sólido: transição, T_{r1} , (●); transição, T_{r2} , (×); e transição, T_{r3} , (+) obtidas experimentalmente pelo DSC.

Analisando o diagrama de equilíbrio sólido-líquido, na Figura 23, observam-se algumas transições de fases que ocorrem na mistura e a existência de dois cristais mistos. Pode-se dizer que se está na presença de dois compostos peritético: um à composição de $x_{[C_4C_1pyr][C_4F_9SO_3]} = 0,24$ e o outro à composição $x_{[C_4C_1pyr][C_4F_9SO_3]} = 0,32$. Para confirmar e compreender melhor

estas alterações, a amostra foi submetida a difractometria de raios-X, em que os resultados estão apresentados na Figura 24.

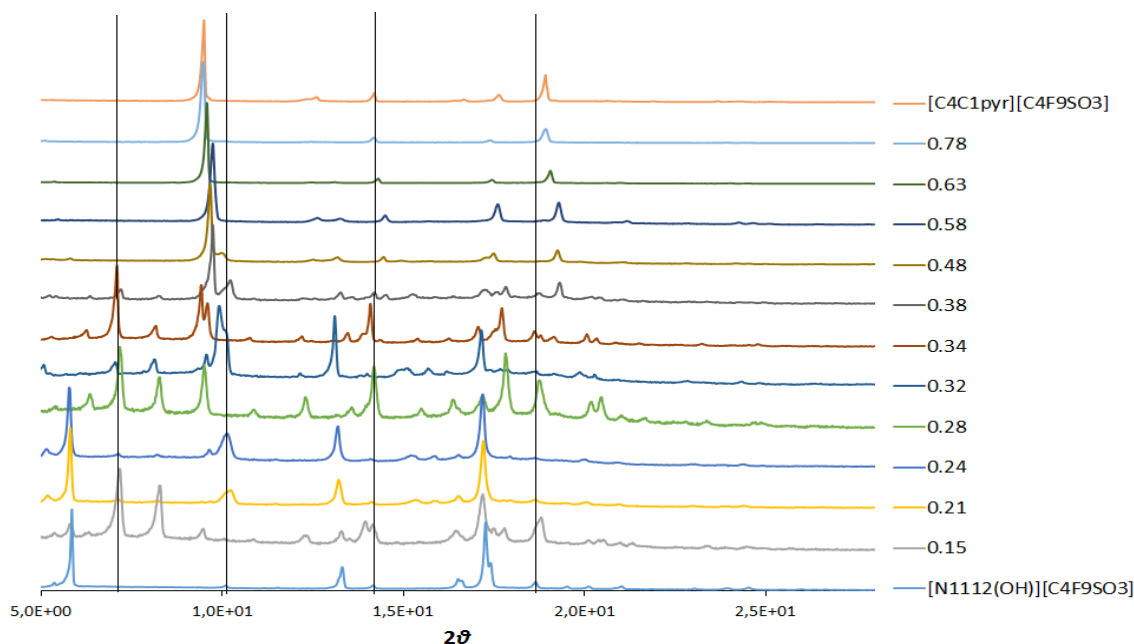


Figura 24. Difração de raios-X da mistura $[C_4C_1pyr][C_4F_9SO_3] + [N_{1112(OH)}][C_4F_9SO_3]$.

O difratograma obtido da mistura em estudo apresenta novas informações sobre as transições sólido-sólido das misturas em estudo. A Figura 24 mostra que temos um composto peritético, isto é, os dois componentes da mistura formaram um composto intermédio. O ponto peritético formado corresponde a uma composição molar de 0,24 cuja temperatura de fusão é 399,85 K (Tabela 8).

Observa-se que a partir da $x_{[C_4C_1pyr][C_4F_9SO_3]} = 0,24$ aparece um novo pico para $2\theta \approx 1,0 \times 10^1$, em que a intensidade deste pico aumenta com o aumento da composição molar do $[C_4C_1pyr][C_4F_9SO_3]$ na mistura. Comparando o difratograma das composições molares 0,15 e 0,28 com o difratograma $x_{[C_4C_1pyr][C_4F_9SO_3]} = 0,24$, observa-se uma diminuição da intensidade dos picos. Nos difratogramas das composições molares 0,15 e 0,28 surgem alguns picos que não aparecem no difratograma correspondente a $x_{[C_4C_1pyr][C_4F_9SO_3]} = 0,24$. Também se observa que à medida que aumenta a composição molar do $[C_4C_1pyr][C_4F_9SO_3]$ desaparecem alguns picos e surgem outros com menor intensidade.

Para interpretar melhor a estrutura cristalina, o componente puro $[N_{1112(OH)}][C_4F_9SO_3]$ e a mistura relativamente à composição molar 0,24 foi posteriormente analisada por difractometria de raios-X a várias temperaturas, sendo que os resultados estão apresentados na Figura 25 e Figura 26, respetivamente.

Analisando a Figura 25, nota-se que com o aumento da temperatura alguns picos desaparecem, como é o caso do pico relativo a $2\theta \approx 5,0 \times 10^0$, e também alguns picos aumentam de intensidade, como por exemplo o pico referente a $2\theta \approx 1,5 \times 10^1$.

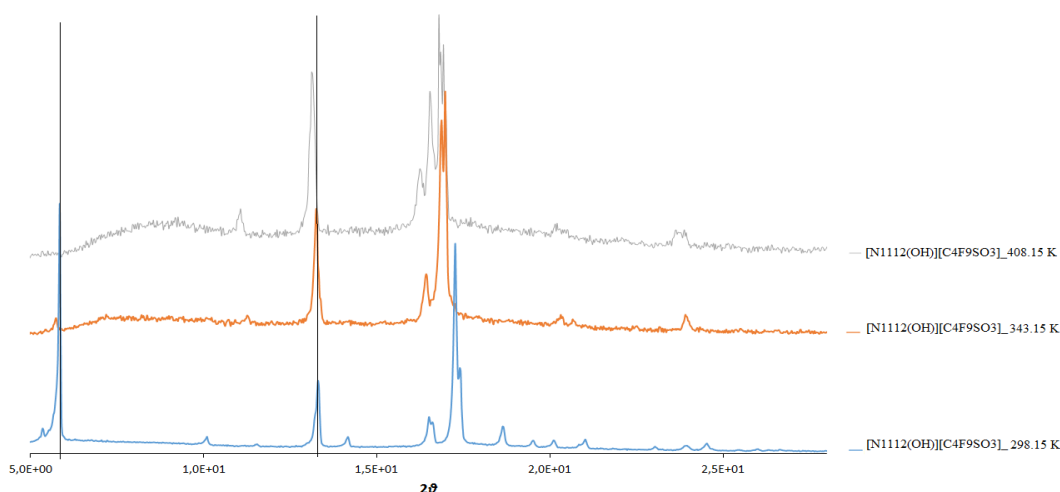


Figura 25. Difração de raios-X do componente puro $[N_{1112}(\text{OH})][C_4F_9SO_3]$ a várias temperaturas.

A mistura com composição molar 0,24 foi submetida também a difractometria de raios-X nas seguintes temperaturas: 289,15 K, 368,15 K e 378,15 K, tal como ilustrado na Figura 26, de forma a confirmar as transições vistas no diagrama sólido-líquido (Figura 23). Assim sendo pode dizer-se que quando existem alterações na estrutura cristalina ocorre uma transição de fases aquando da variação da temperatura.

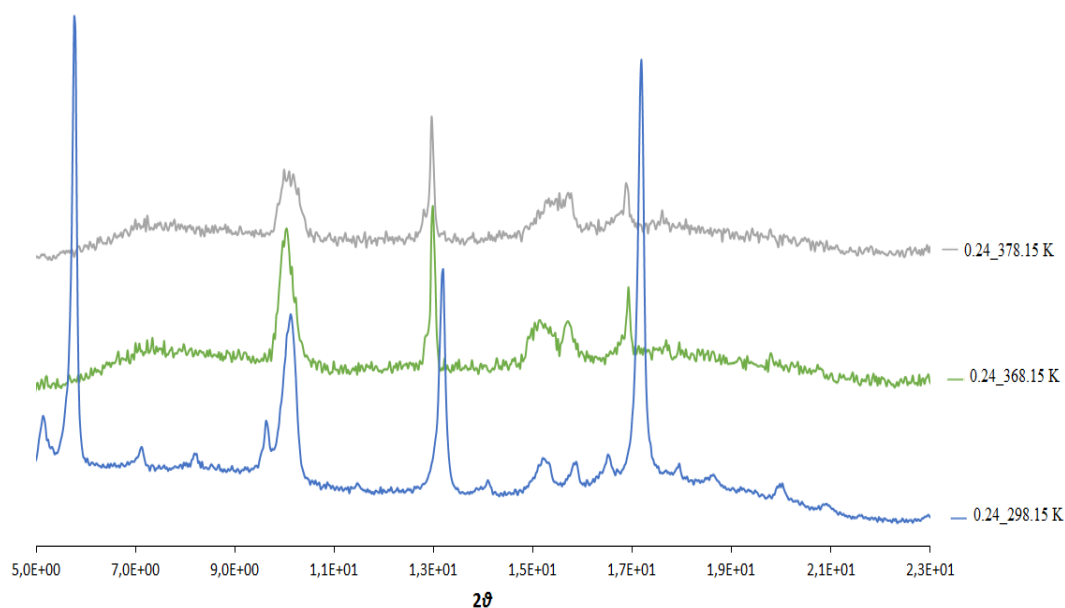
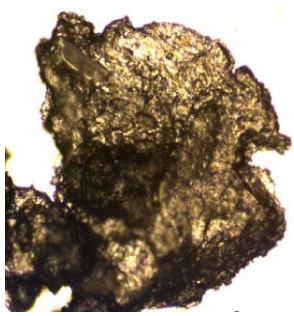
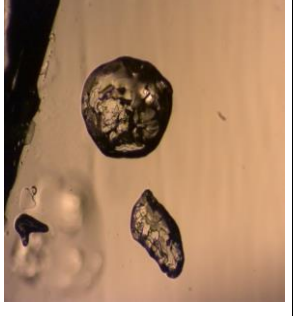
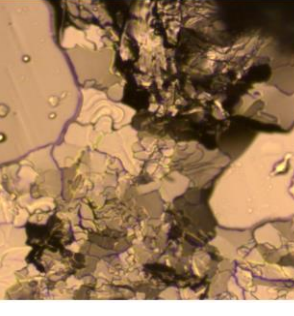
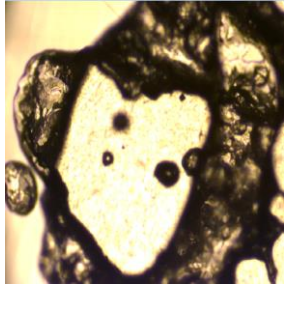
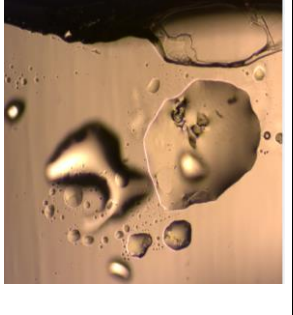
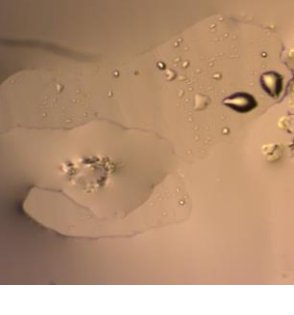


Figura 26. Difração de raios-X da mistura $[C_4C_1\text{pyr}][C_4F_9SO_3] + [N_{1112}(\text{OH})][C_4F_9SO_3]$ relativamente a uma composição molar de 0,24 a várias temperaturas.

Na Tabela 10, podem-se observar algumas transições que ocorrem na mistura nas seguintes composições molares de $[C_4C_1pyr][C_4F_9SO_3]$: 0,32, 0,48 e 0,78. Comparando a temperatura de fusão obtida pelo microscópio com a temperatura de fusão obtido a partir do DSC, nota-se que existem pequenas diferenças. E a partir das imagens obtidas dos sólidos das composições molares observadas, verifica-se que a estrutura cristalina da composição molar $x_{[C_4C_1pyr][C_4F_9SO_3]} = 0,32$ é diferente das outras duas o que confirma a existência do composto peritético, C2P, observado na Figura 23.

Tabela 10. Imagens obtidas por microscopia ótica antes e depois da fusão da mistura $[C_4C_1pyr][C_4F_9SO_3] + [N_{1112(OH)}][C_4F_9SO_3]$.

$x_{[C_4C_1pyr][C_4F_9SO_3]}$ (mol.mol ⁻¹)	0,32	0,48	0,78
	Antes da fusão		
	369,20 K	373,15 K	359,41K
Imagens			
	Depois da fusão		
	382,85 K	383,15 K	374,96 K
			

4. CONCLUSÃO

4.1. Conclusão

Neste trabalho foram preparadas novas misturas binárias de líquidos iónicos fluorados com o intuito de encontrar LIs e respetivas misturas que possam ser utilizados numa gama mais alargada de aplicações pela redução dos pontos de fusão, e cujos compostos puros apresentam temperaturas de fusão elevadas (maiores que 360,72 K). Em duas das misturas binárias estudadas, $[\text{C}_4\text{C}_1\text{pyr}][\text{N}(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)_2] + [\text{C}_4\text{C}_1\text{pyr}][\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3]$ e $[\text{C}_2\text{C}_1\text{pyr}][\text{N}(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)_2] + [\text{C}_2\text{C}_1\text{pyr}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$, foi mantido o mesmo catião variando o anião e obtiveram-se misturas com um comportamento ideal (eutéticas), enquanto as restantes, nomeadamente $[\text{C}_4\text{C}_1\text{pyr}][\text{N}(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)_2] + [\text{C}_2\text{C}_1\text{pyr}][\text{N}(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)_2]$ e $[\text{C}_4\text{C}_1\text{pyr}][\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3] + [\text{N}_{1112(\text{OH})}][\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3]$, em que se manteve o anião e variou-se o catião, obtiveram-se misturas com um comportamento não-ideal. Os diagramas de fases foram também descritos pelo modelo COSMO-RS em que foi possível prever o comportamento eutético das misturas $[\text{C}_4\text{C}_1\text{pyr}][\text{N}(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)_2] + [\text{C}_4\text{C}_1\text{pyr}][\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3]$ e $[\text{C}_2\text{C}_1\text{pyr}][\text{N}(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)_2] + [\text{C}_2\text{C}_1\text{pyr}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$, e também o desvio à idealidade relativamente aos dados experimentais.

O estudo do equilíbrio sólido-líquido é por vezes complexo. Os resultados obtidos mostraram que as temperaturas de transição sólido-sólido e as respetivas entalpias são fundamentais para a interpretação do diagrama de fases. Quando não se obtém uma mistura ideal, só a análise do diagrama ESL não é suficiente para interpretar os resultados, sendo necessário um estudo mais aprofundado, e tendo-se recorrido também ao estudo das mesmas misturas por difractometria de raios-X e microscopia ótica com temperatura controlada. O uso destas técnicas foi essencial para compreender os resultados obtidos relativamente aos compostos iónicos que formaram outras estruturas cristalinas.

No caso da mistura binária $[\text{C}_4\text{C}_1\text{pyr}][\text{N}(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)_2] + [\text{C}_2\text{C}_1\text{pyr}][\text{N}(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)_2]$, obteve-se uma mistura sólida, concluindo-se que variando ligeiramente o catião não conduz a alterações significativas na estrutura cristalina da mistura. Quanto à estrutura cristalina do sistema binário $[\text{C}_4\text{C}_1\text{pyr}][\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3] + [\text{N}_{1112(\text{OH})}][\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3]$, em que o resultado foi inesperado, pode-se concluir que o catião do LI representa um papel de grande impacto na estrutura dos compostos peritéticos obtidos.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Niedermeyer H, Hallett JP, Villar-Garcia IJ, Hunt PA, Welton T. Mixtures of ionic liquids. *Chemical Society Reviews* 2012; 41: 7780–7802.
2. Group HR. - Ionic Liquids, http://www.huntresearchgroup.org.uk/research/research_il_introduction.html (2015, accessed 4 March 2015).
3. Hunt PA, Ashworth CR, Matthews RP. Hydrogen bonding in ionic liquids. *Chemical Society Reviews* 2015; 44: 1257–1288.
4. Zhen F, Smith RL, Qi X. *Production of Biofuels and Chemicals with Ionic Liquids*. 2014.
5. Zhang S, Sun N, He X, Lu X, Zhang X. Physical properties of ionic liquids: Database and evaluation. *Journal of Physical Chemistry* 2006; 35: 1475–1517.
6. Anderson JL, Dixon JK, Brennecke JF. Solubility of CO₂, CH₄, C₂H₆, O₂, and N₂ in 1-Hexyl-3-methylpyridinium Bis (trifluoromethylsulfonyl) imide: Comparison to Other Ionic Liquids. *Accounts of Chemical Research* 2007; 40: 1208–1216.
7. Zhao H. Innovative Applications of Ionic Liquids As ‘Green’ Engineering Liquids. *Chemical Engineering Communications* 2006; 193: 1660–1677.
8. Plechkova N V, Seddon KR. Applications of ionic liquids in the chemical industry. *Chemical Society reviews* 2008; 37: 123–150.
9. Graenacher C. *Us 1943176*. 1934.
10. Wilkes JS, Zaworotko MJ. Air and water stable 1-ethyl-3-methylimidazolium based ionic liquids. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* 1992; 965–967.
11. Carmichael AJ, Seddon KR. Polarity study of some 1-alkyl-3-methylimidazolium ambient-temperature ionic liquids with the solvatochromic dye, Nile Red. *Journal of Physical Organic Chemistry* 2000; 13: 591–595.
12. Segal EB. The agonizing effects of hydrofluoric acid exposure: A case study. *Chemical Health and Safety* 2008; 15: 5–6.
13. Grätzel M. Dye-sensitized solar cells. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* 2003; 4: 145–153.
14. Bonhôte P, Dias A-P, Papageorgiou N, Kalyanasundaram K, Gratzel M. Hydrophobic, Highly Conductive Ambient-Temperature Molten Salts. *Inorganic chemistry* 1996; 35: 1168–1178.
15. Web of science, <https://apps.webofknowledge.com> (accessed 11 October 2015).
16. Pereira AB, Araújo JMM, Martinho S, Alves F, Nunes S, Matias A, Duarte CMM, Rebelo LPN, Marrucho IM. Fluorinated ionic liquids: Properties and applications. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering* 2013; 1: 427–439.
17. Ruivo D, Pereira AB, Esperança JMSS, Lopes JNC, Rebelo LPN. Rationalizing the diverse solid-liquid equilibria of binary mixtures of benzene and its fluorinated derivatives. *Journal of Physical Chemistry B* 2010; 114: 12589–12596.
18. Laali KK, Borodkin GI. First application of ionic liquids in electrophilic fluorination of arenes; SelectfluorTM (F-TEDA-BF₄) for "green" fluorination. *Journal of the Royal Society of Chemistry* 2002; 2: 953–957.
19. Freire MG, Ferreira AGM, Fonseca IMA, Marrucho IM, Coutinho JAP. Viscosities of

- Liquid Fluorocompounds. *Journal of Chemical & Engineering Data* 2008; 53: 538–542.
20. Riess JG. Oxygen Carriers ('Blood Substitutes') - Raison d'Être, Chemistry, and Some Physiology. *Chemical Reviews* 2001; 101: 2797–2919.
 21. Ferreira R, Blesic M, Trindade J, Marrucho I, Lopes JNC, Rebelo LPN. Solubility of fluorinated compounds in a range of ionic liquids. Cloud-point temperature dependence on composition and pressure. *Green Chemistry* 2008; 10: 918.
 22. Pereiro AB, Tome LC, Martinho S, Rebelo LPN, Marrucho IM. Gas Permeation Properties of Fluorinated Ionic Liquids. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2013; 52: 4994–5001.
 23. Xue H, Shreeve JM. Ionic liquids with fluorine-containing cations. *European Journal of Inorganic Chemistry* 2005; 2573–2580.
 24. Costa Gomes M, Pádua A. Interactions of carbon dioxide with liquid fluorocarbons. *The Journal of Physical Chemistry B* 2003; 107: 14020–14024.
 25. Freemantle M. Designer solvents - Ionic liquids may boost clean technology development. *Chemical & engineering news* 1998; 76: 32–37.
 26. Seddon KR. Ionic liquids for clean technology. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 1997; 68: 351–356.
 27. Welton T. Room-temperature ionic liquids. Solvent for synthesis and catalysis. *ChemRev* 1999; 99: 2071–2083.
 28. Long J, Guo B, Li X, Jiang Y, Wang F, Tsang SC, Wang L, Yu KMK. One step catalytic conversion of cellulose to sustainable chemicals utilizing cooperative ionic liquid pairs. *Green Chemistry* 2011; 13: 2334–2338.
 29. Kick M, Keil P, König A. Solid-liquid phase diagram of the two Ionic Liquids EMIMCl and BMIMCl. *Fluid Phase Equilibria* 2013; 338: 172–178.
 30. Bara JE, Camper DE, Gin DL, et al. Room-Temperature Ionic Liquids and Composite Materials: Platform Technologies for CO₂ Capture. *Accounts of Chemical Research* 2010; 43: 152–159.
 31. Hao F, Lin H, Liu Y, Li J. Anionic structure-dependent photoelectrochemical responses of dye-sensitized solar cells based on a binary ionic liquid electrolyte. *Physical chemistry chemical physics* 2011; 13: 6416–6422.
 32. Zistler M, Wachter P, Schreiner C, Fleischmann M, Gerhard D, Wasserscheid P, Hinsch A, Gores HJ. Temperature Dependent Impedance Analysis of Binary Ionic Liquid Electrolytes for Dye-Sensitized Solar Cells. *Journal of The Electrochemical Society* 2007; 154: 925–930.
 33. Khosropour AR, Mohammadpoor-Baltork I, Kiani F. Green, new and efficient tandem oxidation and conversion of aryl alcohols to 2,4,6-triarylpyridines promoted by [HMIm]NO₃-[BMIm]BF₄ as a binary ionic liquid. *Comptes Rendus Chimie* 2011; 14: 441–445.
 34. Baltazar QQ, Leininger SK, Anderson JL. Binary ionic liquid mixtures as gas chromatography stationary phases for improving the separation selectivity of alcohols and aromatic compounds. *Journal of Chromatography A* 2008; 1182: 119–127.
 35. Ochędzan-Siodłak W, Dziubek K. Improvement of biphasic polymerization by application of binary ionic liquid mixture. *Chemical Engineering and Processing:*

- Process Intensification* 2013; 72: 74–81.
36. Katsuta S, Yamaguchi N, Ogawa R, Kudo Y, Takeda Y. Distribution of 1-alkyl-3-methylimidazolium ions and their ion pairs between dichloromethane and water. *Analytical sciences: the international journal of the Japan Society for Analytical Chemistry* 2008; 24: 1261–1267.
 37. Potdar S, Anantharaj R, Banerjee T. Aromatic extraction using mixed ionic liquids: Experiments and COSMO-RS predictions. *Journal of Chemical and Engineering Data* 2012; 57: 1026–1035.
 38. Cho HS, Oh YK, Park SC, et al. Effects of enzymatic hydrolysis on lipid extraction from *Chlorella vulgaris*. *Renewable Energy* 2013; 54: 156–160.
 39. Pinto AM, Colo YJ, Arce A, Soto A. Absorption of Carbon Dioxide in Two Binary Mixtures of Ionic Liquids. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2013; 52: 5975–5984.
 40. Tomé LC, Patinha DJS, Freire CSR, Rebelo LPN, Marrucho IM. CO₂ separation applying ionic liquid mixtures: the effect of mixing different anions on gas permeation through supported ionic liquid membranes. *Royal Society of Chemistry* 2013; 3: 12220–12229.
 41. Brüssel M, Brehm M, Voigt T, Kirchner B. Ab initio molecular dynamics simulations of a binary system of ionic liquids. *Physical chemistry chemical physics* 2011; 13: 13617–13620.
 42. Brüssel M, Brehm M, Pensado AS, Malberg F, Ramzan M, Stark A, Kirchner B. On the ideality of binary mixtures of ionic liquids. *Physical Chemistry Chemical Physics* 2012; 14: 13204.
 43. Navia P, Troncoso J, Romaní L. Excess Magnitudes for Ionic Liquid Binary Mixtures with a Common Ion. *Journal of Chemical & Engineering Data* 2007; 52: 1369–1374.
 44. Song D, Chen J. Density and viscosity data for mixtures of ionic liquids with a common anion. *Journal of Chemical and Engineering Data* 2014; 59: 257–262.
 45. Annat G, Macfarlane DR, Forsyth M. Transport properties in ionic liquids and ionic liquid mixtures: the challenges of NMR pulsed field gradient diffusion measurements. *The journal of physical chemistry B* 2007; 111: 9018–9024.
 46. Stoppa A, Buchner R, Hefter G. How ideal are binary mixtures of room-temperature ionic liquids? *Journal of Molecular Liquids* 2010; 153: 46–51.
 47. Canongia Lopes JN, Cordeiro TC, Esperança JMSS, et al. Deviations from ideality in mixtures of two ionic liquids containing a common ion. *Journal of Physical Chemistry B* 2005; 109: 3519–3525.
 48. Freire MG, Teles ARR, Ferreira RAS, Carlos LD, Silva JALS Coutinho JAP. Electrospun nanosized cellulose fibers using ionic liquids at room temperature. *Green Chemistry* 2011; 13: 3173.
 49. Oliveira M, Domínguez-Pérez M, Freire M, Llovel F, Cabeza O, Silva JAL, Vega LF, Coutinho JAP. Surface tension of binary mixtures of 1-alkyl-3-methylimidazolium bis (trifluoromethylsulfonyl) imide ionic liquids: Experimental measurements and soft-SAFT modeling. *The Journal of Physical Chemistry B* 2012; 116: 12133–12141.
 50. Oliveira MB, Domínguez-Pérez M, Cabeza O, Freire M, Llovel F, Cabeza O, Silva JAL, Vega LF, Coutinho JAP. Surface tensions of binary mixtures of ionic liquids with

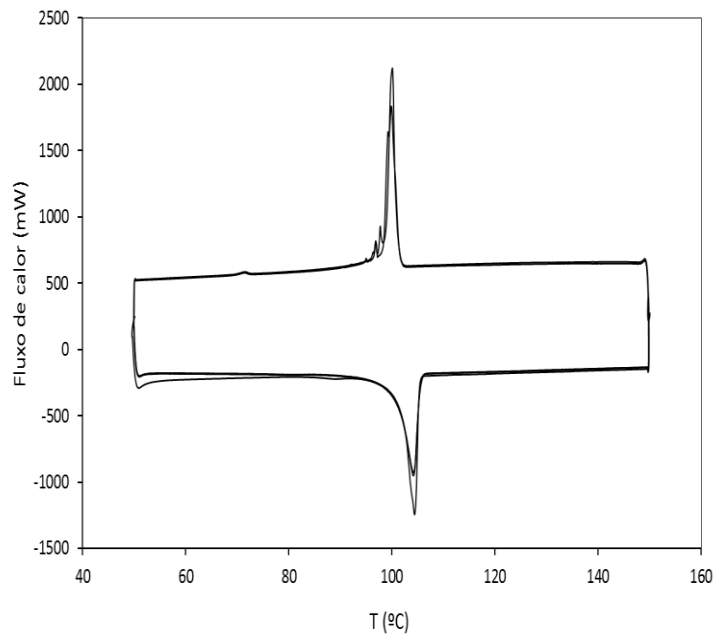
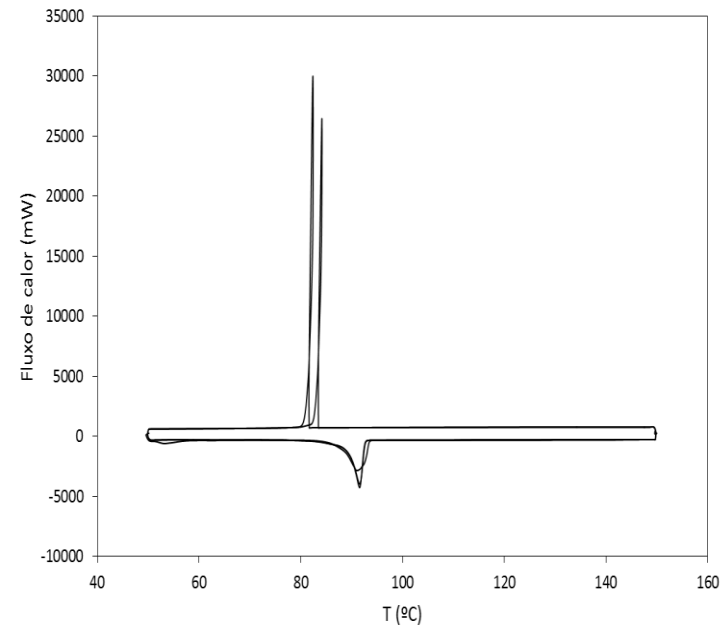
- bis(trifluoromethylsulfonyl)imide as the common anion. *Journal of Chemical Thermodynamics* 2013; 64: 22–27.
51. Earle MJ, Esperança JMSS, Gilea MA, Lopes JNC, Rbelo LPN, Magee JW Seddon KR, Widegren JA. The distillation and volatility of ionic liquids. *Nature* 2006; 439: 831–834.
 52. Wasserscheid P. Chemistry - Volatile times for ionic liquids. *Nature* 2006; 439: 797–797.
 53. Every H, Bishop a. G, Forsyth M, MacFarlane DR. Ion diffusion in molten salt mixtures. *Electrochimica Acta* 2000; 45: 1279–1284.
 54. Nakajima K, Oshima S, Suzuki M, Kenji K. Surface structures of equimolar mixtures of imidazolium-based ionic liquids using high-resolution Rutherford backscattering spectroscopy. *The Journal of Chemical Physics* 2013; 139: 1–8.
 55. Greaves TL, Kennedy DF, Kirby N, Drummond CJ. Nanostructure changes in protic ionic liquids (PILs) through adding solutes and mixing PILs. *Physical chemistry chemical physics* 2011; 13: 13501–13509.
 56. Fletcher KA, Baker SN, Baker GA, Pandey S. Probing solute and solvent interactions within binary ionic liquid mixtures. *New Journal of Chemistry* 2003; 27: 1706.
 57. Arce A, Earle MJ, Katdare SP, Héctor R, Seddon KP. Phase equilibria of mixtures of mutually immiscible ionic liquids. *Fluid Phase Equilibria* 2007; 261: 427–433.
 58. Omar S, Lemus J, Ruiz E, Ferro VR, Ortega J, Palomar J. Ionic liquid mixtures--an analysis of their mutual miscibility. *The journal of physical chemistry* 2014; 118: 2442–50.
 59. Annat G, Forsyth M, MacFarlane DR. Ionic liquid mixtures-variations in physical properties and their origins in molecular structure. *Journal of Physical Chemistry B* 2012; 116: 8251–8258.
 60. Henderson W a, Passerini S. Phase Behavior of Ionic Liquid LiX Mixtures: Pyrrolidinium Cations and TFSI- Anions. *Chemistry of Materials* 2004; 16: 2881–2885.
 61. Apperley DC, Hardacre C, Licence P. Speciation of chloroindate(III) ionic liquids. *Dalton Transactions* 2010; 39: 8679–8687.
 62. Kunze M, Jeong S, Paillard E, Winter M, Passerini S. Melting behavior of pyrrolidinium-based ionic liquids and their binary mixtures. *Journal of Physical Chemistry C* 2010; 114: 12364–12369.
 63. Montanino M, Moreno M, Alessandrini F. Physical and electrochemical properties of binary ionic liquid mixtures: (1-x) PYR14TFSI-(x) PYR14IM14. *Electrochimica Acta* 2012; 60: 163–169.
 64. Hayamizu K, Aihara Y, Nakagawa H, Nukuda T, Price W. Ionic Conduction and Ion Diffusion in Binary Room-Temperature Ionic Liquids Composed. *The Journal of Physical Chemistry B* 2004; 108: 19527–19532.
 65. Pavlechko YU, Kabo GY. Heat capacity and phase transitions of a mixture of ionic liquids [C₂mim]NTf₂ + [C₆mim]NTf₂. *Russian Journal of Physical Chemistry A* 2008; 82: 1412–1414.
 66. Sun J, Forsyth M, MacFarlane DR. Room-temperature molten salts based on the quaternary ammonium ion. *Journal of Physical Chemistry B* 1998; 102: 8858–8864.

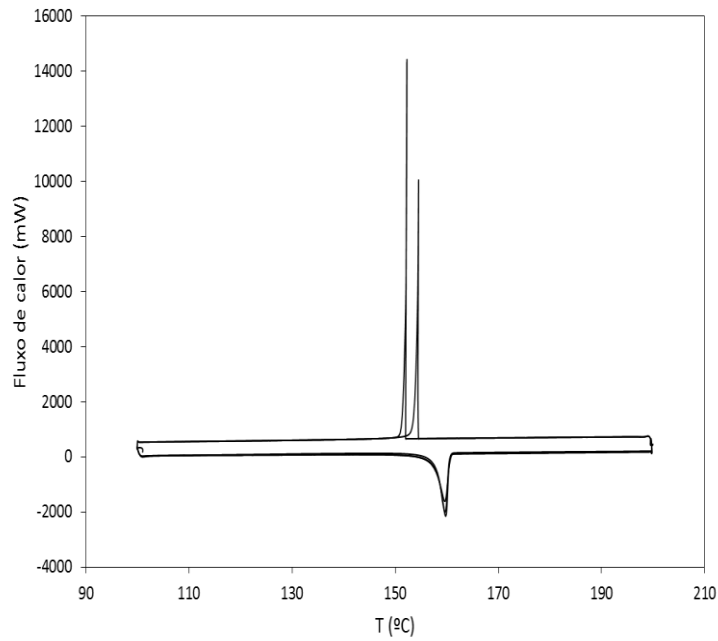
67. Fox ET, Weaver JEF, Henderson W a. Tuning binary ionic liquid mixtures: Linking alkyl chain length to phase behavior and ionic conductivity. *Journal of Physical Chemistry C* 2012; 116: 5270–5274.
68. Gamsjäger H, Lorimer JW, Scharlin P, Shaw DG. Glossary of terms related to solubility. *Pure and Applied Chemistry* 2008; 80: 233–276.
69. Abbott AP, Barron JC, Ryder KS, Wilson D. Eutectic-based ionic liquids with metal-containing anions and cations. *Chemistry - A European Journal* 2007; 13: 6495–6501.
70. Zhang Q, Vigier KDO, Royer S, Jérôme F. Deep eutectic solvents: syntheses, properties and applications. *Chemical Society Reviews* 2012; 41: 7108–7146.
71. Francisco M, Van Den Bruinhorst A, Kroon MC. Low-transition-temperature mixtures (LTTMs): A new generation of designer solvents. *Angewandte Chemie - International Edition* 2013; 52: 3074–3085.
72. Atkins P, De Paula J. *Physical Chemical*. Eighth. 2006.
73. Blesic M, Canongia Lopes JN, Pádua AAH. Phase equilibria in ionic liquid-aromatic compound mixtures, including benzene fluorination effects. *Journal of Physical Chemistry B* 2009; 113: 7631–7636.
74. Maximo GJ, Santos RJB, Brandão P, Esperança JMSS, Costa MC, Meirelles AJA, Freire M, Coutinho JAP. Generating Ionic Liquids from Ionic Solids: An Investigation of the Melting Behavior of Binary Mixtures of Ionic Liquids. *Crystal Growth & Design* 2014; 14: 4270–4277.
75. Walas SM. *Phase Equilibria in Chemical Engineering*. 1985.
76. Costa MC. *Determinação experimental do equilíbrio sólido-líquido de sistemas binários de ácidos graxos saturados: estudo detalhado da fase sólida*. 2008.
77. Eckert F, Klamt A. Fast Solvent Screening via Quantum Chemistry: COSMO-RS Approach. *AIChE Journal* 2002; 48: 369–385.
78. Diedenhofen M, Klamt A. COSMO-RS as a tool for property prediction of IL mixtures—A review. *Fluid Phase Equilibria* 2010; 294: 31–38.
79. Diedenhofen M, Klamt A. COSMO-RS as a tool for property prediction of IL mixtures-A review. *Fluid Phase Equilibria* 2010; 294: 31–38.
80. Schäfer A, Klamt A, Sattel D, Lohrenz JCW, Eckert F. COSMO Implementation in TURBOMOLE: Extension of an efficient quantum chemical code towards liquid systems. *Physical Chemistry Chemical Physics* 2000; 2: 2187–2193.
81. Schäfer A, Huber C, Ahlrichs R. Fully optimized contracted Gaussian basis sets of triple zeta valence quality for atoms Li to Kr. *The Journal of Chemical Physics* 1994; 100: 5829–5835.
82. Costa MC, Sardo M, Rolemberg MP. The solid-liquid phase diagrams of binary mixtures of consecutive, even saturated fatty acids: differing by four carbon atoms. *Chemistry and Physics of Lipids* 2009; 157: 40–50.

6. LISTA DE PUBLICAÇÕES

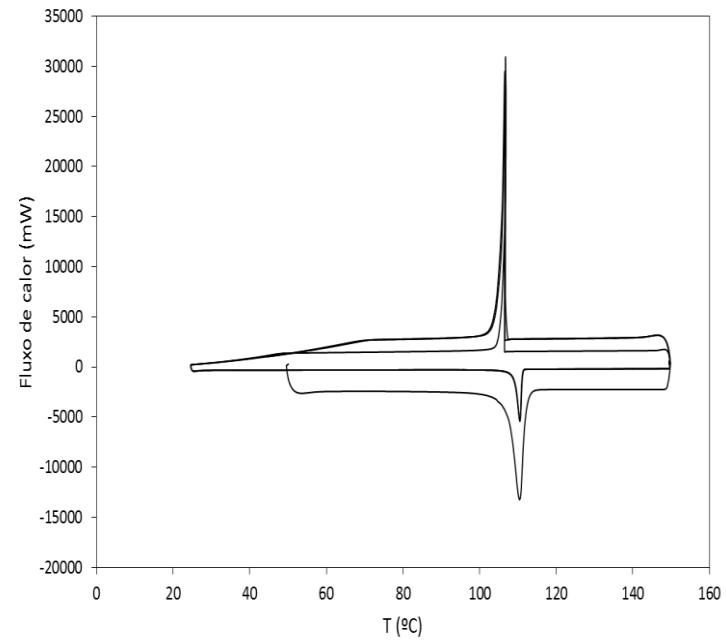
- Ana Rita R. Teles, Helga Correia, Guilherme J. Maximo, João A. P. Coutinho, Luís P. N. Rebelo, Ana B. Pereiro and Mara G. Freire, “*Characterization of novel mixtures of fluorinated ionic liquids*”, artigo em preparação.
- Ana Rita R. Teles, Helga Correia, Ricardo Santos, João A. P. Coutinho, Luís P. N. Rebelo Ana B. Pereiro and Mara G. Freire, “*Characterization of novel mixtures of fluorinated ionic liquids*”, Iberoamerican Meeting on Ionic Liquids (IMIL 2015), 2 e 3 de Julho de 2015, Madrid.

ANEXOS

Anexo 1 – Termogramas dos líquidos iónicos puros $x_{[C4C1pyr][N(C4F9SO2)2]} = 1,00$  $x_{[C4C1pyr][C4F9SO3]} = 1,00$



$x_{[C2C1pyr][N(C4F9SO2)2]} = 1,00$



$x_{[C2C1pyr][CF3SO3]} = 1,00$

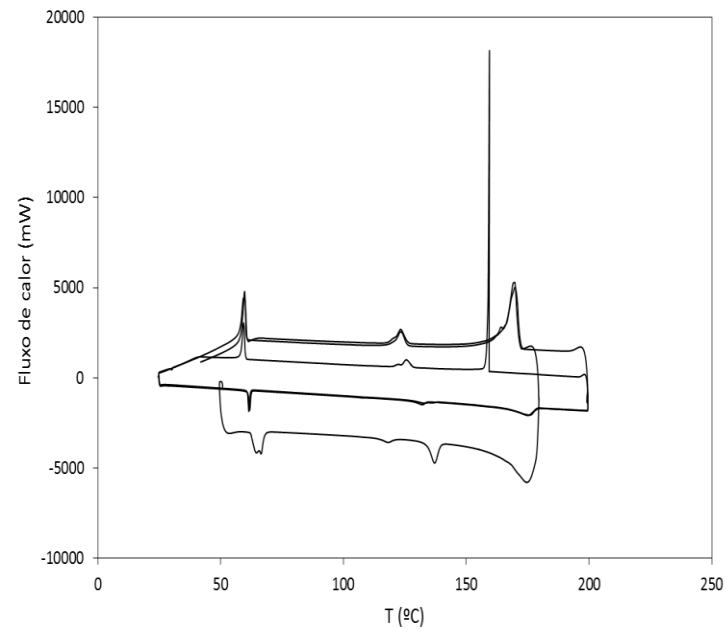
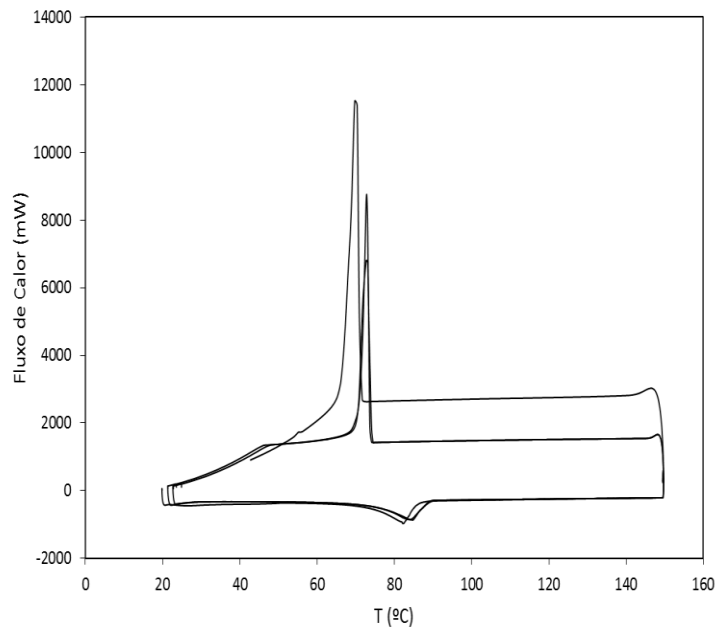


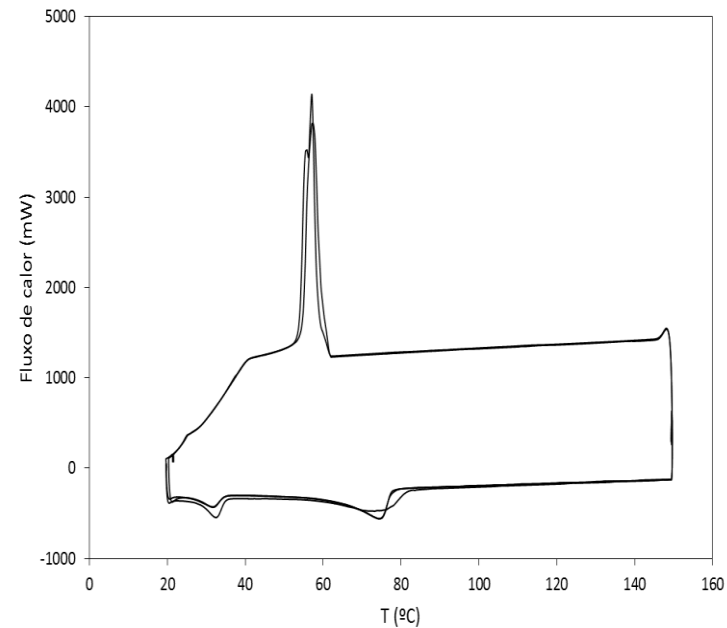
Figura 27. Termogramas dos líquidos iónicos fluorados puros.

Anexo 2 - Mistura binária [C₄C₁pyr][N(C₄F₉SO₂)₂] + [C₄C₁pyr][C₄F₉SO₃]**Resultados do DSC - termogramas**

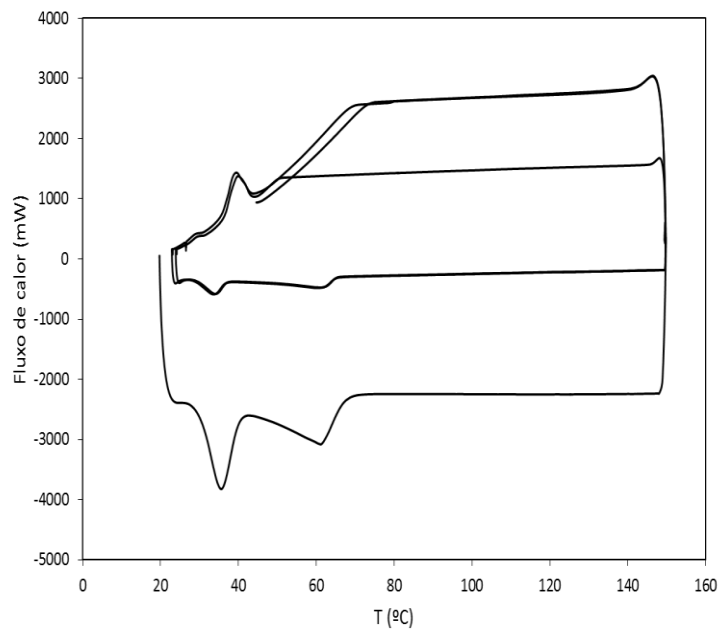
Termogramas da mistura binária composta por [C₄C₁pyr][N(C₄F₉SO₂)₂] + [C₄C₁pyr][C₄F₉SO₃] para cada composição molar e fluxo de calor em função da temperatura - Figura 26.



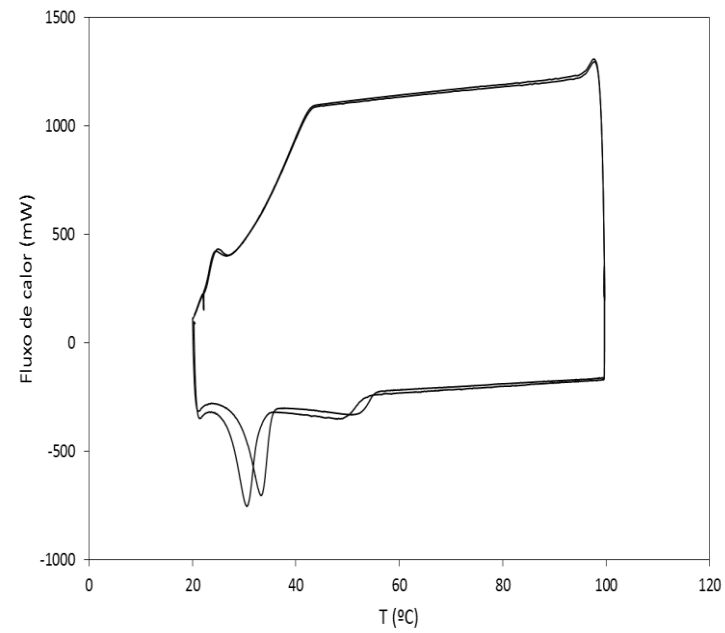
$$x_{[\text{C}_4\text{C}_1\text{pyr}][\text{N}(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)_2]} = 0,07$$



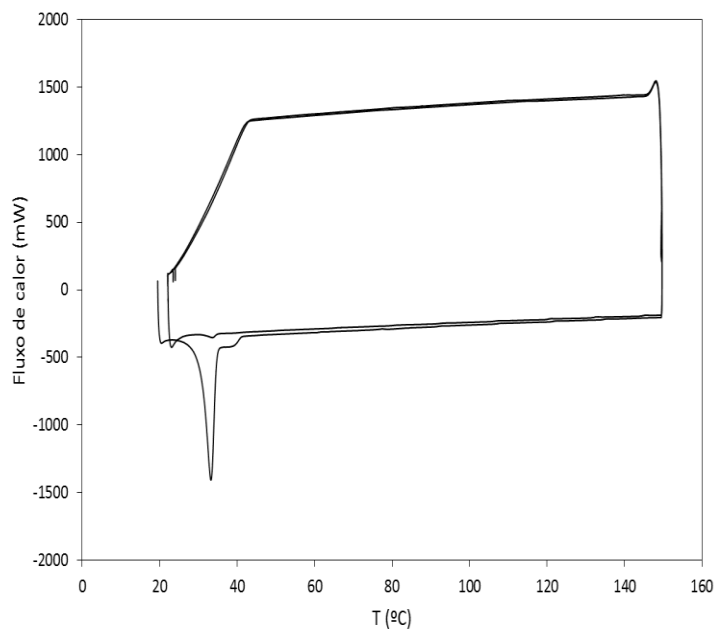
$$x_{[\text{C}_4\text{C}_1\text{pyr}][\text{N}(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)_2]} = 0,17$$



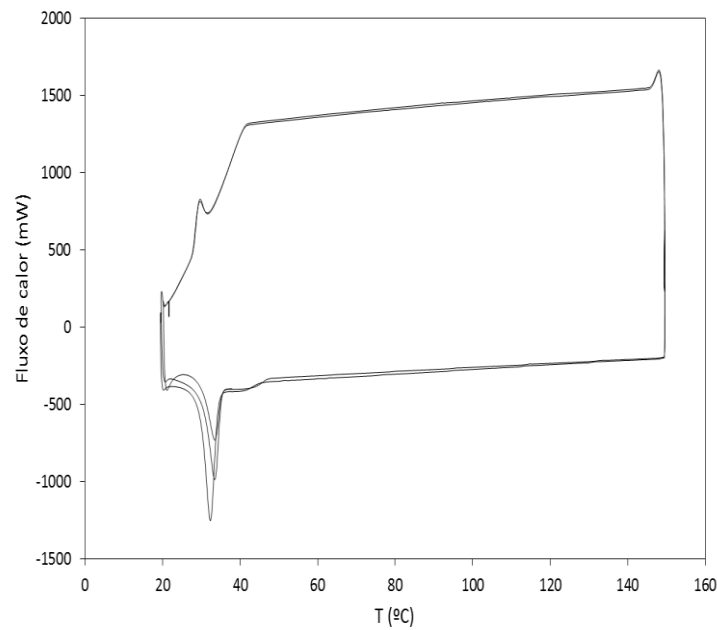
$$X[\text{C4C1pyr}][\text{N}(\text{C4F9SO2})_2] = 0,29$$



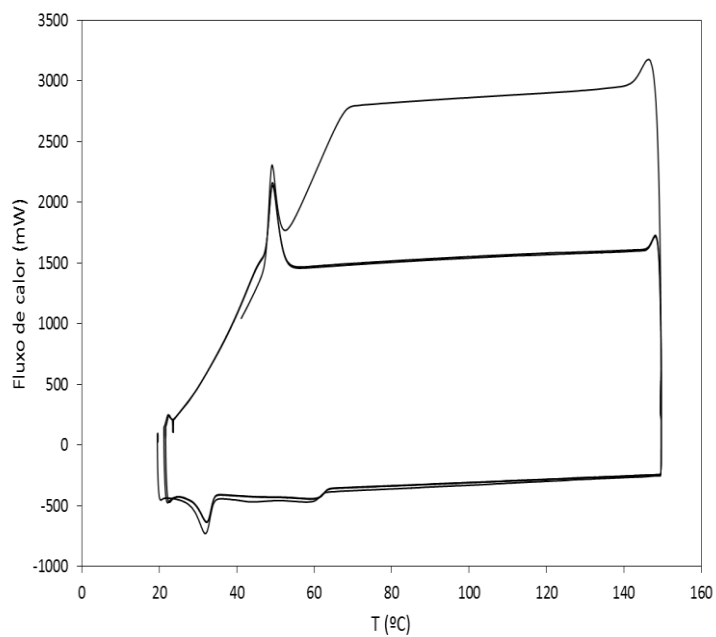
$$X[\text{C4C1pyr}][\text{N}(\text{C4F9SO2})_2] = 0,38$$



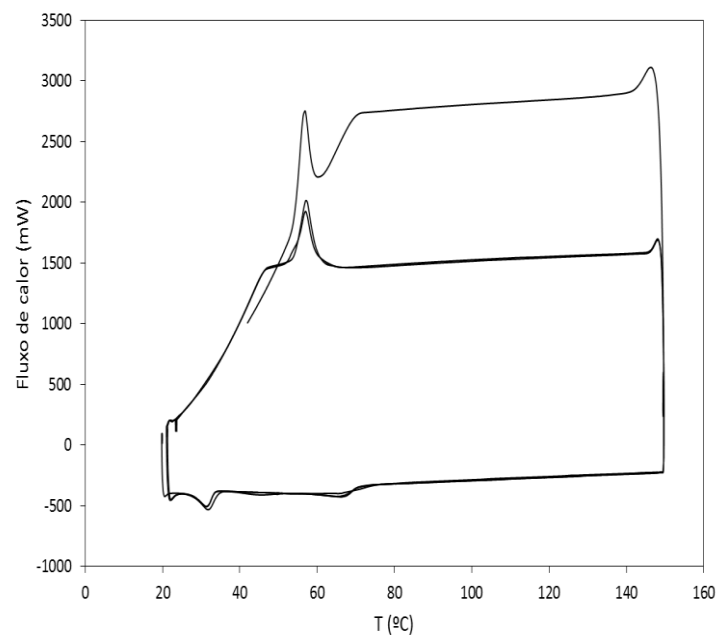
$x_{[C4C1pyr][N(C4F9SO2)2]} = 0,48$



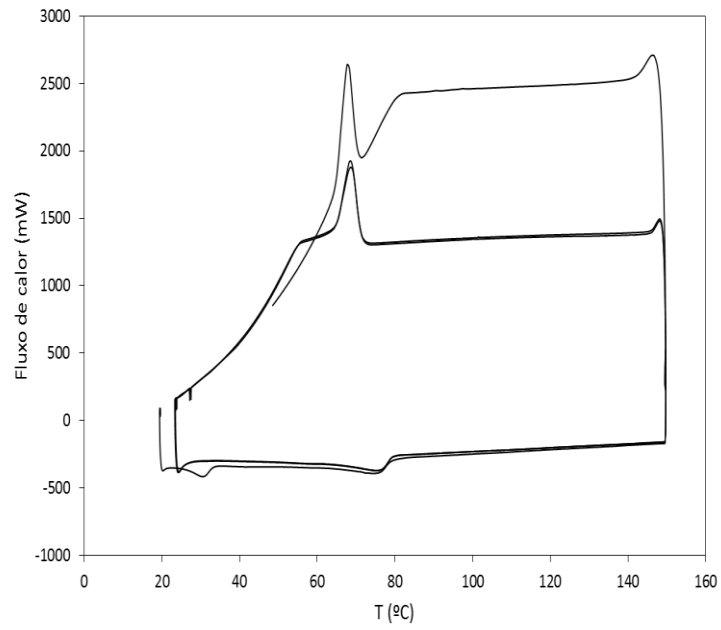
$x_{[C4C1pyr][N(C4F9SO2)2]} = 0,59$



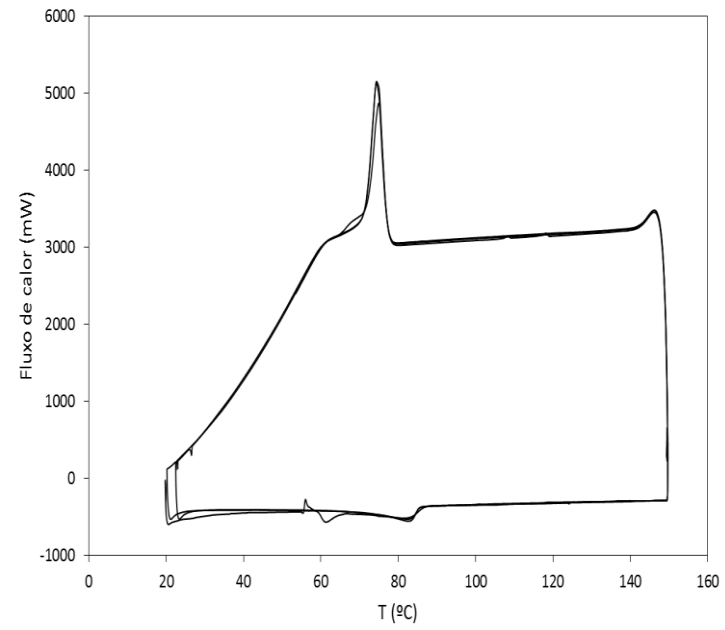
$$x_{[C4C1pyr][N(C4F9SO2)2]} = 0,69$$



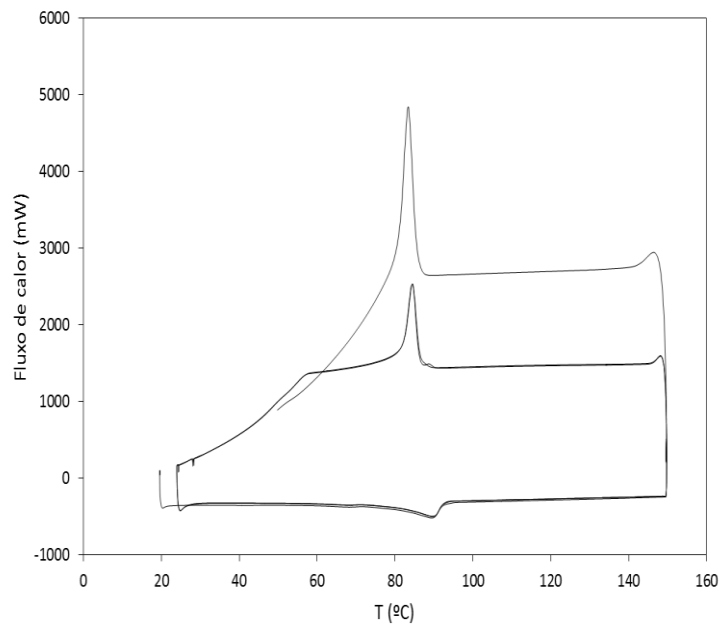
$$x_{[C4C1pyr][N(C4F9SO2)2]} = 0,74$$



$$x[\text{C4C1pyr}][\text{N}(\text{C4F9SO2})_2] = 0,79$$



$$x[\text{C4C1pyr}][\text{N}(\text{C4F9SO2})_2] = 0,84$$



$$x_{[\text{C}_4\text{C}_1\text{pyr}][\text{N}(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)_2]} = 0,89$$

Figura 28. Termogramas da mistura binária $[\text{C}_4\text{C}_1\text{pyr}][\text{N}(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)_2] + [\text{C}_4\text{C}_1\text{pyr}][\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3]$ para cada composição molar da mistura.

Resultados obtidos a partir da equação da idealidade

Resultados da temperatura de fusão obtidos a partir da equação de idealidade (11) para cada composição molar da mistura.

Tabela 11. Temperaturas de fusão da mistura $[\text{C}_4\text{C}_1\text{pyr}][\text{N}(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)_2] + [\text{C}_4\text{C}_1\text{pyr}][\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3]$ para cada composição molar.

$x_{[\text{C}_4\text{C}_1\text{pyr}][\text{N}(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)_2]} /$ (mol.mol ⁻¹)	$T_f /$ (K)	$T_f /$ (K)
0,00	-	362,05
0,05	146,35	357,79
0,10	170,35	353,41
0,15	188,42	348,90
0,20	203,75	344,23
0,25	217,48	339,40
0,30	230,15	334,38
0,35	242,07	329,16
0,40	253,45	323,69
0,45	264,40	317,95
0,50	275,04	311,90
0,55	285,43	305,46
0,61	297,64	297,14
0,65	305,67	291,14
0,70	315,59	283,00
0,75	325,43	273,95
0,80	335,20	263,62
0,85	344,94	251,40
0,90	354,64	235,99
0,95	364,34	213,60
1,00	374,05	-

Resultados obtidos a partir do COSMO-RS

Resultados da temperatura de fusão para cada composição molar obtidos a partir do COSMO-RS.

Tabela 12. Temperaturas de fusão da mistura $[C_4C_1pyr][N(C_4F_9SO_2)_2]$ + $[C_4C_1pyr][C_4F_9SO_3]$ para cada composição molar.

$x_{[C_4C_1pyr][N(C_4F_9SO_2)_2]} /$ (mol.mol ⁻¹)	$T_f /$ (K)	$T_f /$ (K)
0,000	-	362,05
0,070	165,92	356,25
0,170	205,27	347,95
0,290	237,74	337,70
0,380	257,80	329,53
0,485	278,80	319,08
0,590	298,30	306,87
0,619	302,83	302,39
0,740	325,35	283,17
0,790	334,44	273,30
0,840	343,63	261,53
0,895	353,90	244,95
0,930	360,53	230,63
1,000	374,05	-

Propriedades termofísicas

Resultados experimentais das propriedades físico-químicas.

Tabela 13. Dados experimentais de viscosidade dinâmica, densidade e volume molar da mistura $[C_4C_1pyr][N(C_4F_9SO_2)_2]$ + $[C_4C_1pyr][C_4F_9SO_3]$ para seguintes as frações molares: 0,37, 0,48 e 0,58.

$T /$ (K)	$x_{[C_4C_1pyr][N(C_4F_9SO_2)_2]} = 0,38$		$x_{[C_4C_1pyr][N(C_4F_9SO_2)_2]} = 0,48$		$x_{[C_4C_1pyr][N(C_4F_9SO_2)_2]} = 0,59$	
	$\eta /$ (g.cm ⁻³)	$\rho /$ (g.cm ⁻¹)	$\eta /$ (g.cm ⁻³)	$\rho /$ (g.cm ⁻¹)	$\eta /$ (g.cm ⁻³)	$\rho /$ (g.cm ⁻¹)
328,15	147,120	1,4662	155,330	1,4848	143,850	1,4972
333,15	115,240	1,4613	121,550	1,4795	113,210	1,4918
338,15	91,586	1,4564	96,549	1,4742	89,986	1,4864
343,15	73,871	1,4515	77,551	1,4690	72,669	1,4811
348,15	60,279	1,4466	63,165	1,4639	59,419	1,4758
353,15	49,778	1,4417	52,063	1,4588	43,194	1,4706
358,15	41,503	1,4369	43,336	1,4538	36,021	1,4655
363,15	34,968	1,4321	36,415	1,4489	30,275	1,4604

Resultados dos coeficientes de atividade

Resultados obtidos para os coeficientes de atividade calculados a partir da equação (12), em que x_i^{id} foi calculado a partir da equação 13.

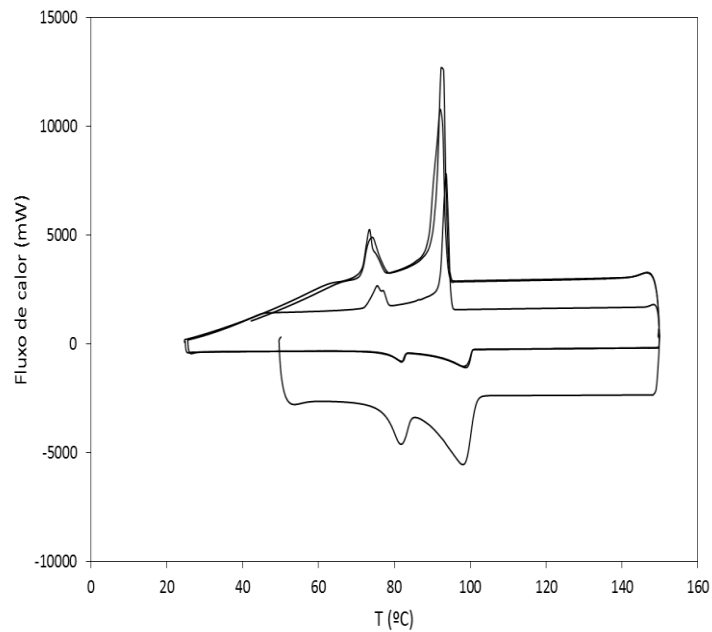
$$x_i^{id} = 1 - \exp\left(\left(\frac{\Delta H_{fus,i}}{R}\right)\left(\frac{1}{T_{fus,i}} - \frac{1}{T_{fus,x^{id}}}\right)\right) \quad (13)$$

Tabela 14. Coeficientes de atividade da mistura $[C_4C_1pyr][N(C_4F_9SO_2)_2] + [C_4C_1pyr][C_4F_9SO_3]$ para cada composição molar.

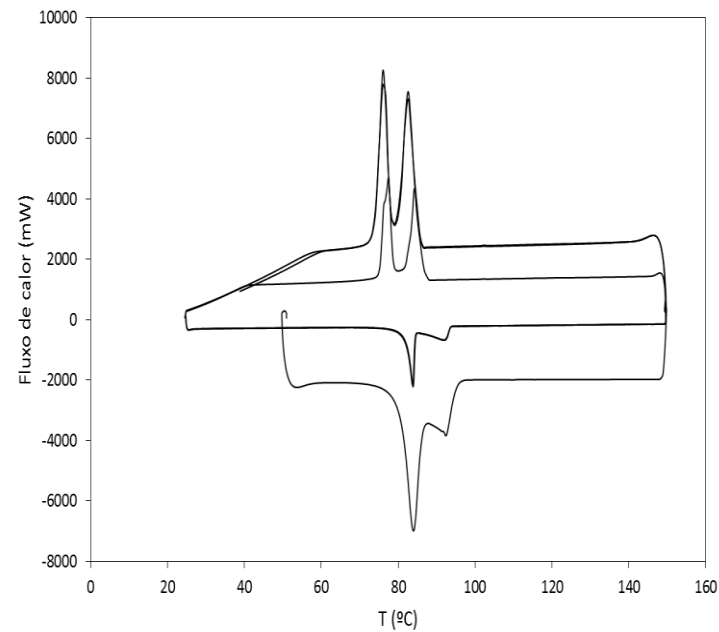
x_i^{id}	$\ln(x_i^{id})$	x_i^{exp}	$\ln(x_i^{exp})$	$\ln \gamma_i^l$	γ_i^l
0,000	-	0,000	-	-	-
0,054	-2,921	0,065	-2,726	0,195	1,215
0,165	-1,802	0,169	-1,777	0,025	1,025
0,310	-1,171	0,293	-1,227	0,056	1,057
0,350	-1,050	0,379	-0,970	0,080	1,084
0,498	-0,697	0,483	-0,727	0,030	1,030
0,610	-0,494	0,587	-0,532	0,038	1,039
0,695	-0,364	0,691	-0,370	0,006	1,006
0,750	-0,288	0,736	-0,306	0,019	1,019
0,817	-0,202	0,789	-0,237	0,035	1,036
0,865	-0,145	0,841	-0,173	0,028	1,028
0,906	-0,099	0,894	-0,112	0,013	1,013
0,941	-0,061	0,933	-0,069	0,008	1,008
1,000	0,000	1,000	0,000	0,000	1,000

Anexo 3 - Mistura binária [C₂C₁pyr][N(C₄F₉SO₂)₂] + [C₂C₁pyr][CF₃SO₃]**Resultados do DSC - termogramas**

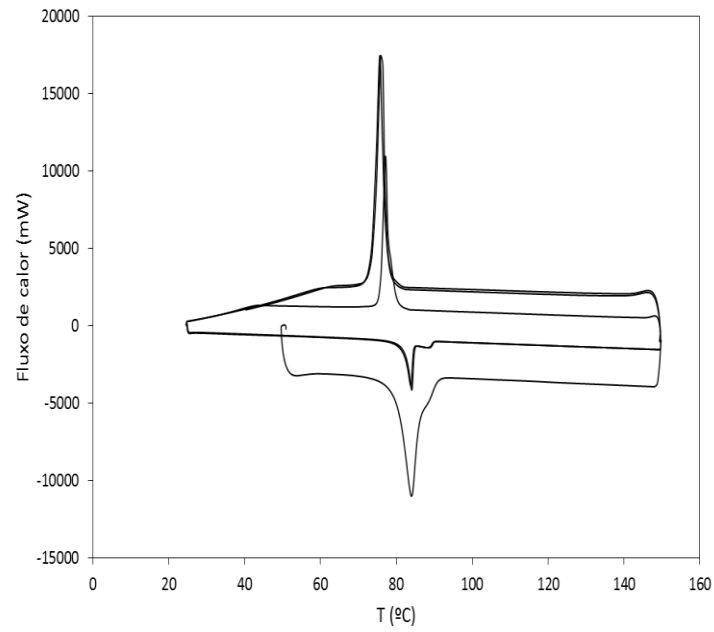
Termogramas da mistura binária composta por [C₂C₁pyr][N(C₄F₉SO₂)₂] + [C₂C₁pyr][CF₃SO₃] para cada composição molar e fluxo de calor em função da temperatura - Figura 27.



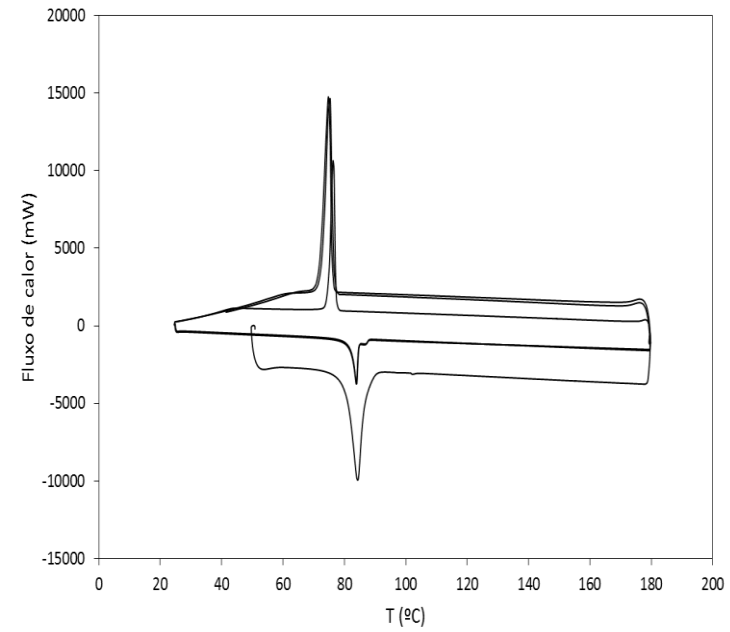
$$x[\text{C}_2\text{C}_1\text{pyr}][\text{N}(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)_2] = 0,08$$



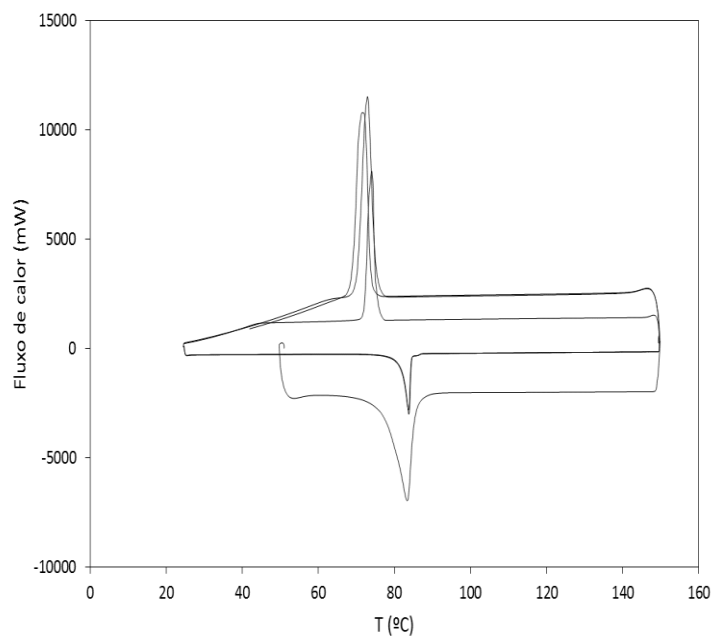
$$x[\text{C}_2\text{C}_1\text{pyr}][\text{N}(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)_2] = 0,20$$



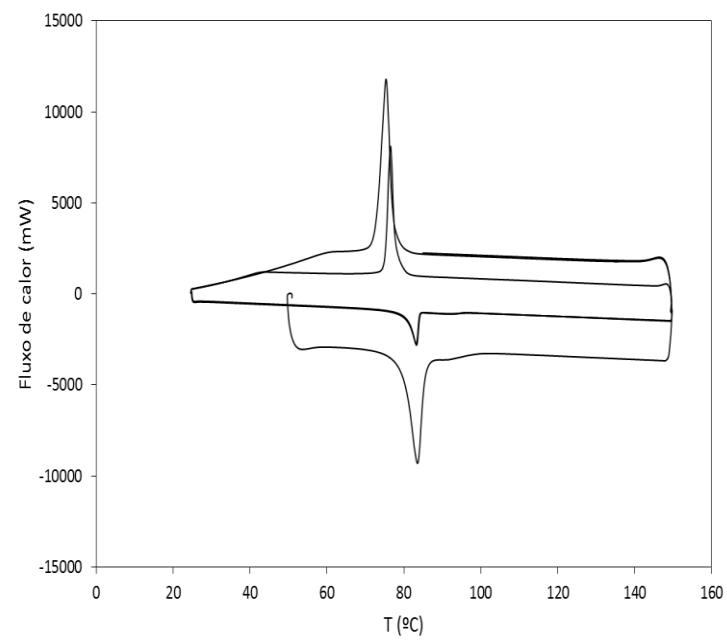
$$x_{[C2C1pyr][N(C4F9SO2)2]} = 0,27$$



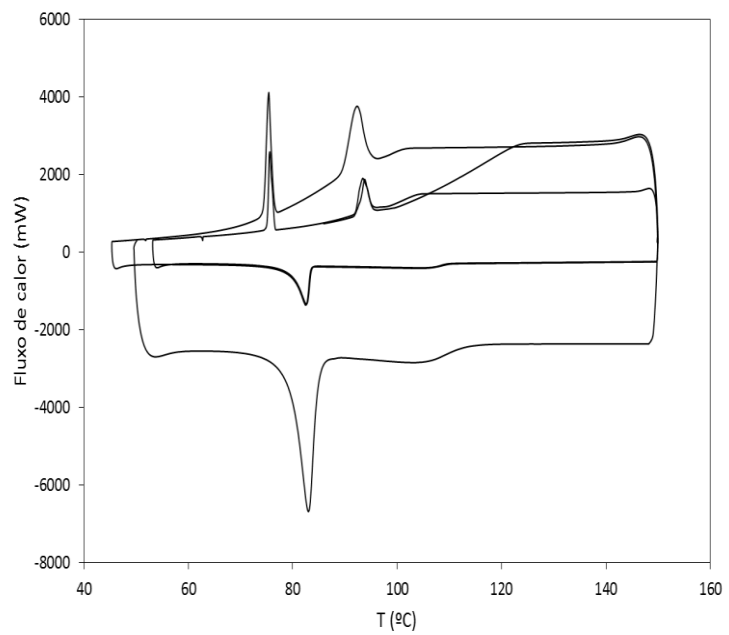
$$x_{[C2C1pyr][N(C4F9SO2)2]} = 0,32$$



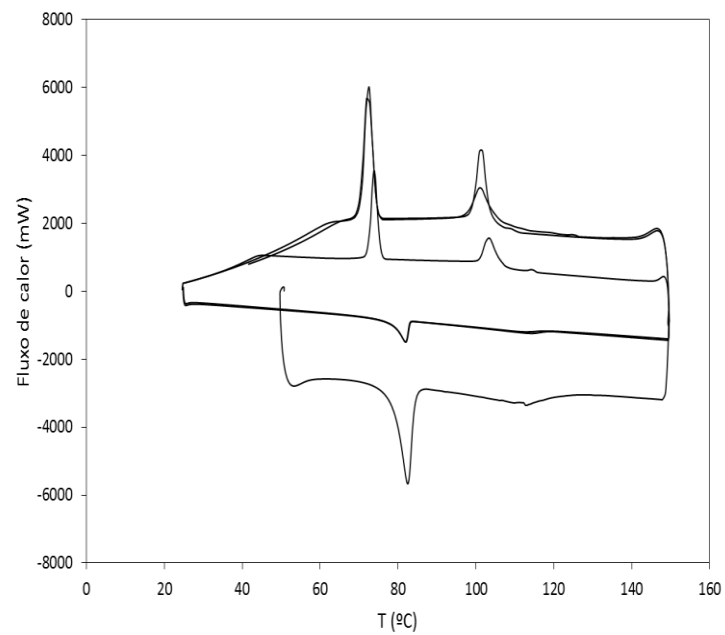
$$x_{[C2C1pyr][N(C4F9SO2)2]} = 0,38$$



$$x_{[C2C1pyr][N(C4F9SO2)2]} = 0,45$$



$$x_{[C2C1pyr][N(C4F9SO2)2]} = 0,58$$



$$x_{[C2C1pyr][N(C4F9SO2)2]} = 0,66$$

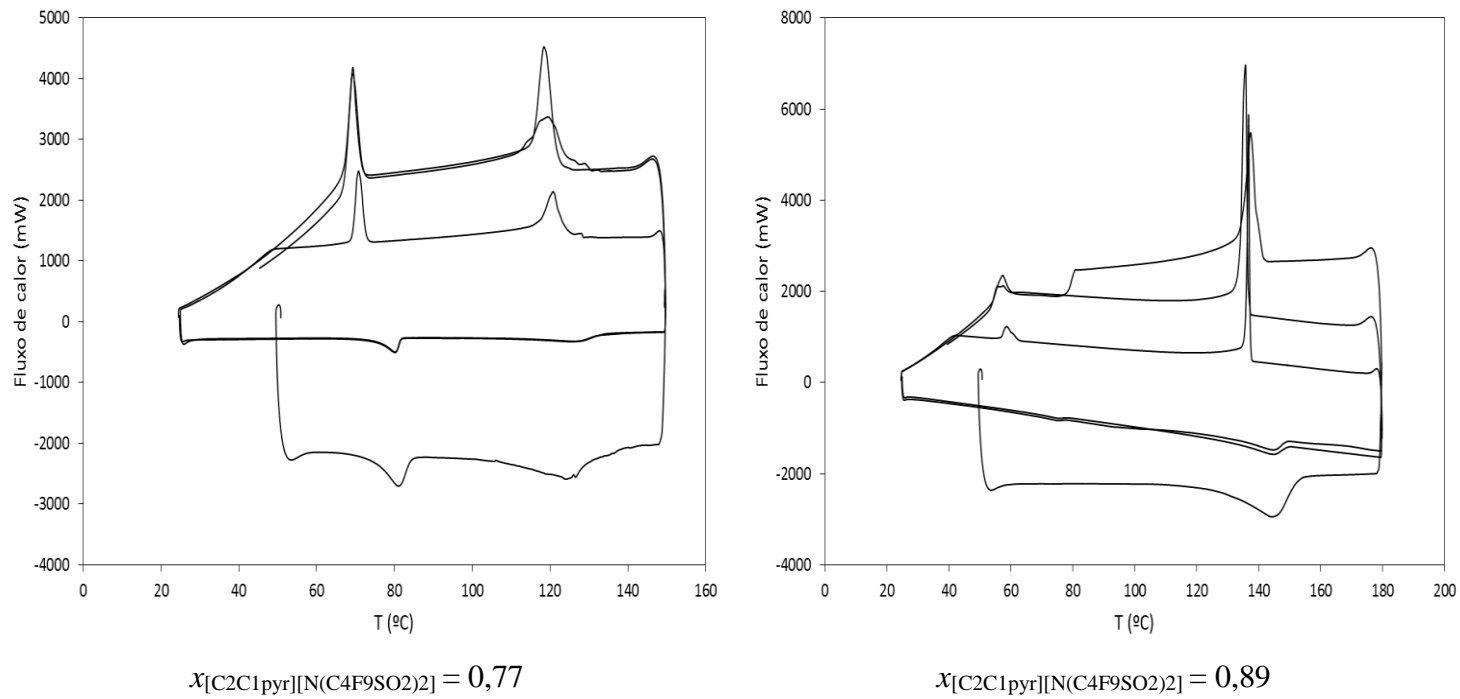


Figura 29. Termogramas da mistura binária $[\text{C}_2\text{C}_1\text{pyr}][\text{N}(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)_2] + [\text{C}_2\text{C}_1\text{pyr}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$ para cada composição molar.

Resultados obtidos a partir da equação da idealidade

Resultados da temperatura de fusão obtidos a partir da equação de idealidade (11) para cada composição molar da mistura.

Tabela 15. Temperaturas de fusão da mistura $[C_2C_1pyr][N(C_4F_9SO_2)_2] + [C_2C_1pyr][CF_3SO_3]$ para cada composição molar.

$x_{[C_2C_1pyr][N(C_4F_9SO_2)_2]} /$ (mol.mol ⁻¹)	$T_f /$ (K)	$T_f /$ (K)
0,00	-	383,60
0,05	182,58	374,42
0,10	210,65	365,20
0,15	231,47	355,94
0,20	248,93	346,62
0,25	264,40	337,21
0,30	278,54	327,71
0,35	291,74	318,08
0,40	304,22	308,30
0,45	316,15	298,32
0,50	327,64	288,11
0,55	338,79	277,61
0,60	349,64	266,74
0,65	360,26	255,40
0,70	370,68	243,45
0,75	380,94	230,69
0,80	391,07	216,78
0,85	401,08	201,14
0,90	411,01	182,58
0,95	420,86	157,70
1,00	430,65	-

Resultados obtidos a partir do COSMO-RS

Resultados da temperatura de fusão para cada composição obtidos a partir do COSMO-RS.

Tabela 16. Temperaturas de fusão da mistura $[\text{C}_2\text{C}_1\text{pyr}][\text{N}(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)_2] + [\text{C}_2\text{C}_1\text{pyr}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$ para cada composição molar da mistura.

$x_{[\text{C}_2\text{C}_1\text{pyr}][\text{N}(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)_2]} /$ (mol.mol ⁻¹)	$T_f /$ (K)	$T_f /$ (K)
0,000	-	383,60
0,080	248,02	370,71
0,200	297,72	355,75
0,265	313,32	348,84
0,315	322,84	343,68
0,380	333,63	336,93
0,450	343,09	328,31
0,580	360,82	308,50
0,655	371,51	293,43
0,765	388,50	264,95
0,890	409,88	217,02
1,000	430,65	-

Resultados dos coeficientes de atividade

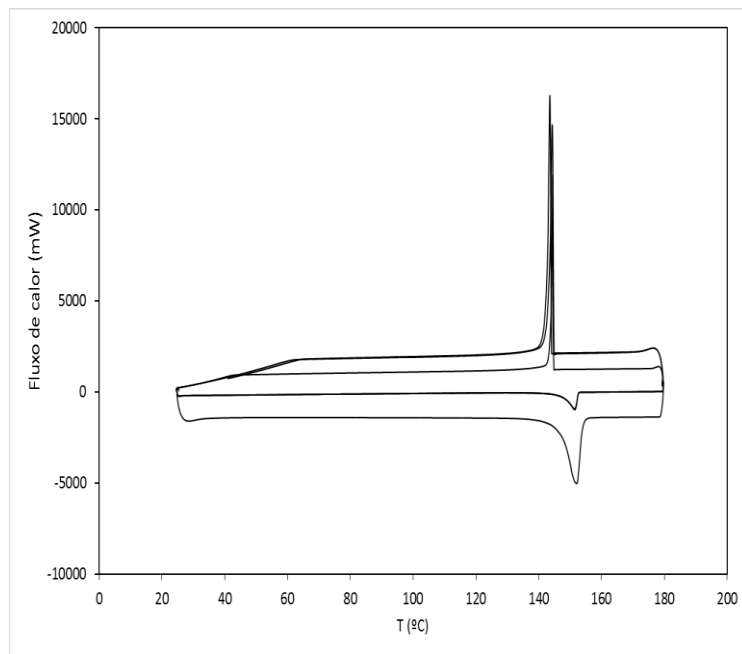
Resultados obtidos para os coeficientes de atividade calculados a partir da equação (12), em que x^{id} foi calculado a partir da equação 13.

Tabela 17. Coeficientes de atividade da mistura $[C_2C_1pyr][N(C_4F_9SO_2)_2] + [C_2C_1pyr][CF_3SO_3]$ para cada composição da mistura.

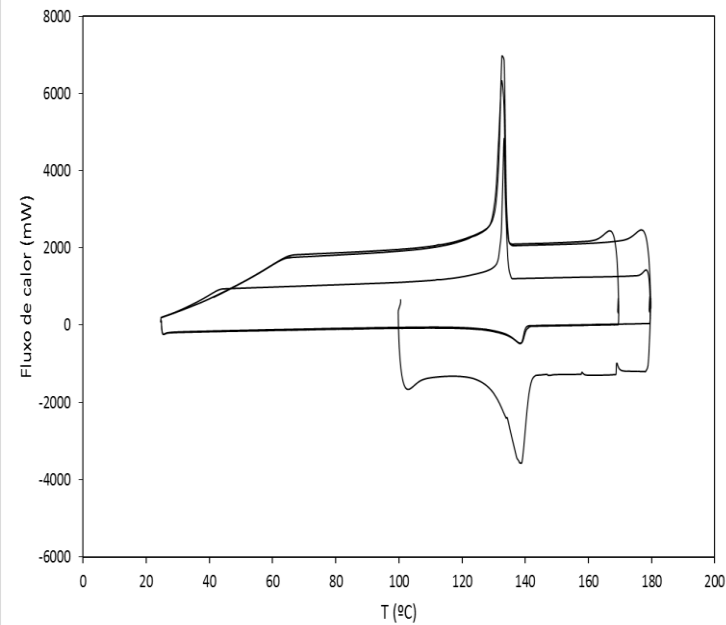
x^{id}	$\ln(x^{id})$	x^{exp}	$\ln(x^{exp})$	$\ln \gamma_i^l$	γ_i^l
0,000	-	0,000	-	-	-
0,054	-2,921	0,065	-2,726	0,195	1,215
0,165	-1,802	0,169	-1,777	0,025	1,025
0,310	-1,171	0,293	-1,227	0,056	1,057
0,350	-1,050	0,379	-0,970	0,080	1,084
0,498	-0,697	0,483	-0,727	0,030	1,030
0,610	-0,494	0,587	-0,532	0,038	1,039
0,695	-0,364	0,691	-0,370	0,006	1,006
0,750	-0,288	0,736	-0,306	0,019	1,019
0,817	-0,202	0,789	-0,237	0,035	1,036
0,865	-0,145	0,841	-0,173	0,028	1,028
0,906	-0,099	0,894	-0,112	0,013	1,013
0,941	-0,061	0,933	-0,069	0,008	1,008
1,000	0,000	1,000	0,000	0,000	1,000

Anexo 4 - Mistura binária [C₄C₁pyr][N(C₄F₉SO₂)₂] + [C₂C₁pyr][N(C₄F₉SO₂)₂]**Resultados do DSC - termogramas**

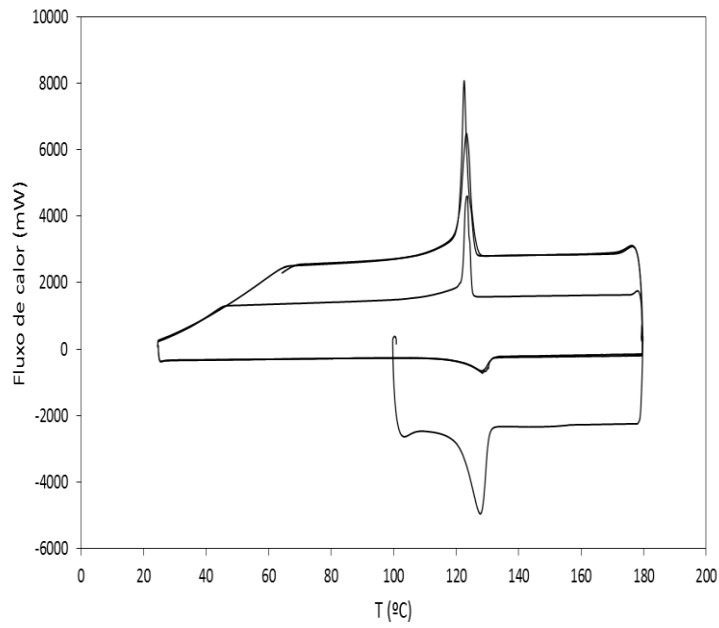
Termogramas da mistura binária composta por [C₄C₁pyr][N(C₄F₉SO₂)₂] + [C₂C₁pyr][N(C₄F₉SO₂)₂] para cada composição molar e fluxo de calor em função da temperatura - Figura 28.



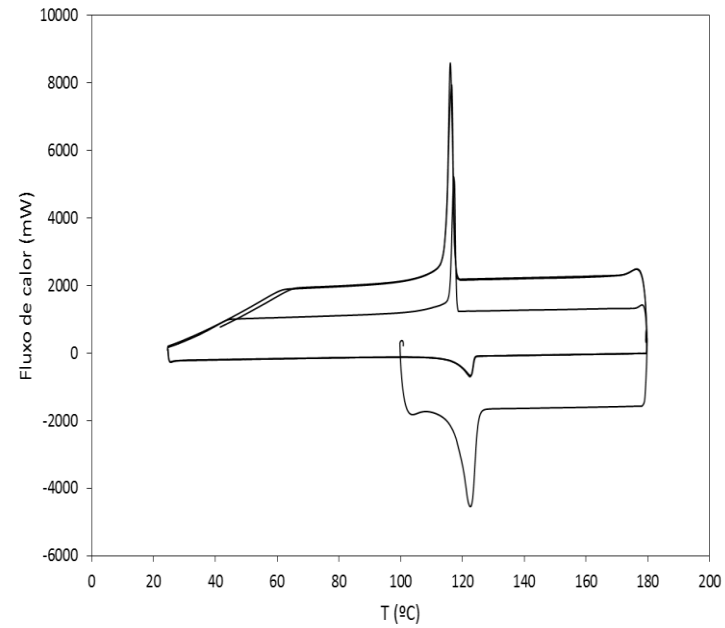
$$x_{[\text{C}_4\text{C}_1\text{pyr}][\text{N}(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)_2]} = 0,10$$



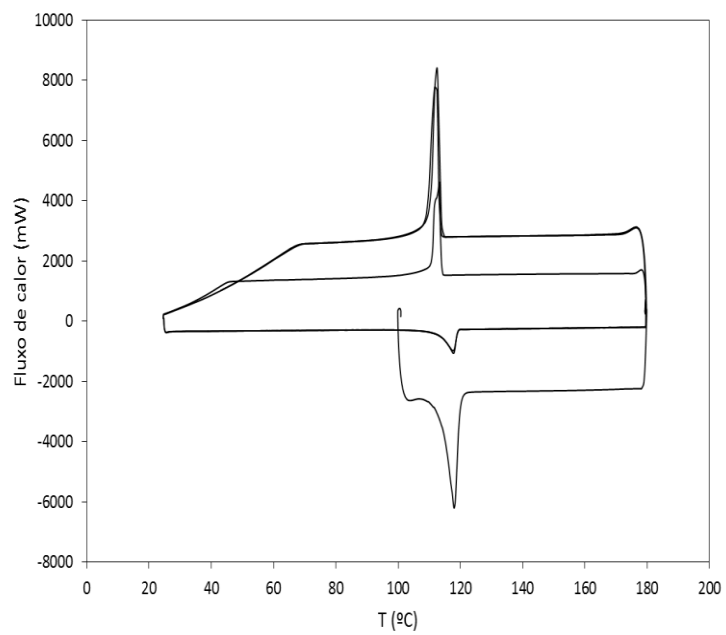
$$x_{[\text{C}_4\text{C}_1\text{pyr}][\text{N}(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)_2]} = 0,24$$



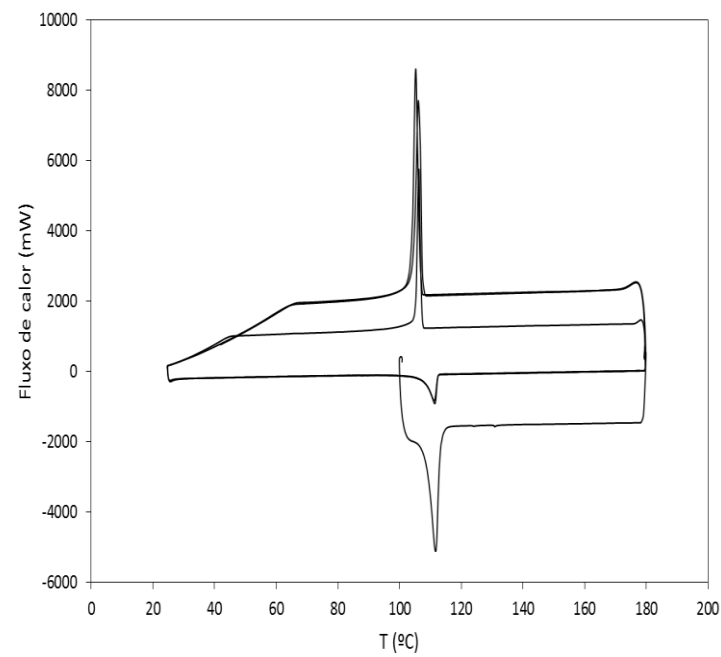
$$x[\text{C4C1pyr}][\text{N}(\text{C4F9SO2})_2] = 0,39$$



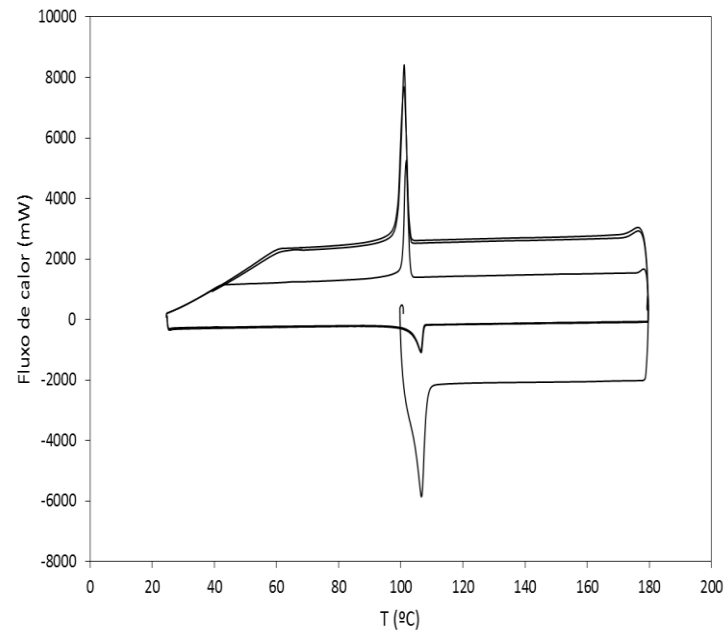
$$x[\text{C4C1pyr}][\text{N}(\text{C4F9SO2})_2] = 0,49$$



$$x_{[C4C1pyr][N(C4F9SO2)2]} = 0,59$$



$$x_{[C4C1pyr][N(C4F9SO2)2]} = 0,74$$

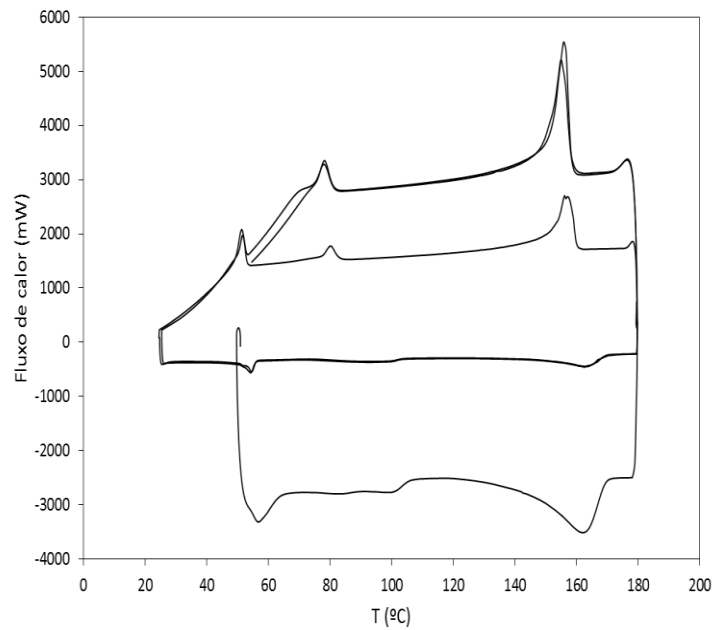


$$x_{[\text{C}_4\text{C}_1\text{pyr}][\text{N}(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)_2]} = 0,89$$

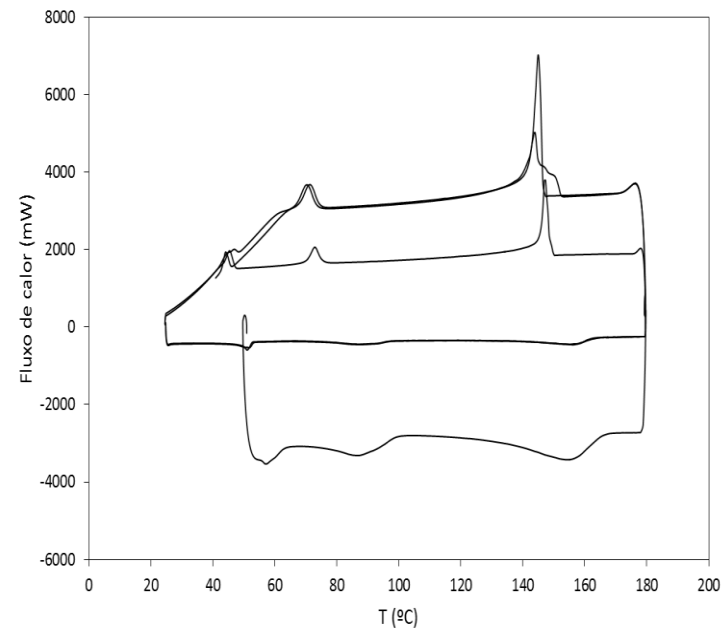
Figura 30. Termogramas da mistura binária $[\text{C}_4\text{C}_1\text{pyr}][\text{N}(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)_2] + [\text{C}_2\text{C}_1\text{pyr}][\text{N}(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)_2]$ para cada composição molar da mistura.

Anexo 5 - Mistura binária [C₄C₁pyr][C₄F₉SO₃] + [N₁₁₁₂(OH)][C₄F₉SO₃]**Resultados do DSC - termogramas**

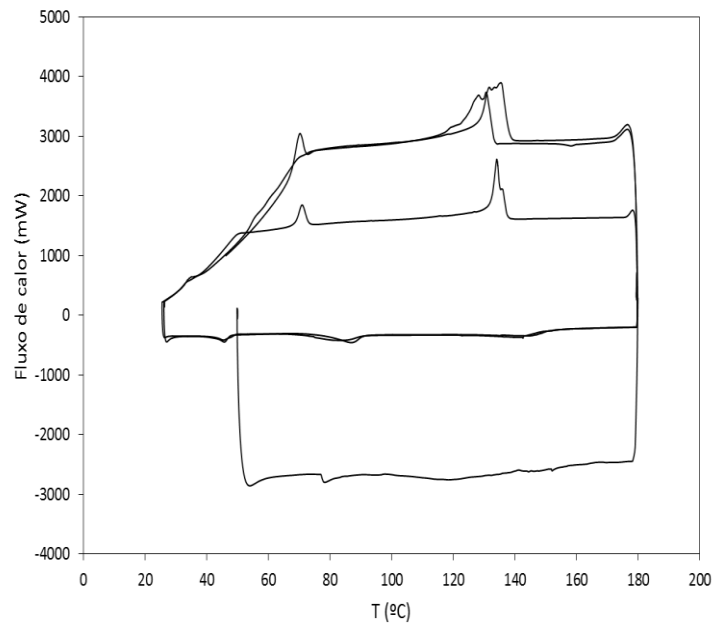
Termogramas da mistura binária composta por [C₄C₁pyr][C₄F₉SO₃] + [N₁₁₁₂(OH)][C₄F₉SO₃] para cada composição molar e fluxo de calor em função da temperatura - Figura 29.



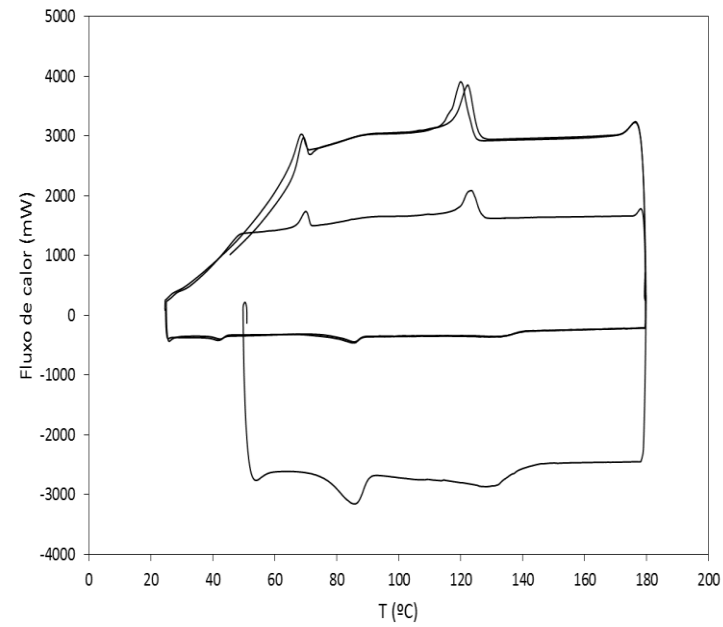
$$x_{[\text{C}_4\text{C}_1\text{pyr}][\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3]} = 0,05$$



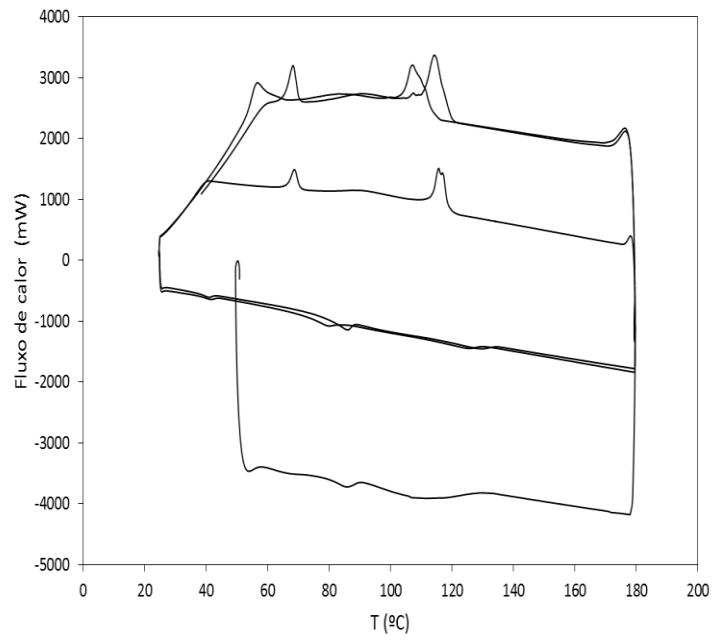
$$x_{[\text{C}_4\text{C}_1\text{pyr}][\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3]} = 0,09$$



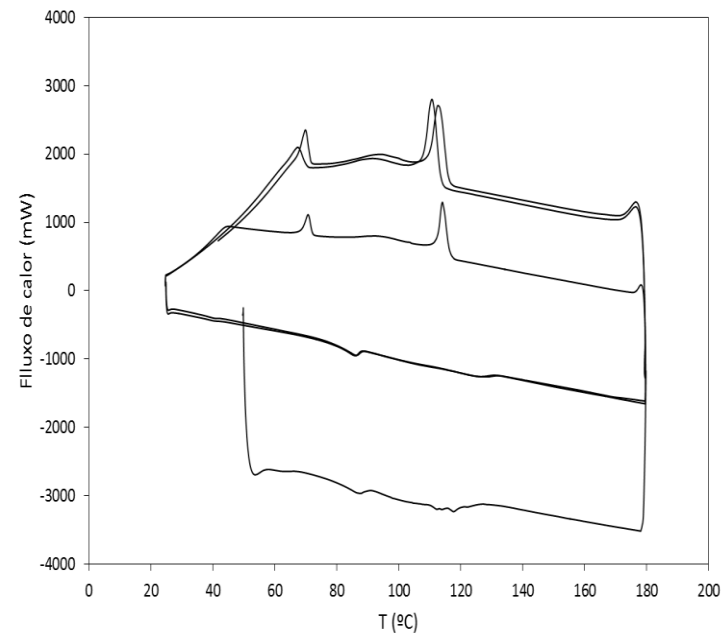
$$x_{[C4Clpyr][C4F9SO3]} = 0,15$$



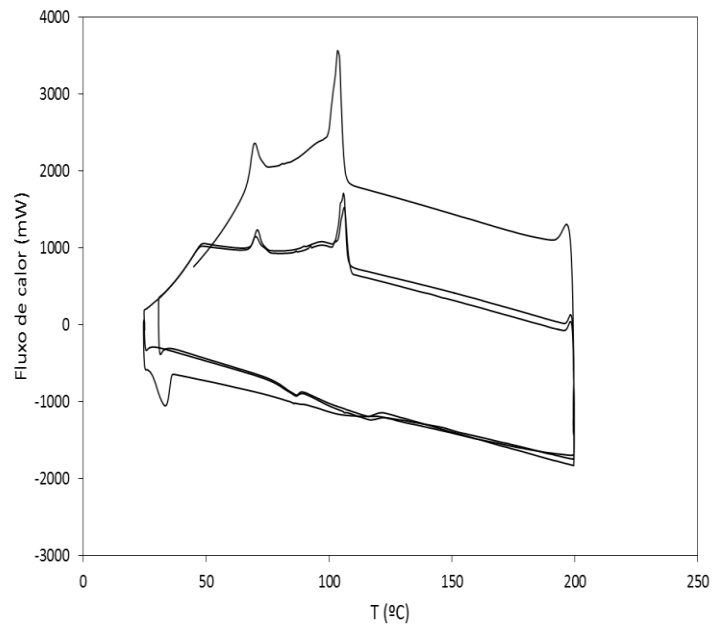
$$x_{[C4Clpyr][C4F9SO3]} = 0,21$$



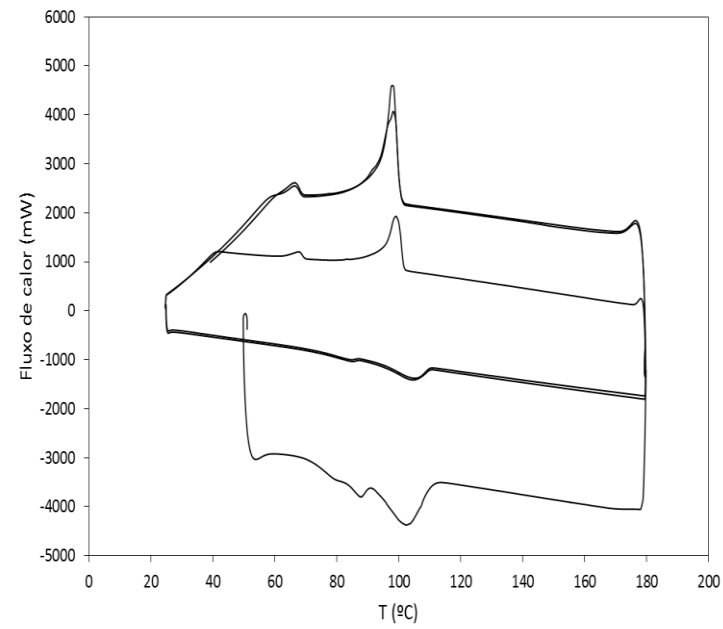
$x[\text{C4C1pyr}][\text{C4F9SO3}] = 0,22$



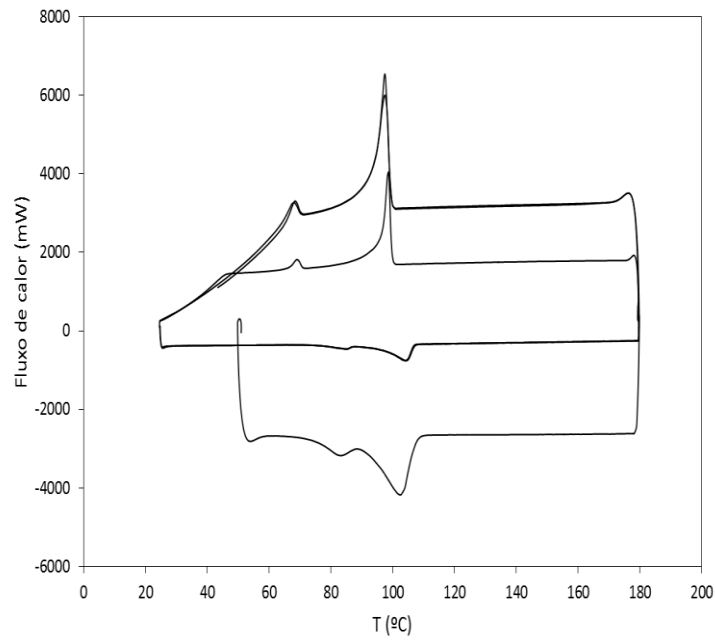
$x[\text{C4C1pyr}][\text{C4F9SO3}] = 0,24$



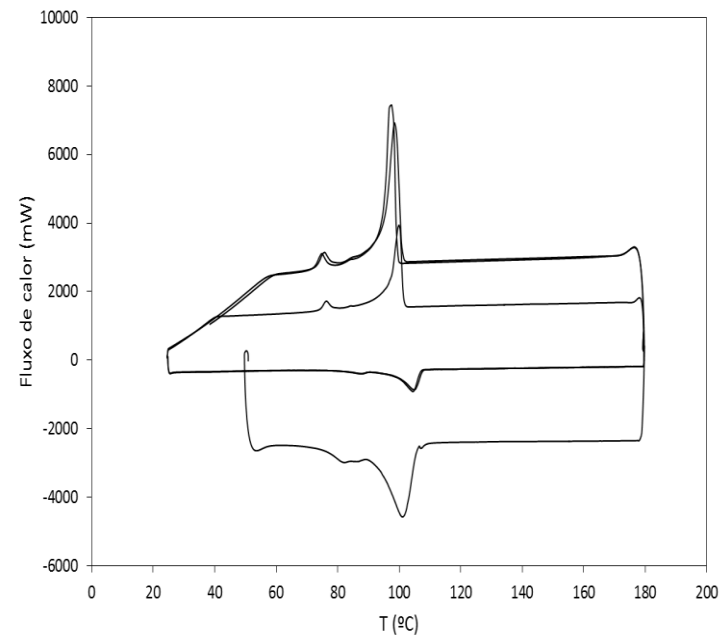
$$x[\text{C4C1pyr}][\text{C4F9SO3}] = 0,28$$



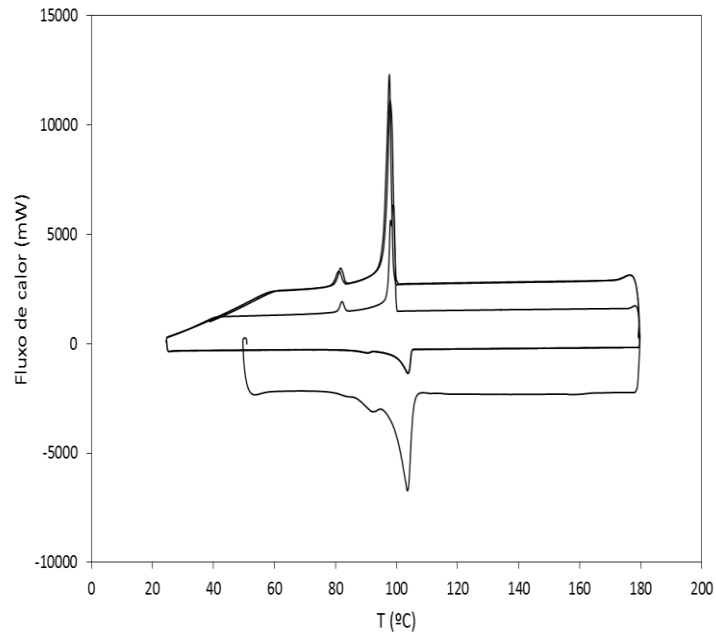
$$x[\text{C4C1pyr}][\text{C4F9SO3}] = 0,32$$



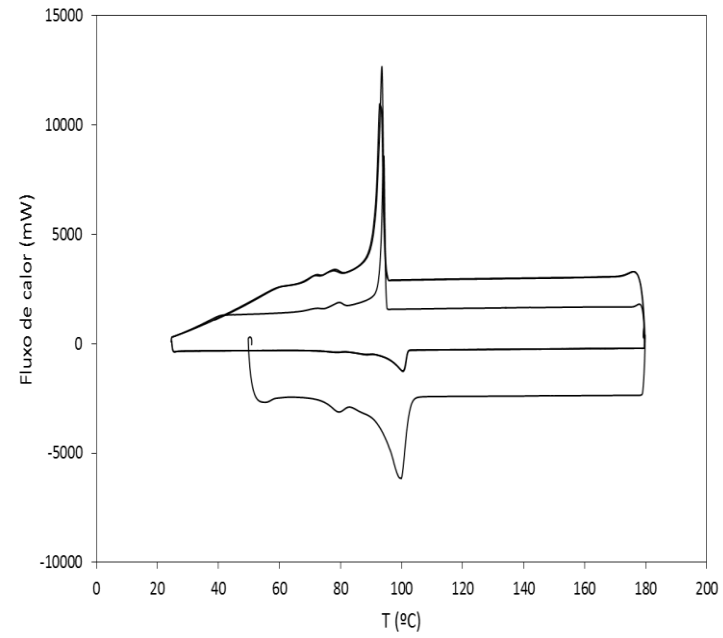
$$x_{[C4Cl1pyr][C4F9SO3]} = 0,38$$



$$x_{[C4Cl1pyr][C4F9SO3]} = 0,48$$



$$x_{[\text{C4C1pyr}][\text{C4F9SO3}]} = 0,58$$



$$x_{[\text{C4C1pyr}][\text{C4F9SO3}]} = 0,78$$

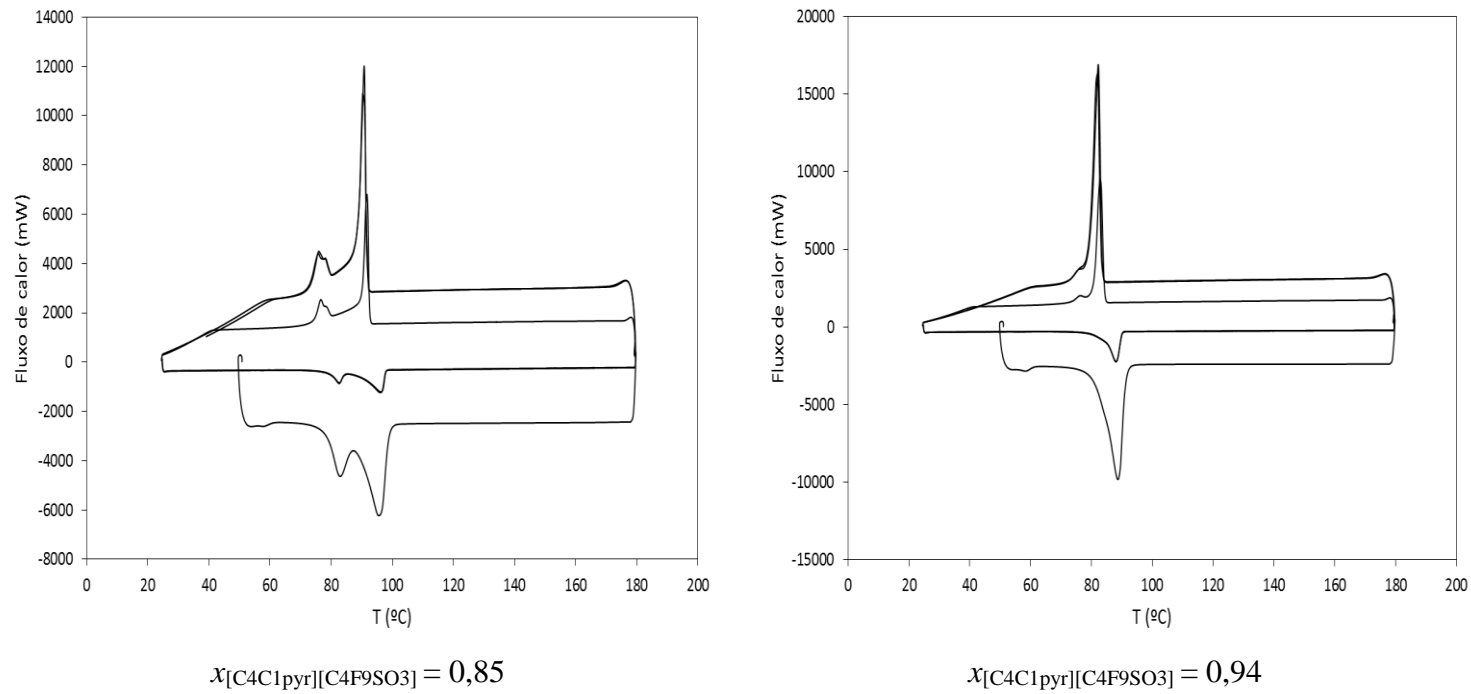


Figura 31. Termogramas da mistura binária $[C_4C_1pyr][C_4F_9SO_3] + [N_{1112(OH)}][C_4F_9SO_3]$ para cada composição molar da mistura.

