



INSTITUTO POLITÉCNICO DE BRAGANÇA Escola Superior de Tecnologia
e de Gestão

**Estudos da Actividade da Água em Sistemas Contendo Líquidos
Iónicos, Poli(etileno glicol) ou Polióis**

Diana Xiomara Marques Martins

Dissertação apresentada à Escola Superior de Tecnologia e de
Gestão de Bragança para obtenção do Grau de Mestre em
Em Engenharia Química

Orientado por

Professor Simão Pinho

Bragança 2009

Agradecimentos

Na execução deste trabalho, observo que a sua realização não depende apenas do meu trabalho individual, mas da acção conjunta de pessoas que, de certa forma, contribuíram para a sua construção. Desta maneira, gostaria de agradecer a algumas pessoas que participaram directamente ou indirectamente no seu desenvolvimento.

Em primeiro lugar, gostaria de agradecer ao professor Simão Pinho, pela paciência, amizade, compreensão nos momentos difíceis e, principalmente, competência e dedicação com que orientou este trabalho.

Um agradecimento muito especial aos meus pais e irmã pelo carinho, incentivo, encorajamento e apoio incondicional.

Por ultimo, aos meus colegas e amiga pela força, amizade e auxílio prestado sempre que necessário.

Resumo

Este trabalho é constituído por duas partes distintas: a primeira refere-se aos estudos de sistemas aquosos com líquidos iónicos e a segunda, aqueles contendo polímeros ou polióis.

Relativamente aos sistemas com líquidos iónicos, apresentam-se, inicialmente, descrições experimentais dos equilíbrios líquido-líquido e líquido-vapor, acompanhado de algumas metodologias para a determinação da actividade da água. Dentro deste tema foi elaborada uma componente experimental utilizando o método higrométrico, concluindo-se posteriormente que este não era adequado para medir a actividade da água em soluções com líquidos iónicos.

Considerando a contingência anterior e ainda o facto do número de sistemas contendo líquidos iónicos, estudados experimentalmente ser muito reduzido, foi necessário alterar a componente teórica deste trabalho. Em concordância, seleccionaram-se sistemas aquosos contendo solutos de elevada massa molecular e diferente número de grupos hidroxilo.

Para o estudo destes sistemas foram seleccionados três modelos para a representação da actividade da água, sendo os modelos de Flory-Huggins e Flory-Huggins modificado os que melhor representam esta propriedade. Para os sistemas contendo polióis deve ser seleccionado o modelo de Flory-Huggins modificado se pretender calcular valores de actividade da água inferiores a 0.20, mas em caso contrário deve seleccionar-se o modelo de Flory-Huggins. Para os sistemas contendo PEG só deve ser aplicado o modelo de Flory-Huggins para os casos em que a gama de concentração de polímeros é muito restrita. Caso contrário, Flory-Huggins modificado será também o preferível.

Palavras – Chave: Líquidos Iónicos; Polióis; Actividade da Água; Equilíbrio Líquido-Vapor.

Abstract

This work on water activity is composed by two distinct components: the first one deals with systems containing ionic liquids, while the second is related to systems containing a polymer or a polyol.

Concerning the systems with ionic liquids the experimental methodologies for liquid-liquid and vapor-liquid equilibrium are firstly described. Some methods to measure water activity are also briefly analysed. Considering the water activity measurement, the hygrometry method was applied to measure water activity in binary aqueous systems with ionic liquids. It was possible to conclude that this method is not suitable for systematic measurements within these systems.

Since the number of aqueous systems with ionic liquids, for which water activity data are known, is very limited, the theoretical component of this work had to be changed. Accordingly, systems containing high molecular mass solutes or with different hydroxyl groups were considered.

For the theoretical study three models were selected to represent water activity. The Flory-Huggins and the modified Flory-Huggins are the best to correlate this property. For aqueous systems with a polyol the modified Flory-Huggins model must be the chosen to calculate water activities lower than 0.20, but in the other cases the Flory-Huggins model is preferable. For systems containing a PEG the Flory-Huggins model showed only be used if the polymer concentration range is very restricted. Otherwise, the modified Flory-Huggins model is also the most adequated.

Keywords: Ionic Liquids; Polyols; Water Activity ; Vapor-Liquid Equilibrium.

Índice

ACTIVIDADE DA ÁGUA EM SISTEMAS CONTENDO LÍQUIDOS IÓNICOS	1
1. MOTIVAÇÃO	1
2. ESTUDO DO EQUILÍBRIO DE FASES	2
2.1. EQUILÍBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO.....	2
2.2. EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR.....	4
3. MÉTODOS DE DETERMINAÇÃO DA ACTIVIDADE DA ÁGUA.....	8
3.1. OSMOMETRIA DE PRESSÃO DE VAPOR.....	8
3.2. MÉTODO HIGROMÉTRICO.....	9
3.3. MÉTODO ISOPIÉSTICO	10
3.4. OSMOMETRIA DE MEMBRANA	11
4. MEDIÇÕES PRELIMINARES EFECTUADAS	12
5. CONCLUSÕES	14
REPRESENTAÇÃO TERMODINÂMICA DA ACTIVIDADE DA ÁGUA EM SISTEMAS CONTENDO POLI(ETILENO GLICOL) OU POLIÓIS	15
6. MOTIVAÇÃO.....	15
7. COMPILAÇÃO DE INFORMAÇÃO EXPERIMENTAL	16
8. MODELOS PARA A REPRESENTAÇÃO DA ACTIVIDADE DA ÁGUA.....	18
8.1. MODELO DE FLORY-HUGGINS	19
8.2. MODELO DO VOLUME LIVRE	20
8.3. MODELO DE FLORY-HUGGINS MODIFICADO	21
9. RESULTADOS E DISCUSSÃO	22
9.1. SISTEMAS ÁGUA/POLIOL.....	23
9.2. SISTEMAS ÁGUA/PEG.....	34
10. CONCLUSÕES	49
11. NOMENCLATURA	50
12. BIBLIOGRAFIA.....	52

Índice de Figuras

FIGURA 1- REPRESENTAÇÃO DA CÉLULA DE VIDRO [7].	3
FIGURA 2- REPRESENTAÇÃO INTERNA DA CÉLULA E ELV NO FORNO [9].	5
FIGURA 3- DIAGRAMA DO APARELHO "NOVASINA AW SPRINT-EQUIPMENT" UTILIZADO NO MÉTODO HIM.	9
FIGURA 4- ESQUEMA REPRESENTATIVO DO MÉTODO ISOPIÉSTICO [15].	10
FIGURA 5- COMPARAÇÃO DA ACTIVIDADE DA ÁGUA EM SOLUÇÕES COM [BMIM][PF ₆] A 298.15 K: ♦ VALORES OBTIDOS PELO MÉTODO HIGROMÉTRICO, — ANTHONY ET AL. [6].	12
FIGURA 6- EVOLUÇÃO DA ACTIVIDADE DA ÁGUA PARA [C ₄ MIM][TF ₂ N] A 298.15 K.	13
FIGURA 7- REPRESENTAÇÃO DA ACTIVIDADE DA ÁGUA NO SISTEMA SORBITOL – ÁGUA, A 298.15 K, PELO MODELO M1.	24
FIGURA 8- REPRESENTAÇÃO DA ACTIVIDADE DA ÁGUA NO SISTEMA SORBITOL – ÁGUA, A 298.15 K, PELO MODELO M2.	24
FIGURA 9- REPRESENTAÇÃO DA ACTIVIDADE DA ÁGUA NO SISTEMA SORBITOL – ÁGUA, A 298.15 K, PELO MODELO M3.	25
FIGURA 10- REPRESENTAÇÃO DA ACTIVIDADE DA ÁGUA NO SISTEMA MANITOL – ÁGUA, A 298.15 K, PELO MODELO M1.	26
FIGURA 11- REPRESENTAÇÃO DA ACTIVIDADE DA ÁGUA NO SISTEMA MANITOL – ÁGUA, A 298.15 K, PELO MODELO M2.	26
FIGURA 12- REPRESENTAÇÃO DA ACTIVIDADE DA ÁGUA NO SISTEMA MANITOL – ÁGUA, A 298.15 K, PELO MODELO M3.	27
FIGURA 13- REPRESENTAÇÃO DA ACTIVIDADE DA ÁGUA NO SISTEMA GLICEROL – ÁGUA, A 298.15 K, PELO MODELO M1.	28
FIGURA 14- REPRESENTAÇÃO DA ACTIVIDADE DA ÁGUA NO SISTEMA GLICEROL – ÁGUA, A 298.15 K, PELO MODELO M2.	28
FIGURA 15- REPRESENTAÇÃO DA ACTIVIDADE DA ÁGUA NO SISTEMA GLICEROL – ÁGUA, A 298.15 K, PELO MODELO M3.	29
FIGURA 16- REPRESENTAÇÃO DA ACTIVIDADE DA ÁGUA NO SISTEMA 1,3-PROPANODIOL – ÁGUA, A 298.15 K, PELO MODELO M1.	30

FIGURA 17- REPRESENTAÇÃO DA ACTIVIDADE DA ÁGUA NO SISTEMA 1,3-PROPANODIOL – ÁGUA, A 298.15 K, PELO MODELO M2.....	30
FIGURA 18- REPRESENTAÇÃO DA ACTIVIDADE DA ÁGUA NO SISTEMA 1,3-PROPANODIOL – ÁGUA, A 298.15 K, PELO MODELO M3.....	31
FIGURA 19- REPRESENTAÇÃO DA ACTIVIDADE DA ÁGUA NO SISTEMA 1,2,4-BUTANOTRIOL – ÁGUA, A 298.15 K, PELO MODELO M1.	32
FIGURA 20- REPRESENTAÇÃO DA ACTIVIDADE DA ÁGUA NO SISTEMA 1,2,4-BUTANOTRIOL – ÁGUA, A 298.15 K, PELO MODELO M2.	32
FIGURA 21- REPRESENTAÇÃO DA ACTIVIDADE DA ÁGUA NO SISTEMA 1,2,4-BUTANOTRIOL – ÁGUA, A 298.15 K, PELO MODELO M3.	33
FIGURA 22- REPRESENTAÇÃO DA ACTIVIDADE DA ÁGUA NO SISTEMA PEG200 – ÁGUA, A 333.1 K, PELO MODELO M1.	35
FIGURA 23- REPRESENTAÇÃO DA ACTIVIDADE DA ÁGUA NO SISTEMA PEG200 – ÁGUA, A 333.1 K, PELO MODELO M2.	35
FIGURA 24- REPRESENTAÇÃO DA ACTIVIDADE DA ÁGUA NO SISTEMA PEG200 – ÁGUA, A 333.1 K, PELO MODELO M3.	36
FIGURA 25- REPRESENTAÇÃO DA ACTIVIDADE DA ÁGUA NO SISTEMA PEG600 – ÁGUA, A 333.1 K, PELO MODELO M1.	37
FIGURA 26- REPRESENTAÇÃO DA ACTIVIDADE DA ÁGUA NO SISTEMA PEG600 – ÁGUA, A 333.1 K, PELO MODELO M2.	37
FIGURA 27- REPRESENTAÇÃO DA ACTIVIDADE DA ÁGUA NO SISTEMA PEG600 – ÁGUA, A 333.1 K, PELO MODELO M3.	38
FIGURA 28- REPRESENTAÇÃO DA ACTIVIDADE DA ÁGUA NO SISTEMA PEG1500 – ÁGUA, A 333.1 K, PELO MODELO M1.	39
FIGURA 29- REPRESENTAÇÃO DA ACTIVIDADE DA ÁGUA NO SISTEMA PEG1500 – ÁGUA, A 333.1 K, PELO MODELO M2.	39
FIGURA 30- REPRESENTAÇÃO DA ACTIVIDADE DA ÁGUA NO SISTEMA PEG1500 – ÁGUA, A 333.1 K, PELO MODELO M3.	40
FIGURA 31- REPRESENTAÇÃO DA ACTIVIDADE DA ÁGUA NO SISTEMA PEG6000 – ÁGUA, A 333.1 K, PELO MODELO M1.	41
FIGURA 32- REPRESENTAÇÃO DA ACTIVIDADE DA ÁGUA NO SISTEMA PEG6000 – ÁGUA, A 333.1 K, PELO MODELO M2.	41

FIGURA 33- REPRESENTAÇÃO DA ACTIVIDADE DA ÁGUA NO SISTEMA PEG6000 – ÁGUA, A 333.1 K, PELO MODELO M3.	42
FIGURA 34- REPRESENTAÇÃO DA ACTIVIDADE DA ÁGUA NO SISTEMA PEG300 – ÁGUA, A 318.15 K, PELO MODELO M1.	44
FIGURA 35- REPRESENTAÇÃO DA ACTIVIDADE DA ÁGUA NO SISTEMA PEG300 – ÁGUA, A 318.15 K, PELO MODELO M2.	44
FIGURA 36- REPRESENTAÇÃO DA ACTIVIDADE DA ÁGUA NO SISTEMA PEG300 – ÁGUA, A 318.15 K, PELO MODELO M3.	45
FIGURA 37- REPRESENTAÇÃO DA ACTIVIDADE DA ÁGUA NO SISTEMA PEG400 – ÁGUA, A 318.15 K , PELO MODELO M1.....	45
FIGURA 38- REPRESENTAÇÃO DA ACTIVIDADE DA ÁGUA NO SISTEMA PEG400 – ÁGUA, A 318.15 K, PELO MODELO M2.	46
FIGURA 39- REPRESENTAÇÃO DA ACTIVIDADE DA ÁGUA NO SISTEMA PEG400 – ÁGUA, A 318.15 K, PELO MODELO M3.	46
FIGURA 40- REPRESENTAÇÃO DA ACTIVIDADE DA ÁGUA NO SISTEMA PEG6000 – ÁGUA, A 318.15 K, PELO MODELO M1.	47
FIGURA 41- REPRESENTAÇÃO DA ACTIVIDADE DA ÁGUA NO SISTEMA PEG6000 – ÁGUA, A 318.15 K, PELO MODELO M2.	47
FIGURA 42- REPRESENTAÇÃO DA ACTIVIDADE DA ÁGUA NO SISTEMA PEG6000 – ÁGUA, A 318.15 K, PELO MODELO M3.	48

Índice de Tabelas

TABELA 1- COMPILAÇÃO DE ESTUDOS EFECTUADOS PARA O ELL.....	4
TABELA 2- ESTUDOS PARA O ELV ENVOLVENDO LÍQUIDOS IÓNICOS.....	6
TABELA 3- DADOS RELATIVOS AOS SISTEMAS EM ESTUDO.....	16
TABELA 4- COMPILAÇÃO DE ALGUNS ESTUDOS EXPERIMENTAIS NA LITERATURA.....	17
TABELA 5- PARÂMETROS ESTIMADOS E ERROS (%) OBTIDOS PARA SISTEMAS CONTENDO POLIÓIS.	23
TABELA 6- PARÂMETROS ESTIMADOS E ERROS (%) OBTIDOS PARA SISTEMAS CONTENDO PEG A 333.1 K.	34
TABELA 7- PARÂMETROS ESTIMADOS E ERROS (%) OBTIDOS PARA SISTEMAS CONTENDO PEG A 318.15 K.....	43

Actividade da Água em Sistemas Contendo Líquidos Iónicos

1. Motivação

Os líquidos iónicos (ILs) apresentam-se como sendo uma classe de novos compostos químicos com propriedades atraentes. Têm recebido especial atenção por parte da comunidade científica nos últimos anos. Estes englobam qualquer solução composta inteiramente por iões, sendo usualmente sais ou óxidos fundidos. Nos anos 90, a descoberta de sais fundidos com um ponto de fusão abaixo de 100 °C, deu origem ao termo de líquidos iónicos à temperatura ambiente (RTILs) [1].

Os RTILs são um grupo composto por grandes catiões orgânicos, ou inorgânicos assimétricos, e aniões orgânicos, sua natureza iónica resulta numa combinação única de propriedades físicas e químicas como:

- Boa estabilidade térmica;
- Elevada condutividade iónica;
- Ampla gama no estado líquido;
- Pressões de vapor desprezáveis;
- Não inflamabilidade;
- Uma ampla capacidade de diluição, para ambos os compostos polares e não polares [2].

A solubilidade em água de líquidos iónicos também é relevante quanto ao seu impacto ambiental. Embora sejam bem conhecido que os ILs reduzem o risco de poluição do ar devido à sua pressão de vapor insignificante (citada anteriormente), a sua circulação poderá causar a contaminação das águas, devido à sua potencial toxicidade e biodegradabilidade limitada. A razão essencial para se considerar os ILs como solventes "verdes" surgiu através da não volatilidade, o que faz com que sejam possíveis substitutos dos solventes orgânicos convencionais [3].

Por outro lado, uma das grandes desvantagens é a sua elevada viscosidade, uma vez que afectará negativamente a transferência de massa e elevados requisitos energéticos em sistemas heterogéneos líquido-líquido [1].

Entre as várias aplicações previsíveis para líquidos iónicos na indústria química, tais como solventes em síntese orgânica; catalisadores homogéneos e bifásicos e em electroquímica, existe um interesse considerável no potencial dos ILs para processos de separação como meio de extracção. Entre outros, os ILs têm mostrado resultados promissores na extracção líquido-líquido de compostos orgânicos a partir de água. Para a extracção de produtos biológicos, produzidas por reacções químicas em meio aquoso e, para a extracção líquido-líquido de fases aquosas, são desejados ILs com menores solubilidades em água [4].

O projecto completo de novos produtos e processos industriais baseados nos ILs serão possíveis apenas quando as suas propriedades termofísicas, tais como viscosidade, densidade e tensão interfacial, forem devidamente caracterizadas. Infelizmente, a caracterização termofísica adequada dos ILs é ainda limitada e, por isso, é necessário compilar uma base de dados suficientemente ampla e consistente, não só para processos de concepção e de produto, mas também para o aperfeiçoamento de correlações para estas propriedades [2].

2. Estudo do Equilíbrio de Fases

Nesta secção irão focar-se os dois principais tipos de equilíbrios de fases que têm recebido especial atenção no passado recente.

2.1. Equilíbrio Líquido-Líquido

Para a medição do equilíbrio líquido-líquido envolvendo ILs e água ou solventes orgânicos, é importante mencionar a metodologia que mais se aplica, sendo esta descrita seguidamente.

Para a medição do equilíbrio líquido-líquido são misturados diferentes quantidades de líquido iónico com composição conhecida e água, ou solvente

orgânico, que são adicionados a uma célula de vidro como apresentada na Figura 1. A esta adiciona-se um agitador magnético e a célula é ligada a um banho termostático que permite que na célula a temperatura possa ser controlada em ± 0.1 °C. A temperatura da célula é medida através de um termómetro digital. A mistura é agitada continuamente durante cerca de 1 hora e deixada em repouso até 4 horas [5], assegurando a separação das fases. Estas são posteriormente recolhidas com o auxílio de uma seringa. Os períodos de tempo referidos são meramente indicativos pois são muito variáveis, consoante o líquido iónico em estudo e, portanto, acabam por ter de ser obtidos para um processo tentativa e erro. Ambas as fases podem ser analisadas após 24 horas de agitação e depois novamente até 48 horas [6]. Se não houver diferença perceptível nos resultados, estes confirmam que o equilíbrio foi alcançado.

O líquido iónico contido na fase rica em água, pode ser analisada utilizando espectroscopia UV-vis, calorimetria diferencial de varrimento (DSC), entre outros. A água dissolvida na fase rica em líquido iónico é determinada essencialmente por Karl-Fischer. Na Tabela 1 encontra-se um resumo de alguns estudos já realizados para este tipo de equilíbrio. Para garantir a reprodutibilidade é indispensável várias medições, sendo usualmente três o mínimo necessário.

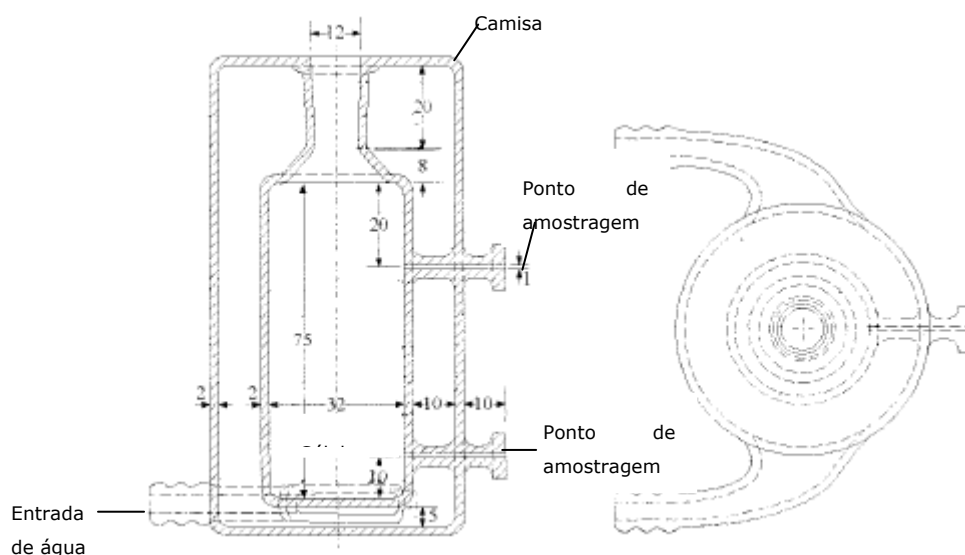


Figura 1- Representação da célula de vidro [7].

Tabela 1- Compilação de estudos efectuados para o ELL.

Líquido Iónico	Gama Concentração wt.%	Condições de Temperatura (K)	Solventes	Referência
[bmim][PF ₆] [C ₈ mim][PF ₆] [C ₈ mim][BF ₄]	2.0±0.3 0.7±0.1 1.8±0.5	294.15 – 296.15	Água	[6]
[bmim][PF ₆]	2.4±0.1 3.2±0.2 3.7±0.2	303 313 325	Água	[8]
[emim][PF ₆]	6.5±0.3 8.5±0.2	313 323	Água	[8]

2.2. Equilíbrio Líquido-Vapor

Tal como para o equilíbrio líquido-líquido, em seguida irá mencionar-se a metodologia mais utilizada nos estudos do equilíbrio líquido-vapor (ELV).

Normalmente neste tipo de procedimento uma amostra de líquido iónico é colocada numa câmara e vedada, sofrendo esta, em seguida, processos de secagem e desgasificação, a Figura 2 exemplifica essa câmara. Após um período de 4 a 8 horas [6], a massa da amostra deve diminuir, uma vez que é aquecida com o auxílio de uma fornalha. A amostra é considerada pura e disponível, para se efectuar medições de adsorção, após um determinado tempo de estabilização. O forno é retirado e substituído por um banho termostático, sendo a temperatura da amostra controlada através de um termopar colocado no seu interior e a câmara mantida a 0.1 °C do setpoint. Em seguida, devem ser provocadas alterações ao nível da temperatura e pressão, para se introduzir na amostra vapor de água. À medida que o vapor é adicionado, a massa da amostra deve aumentar quanto mais água for absorvida pela mesma. O processo deve ser considerado estável se não houver alterações significativas num tempo determinado. De seguida, o processo deve ser revertido, ou seja, a pressão de vapor de água deve ser gradualmente reduzida numa série de passos de dessorção, durante os quais a diminuição da

massa da amostra deve ser registada. Com o finalizar do “loop” adsorção/dessorção, a amostra é seca e desgaseificada, sendo comparada com a massa inicial para confirmar que os líquidos iónicos não volatilizaram ou decompuseram.

Em suma, pode-se referir dois factores críticos na realização deste procedimento. Primeiro, deve haver um grande cuidado nos efeitos de flutuabilidade nos sistemas, mesmo quando é usado um equilíbrio simétrico. Em segundo lugar, deve ser permitido um tempo suficiente para o sistema poder atingir o equilíbrio.

Como vantagem pode citar-se o uso da microbalança para este fim, uma vez, que as alterações de peso podem ser monitorizadas em função do tempo, desta forma há uma maior facilidade na determinação do tempo necessário para que seja alcançado o equilíbrio [6].

A Tabela 2 apresenta alguns dos estudos já realizados para este tipo de equilíbrio.

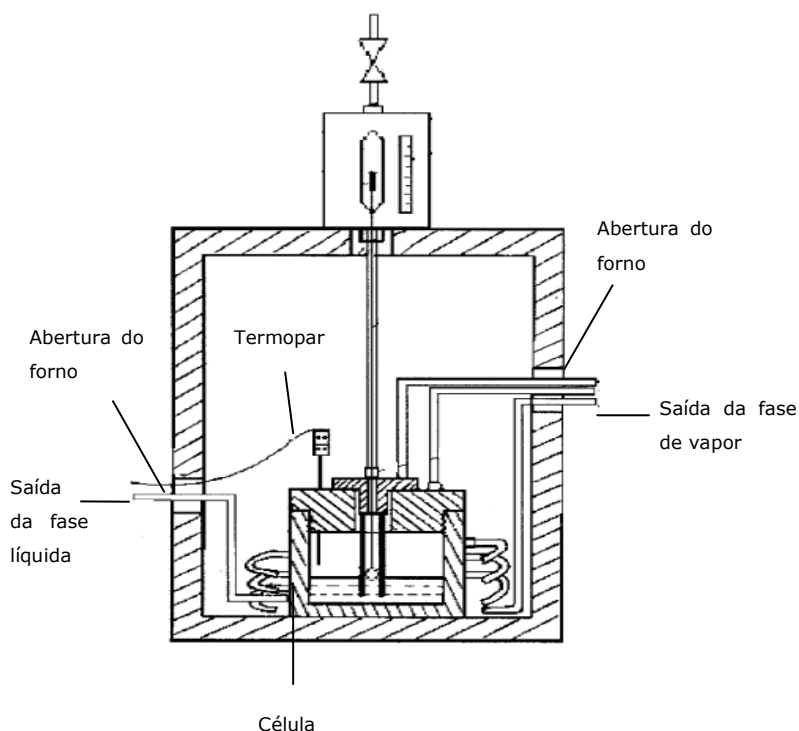


Figura 2- Representação interna da célula e ELV no forno [9].

Tabela 2– Estudos para o ELV envolvendo líquidos iônicos.

Líquido Iônico	Gama de Concentração wt.% ou fracção	Condições de Temperatura (K)	Solventes	Referência
[bmim][PF ₆]	0 – 2	283.15 – 323.15	Água	[6]
[C ₈ mim][PF ₆]	0 – 1.2	283.15 – 308.15	Água	[6]
[C ₈ mim][BF ₄]	0 – 8.3	283.15 -308.15	Água	[6]
[emim][(CF ₃ SO ₂) ₂ N]	0.029 – 1.000 0.013 – 1.000 0.012 – 1.000 0.013 – 1.000	353.15	Água Acetona 2-Propanol Tetrahydrofuran	[10]
[bmim][(CF ₃ SO ₂) ₂ N]	0.049 – 0.977 0.056 – 1.000 0.037 – 1.000	353.15	Água Acetona 2-Propanol	[10]

Tabela 2- Estudos para o ELV envolvendo líquidos iônicos (cont.).

[mmim][$(\text{CH}_3)_2\text{PO}_4$]	0.037 – 1.000 0.046 – 1.000 0.034 – 1.000 0.107 – 1.000 0.021 – 1.000	353.15	Água Acetona Etanol Metanol Tetrahydrofuran	[10]
[emim][BTI]	0.103 – 1.000 0.033 – 1.000	353	Metanol Etanol	[11]
[hmim][BTI]	0.0310 – 1.000 0.0432 – 1.000 0.136 – 1.000 0.062 – 1.000	353	Ciclohexano Ciclohexeno Metanol Etanol	[11]

3. Métodos de Determinação da Actividade da Água

Para a obtenção da actividade da água ou coeficientes osmóticos existem vários métodos, entre os quais se destacam, osmometria de pressão de vapor, método higrométrico, método isopiéstico e osmometria de membrana. De seguida apresentam-se breves descrições desses métodos.

3.1. Osmometria de Pressão de Vapor

A osmometria de pressão de vapor (VPO) é realizada com o auxílio de um osmómetro. Este contém dois termístores que estão localizados numa célula, onde a fase gasosa está saturada com vapor do solvente. Estes termístores medem a variação da resistência, causadas por mudanças de temperatura. A temperatura da célula é controlada electronicamente e mantida com uma incerteza de ± 0.01 K.

No início, uma gotícula de solvente puro está ligado a cada termístor e após 5 minutos de equilíbrio, a leitura é ajustada para zero [12]. Em seguida, o solvente puro contido num dos termístores é substituído pela solução de líquido iónico. A mudança da temperatura altera a resistência dos termístores. Se as mudanças na temperatura forem pequenas, a resistência é proporcional ao ΔT .

O instrumento é calibrado utilizando soluções de referência com coeficientes osmóticos conhecidos no intervalo de concentração adequada, gerando uma função que correlaciona a voltagem para as concentrações correspondentes das soluções de referência e os seus coeficientes osmóticos e, em seguida, nas mesmas condições, a leitura no painel é medido para as soluções dos líquidos iónicos. Deve ter-se cuidado especial para manter o tamanho e a forma da queda das gotas tão constante quanto possível e igual em ambos os termístores.

A incerteza padrão é $\pm 1\Omega$ e é máximo dentro de uma variação $\pm 2\%$ do valor medido.

O coeficiente osmótico ϕ estudado em soluções aquosas de líquidos iónicos com molalidade m , em equilíbrio, é obtido de acordo com a equação (1) [13]:

$$\phi = \frac{v_r m_r \phi_r}{vm} \quad (1)$$

onde ϕ_r , m_r e ν_r são o coeficiente osmótico, a molalidade e a soma dos coeficientes estequiométricos da solução referência, enquanto ν e m é o número estequiométrico e a molalidade do líquido iónico, respectivamente.

3.2. Método Higrométrico

O método higrométrico (HIM) baseia-se na medição electrónica da condutividade da solução de líquido iónico que está em equilíbrio com o ar numa pequena câmara isolada. O equilíbrio, tanto na actividade da água como na temperatura, é atingido aproximadamente após duas horas depois do aparelho estabilizar. A câmara de medição está equipada com um regulador de temperatura e um sensor de humidade que consiste numa pilha com um electrólito higroscópico (Figura 3).

O sensor pode ser calibrado utilizando seis padrões de sais húmidos: LiBr ($a_w = 0.06$), LiCl ($a_w = 0.11$), MgCl₂ ($a_w = 0.33$), Mg(NO₃)₂ ($a_w = 0.53$), NaCl ($a_w = 0.74$) e K₂SO₄ ($a_w = 0.97$) [14].

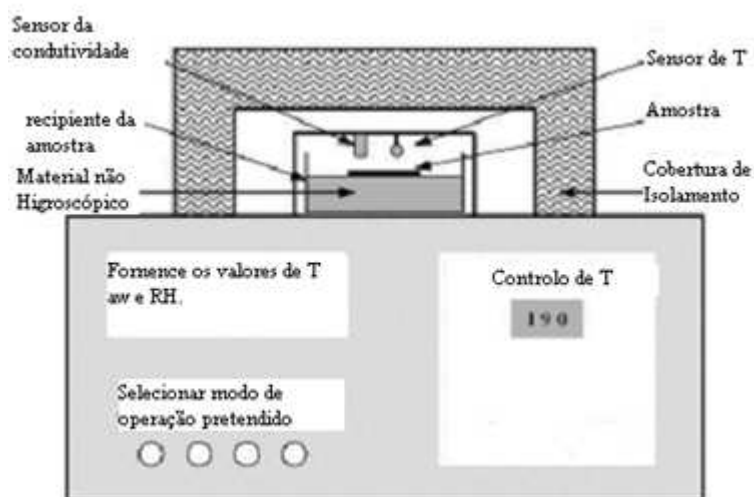


Figura 3- Diagrama do aparelho "Novasina Aw Sprint-equipment" utilizado no método HIM.

3.3. Método Isopiéstico

O método isopiéstico é um método simples, de fácil implementação e com elevada precisão. Neste método usa-se um equipamento (Figura 4) que contém duas ou mais soluções em contacto através de um espaço de vapor [15]. Quando se aplica o método, as soluções a analisar, e as de referência (padrões) são colocados nos respectivos recipientes. Posteriormente as amostras são colocadas em condições isotérmicas dentro de uma câmara isopiéstica (exsicador de vidro). As soluções trocam massa de solvente através de uma fase de vapor comum, finalmente atingem o equilíbrio termodinâmico, em que todas as soluções têm a mesma actividade. A pesagem final das soluções permite calcular a molalidade de equilíbrio. Um dos principais requerimentos para o êxito do equilíbrio isopiéstico é a estabilidade da temperatura e a homogeneidade das soluções.

Contudo, é um método muito lento devido ao tempo que demora a atingir o equilíbrio, em certos casos pode durar mais de 15 dias. Para ultrapassar este problema, alguns investigadores propuseram, recentemente, medidas de pressão de vapor ou utilizar um aparelho para medir a actividade da água para obter indirectamente o coeficiente de actividade molal dos líquidos iónicos a partir de actividade da água em soluções aquosas de líquidos iónicos.

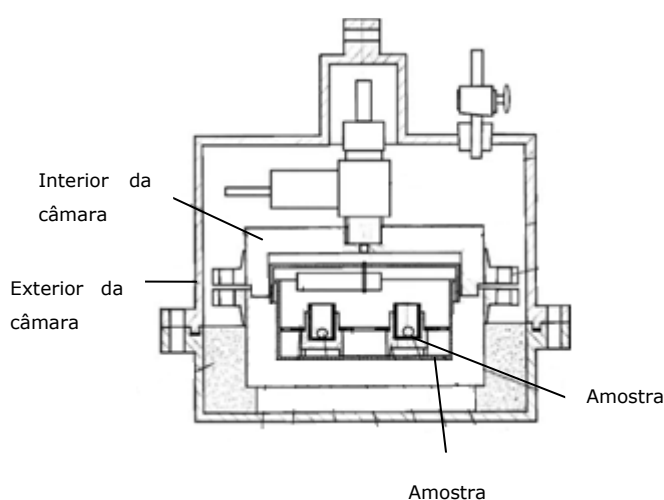


Figura 4- Esquema representativo do método isopiéstico [15].

3.4. Osmometria de Membrana

A osmometria de membrana (MO) é uma técnica directa, utilizada para a medição da pressão osmótica e osmolalidade em soluções coloidais, e na determinação do peso molecular das macromoléculas. Quando um solvente e uma solução são separados por uma membrana semipermeável, um fluxo de solvente em direcção a solução é observada em toda a membrana. Este é baseado na medição de pressão do líquido após a solução atingir o equilíbrio, quando não está ocorrendo fluxo de líquido.

Ao contrário do VPO, a MO fornece uma medição directa da intensidade da pressão osmótica e, por definição, da osmolalidade:

$$\pi = osmRT \quad (2)$$

onde π é a pressão osmótica, osm a osmolalidade, R a constante dos gases ideais e T a temperatura. A MO não requer calibração e não tem limitações em termos de concentração da amostra. Esta técnica é tecnologicamente limitada pela capacidade de filtração da membrana. Por esta razão, é impraticável medir directamente a pressão osmótica de uma solução de pequenas moléculas, tais como álcoois e sais. Além disso, a MO convencional requer uma amostra de maior volume e mais tempo em comparação à medição VPO.

Têm sido desenvolvidos novos e melhorados tipos de membrana, que promovem um fluxo de solvente através dela, semelhante a um processo de osmose reversa. Essa técnica reduz drasticamente o tempo necessário de medição e, segundo alguns investigadores, permite estimar a pressão osmótica mesmo para soluções de pequenas moléculas, tais como glicose [16]. No entanto, o processo de filtração requer uma amostra de volume considerável e aumenta a concentração da solução. Além disso, o soluto poderá obstruir parcialmente os poros da membrana, introduzindo erros na medição do fluxo.

Em suma, existem vários métodos para a obtenção de actividade ou coeficientes osmóticos, entre eles, o VPO é um dos métodos que demonstrou várias vantagens, como uma medição e operação simples, fiabilidade, desempenho a pressão ambiente, mais barato, menos tempo nas medições e usando uma ampla gama de concentrações, desde que as soluções não sejam muito viscosas e desde que haja dados termodinâmicos para as soluções de referência investigadas naquele solvente.

Em comparação com os outros métodos o VPO tem maior sensibilidade e abrange uma elevada gama de temperatura e de solventes. Adicionalmente apresenta a vantagem de que as medições podem ser efectuadas à pressão ambiente sem desgasificação [13].

4. Medições Preliminares Efectuadas

No sentido de avaliar a possibilidade de medição da actividade da água em sistemas contendo líquidos iónicos, pelo método higrométrico, foram realizados alguns testes preliminares com substâncias para as quais eram já disponíveis valores de actividade da água a 298.15 K.

O primeiro líquido iónico testado foi o [bmim][PF₆]. Os dados obtidos pelo método higrométrico, que se indicam na Figura 5, apresentam uma excelente concordância com os publicados por Anthony et al. [6] e o tempo necessário para atingir o equilíbrio nunca ultrapassou as 24 h.

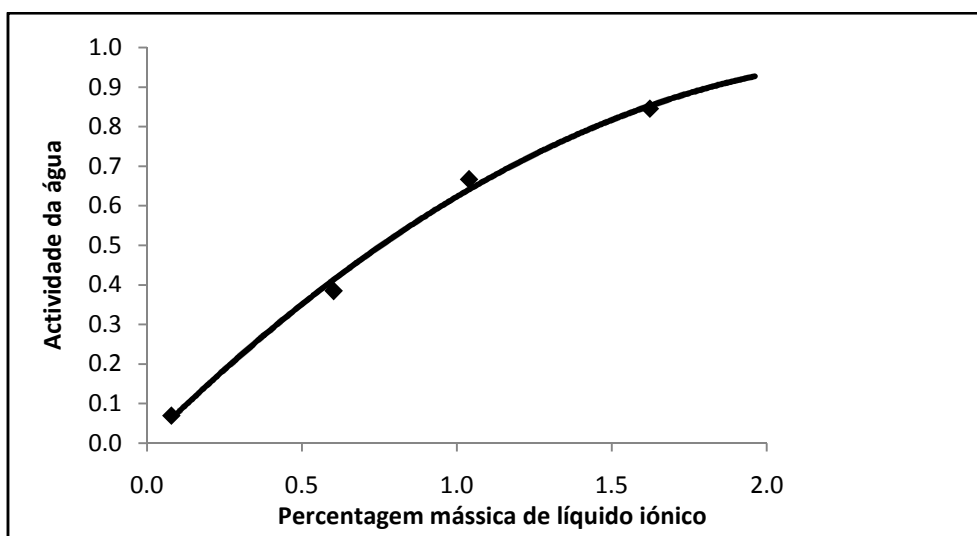


Figura 5- Comparação da actividade da água em soluções com [bmim][PF₆] a 298.15 K: ♦ valores obtidos pelo método higrométrico, — Anthony et al. [6].

Contudo, ao aplicar exactamente a mesma metodologia a outros líquidos iónicos, como por exemplo $[C_8mim][PF_6]$ ou $[C_4mim][Tf_2N]$, verificou-se que o tempo necessário para atingir o equilíbrio era por vezes superior a 15 dias. Na Figura 6 indica-se a evolução da actividade da água para o sistema $[C_4mim][Tf_2N]$ /água a 298.15 K. Facilmente se constata que após cerca de 600 horas a concentração de água na fase de vapor não havia ainda atingido o equilíbrio.

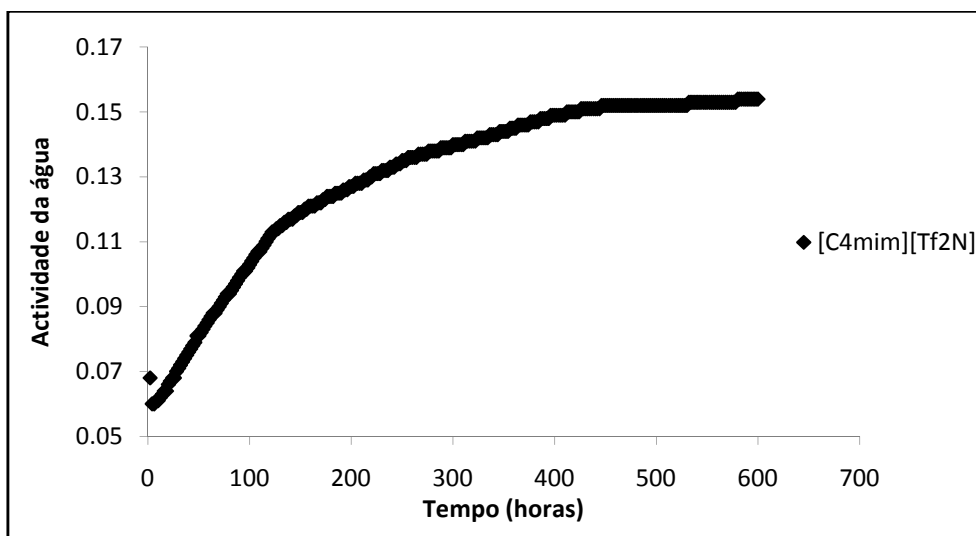


Figura 6- Evolução da actividade da água para $[C_4mim][Tf_2N]$ a 298.15 K.

Enquanto que pelo método isopiéstico tempos desta grandeza são aceitáveis, pois o número de medições em simultâneo pode ser considerável, pelo método higrométrico é totalmente inaceitável. Portanto, o equipamento disponível enquanto de extrema utilidade para medir a actividade da água em soluções aquosas contendo electrólitos ou solutos orgânicos, não é adequado para medir actividade da água em soluções com líquidos iónicos.

5. Conclusões

Os líquidos iónicos são constituídos por grandes catiões e aniões orgânicos, devido as suas possíveis combinações ilimitadas, é possível seleccionar o líquido iónico adequado para uma finalidade específica, tendo estes nos últimos anos sido o motivo de diversas investigações em vários domínios. De todo o modo, o estudo do comportamento do equilíbrio de fases em sistemas de líquidos iónicos e água é, e será no futuro próximo, um importante tema de investigação pois actualmente existem poucos dados disponíveis.

De entre os vários métodos mencionados para a obtenção de actividade ou coeficientes osmóticos, o método que demonstra maiores vantagens é o de osmometria de pressão de vapor, verificando-se medição e operação simples, fiabilidade, entre outros.

Os estudos preliminares indicados na secção anterior mostraram a impossibilidade de medir, na generalidade, a actividade da água em soluções com líquidos iónicos usando o equipamento disponível no LSRE. Deste modo, a componente experimental deste trabalho teve de ser eliminada e dado o reduzido número de medições experimentais da actividade da água neste tipo de sistemas houve a necessidade de desenvolver o trabalho teórico, planeado inicialmente no âmbito desta tese para a representação da informação experimental entretanto medida, não para sistemas líquidos iónicos/água, mas alternativamente para soluções aquosas de álcoois de elevada massa molecular, como se apresenta na segunda parte deste trabalho.

Representação Termodinâmica da Actividade da Água em Sistemas Contendo Poli(etileno glicol) ou Polióis

6. Motivação

Um outro tema com grande relevância na actualidade é o estudo de sistemas contendo solutos de elevada massa molecular como os polióis.

O termo poliol abrange uma variedade de compostos contendo grupos hidroxilo e compostos de elevado peso molecular. Estes são utilizados em diversos domínios, incluindo na área alimentar (o xilitol é um adoçante artificial perfeitamente capaz de substituir a sacarose, utilizado na dieta alimentar), como produtos farmacêuticos, cosméticos, produtos de higiene, e várias aplicações técnicas, o sorbitol é usado como um humidificante em muitos tipos de produtos para a protecção contra a perda de humidade, e como lubrificante e plastificante [17,18].

Uma das propriedades termodinâmicas de relevo nas soluções aquosas de polióis é a actividade de água, pois é uma propriedade que está estreitamente relacionada com outras propriedades termodinâmicas, tais como pressão de vapor, coeficiente osmótico, coeficiente de actividade, entalpia de excesso, entre outros [19]. É por isso útil dispor de informações sobre o equilíbrio líquido-vapor destes com água com a finalidade de compreender e, eventualmente, prever o seu comportamento.

É ainda importante na elucidação da natureza das interacções entre grupos polares e não polares com água, na concepção de processos de separação e devido à sua relação com os sistemas biológicos. Contudo, o comportamento deste tipo de solutos na água não está bem compreendido devido à complexidade das interacções que ocorrem em solução aquosa e à falta de dados experimentais das suas propriedades termodinâmicas [20].

7. Compilação de Informação Experimental

Foi efectuada uma pesquisa dos trabalhos experimentais já realizados no âmbito deste tema, que se encontram listados nas Tabelas 3 e 4.

Na Tabela 3 encontram-se os sistemas que vão ser estudados e para os quais aplicar-se-ão os métodos teóricos indicados na secção 8. Na escolha dos sistemas teve-se em conta as concentrações e a actividade da água, seleccionando gamas diferentes de ambas para uma melhor comparação e análise das potencialidades de cada modelo.

Tabela 3- Dados relativos aos sistemas em estudo.

Polióis	Temperatura (K)	Gama de Concentrações (W_p)	Actividade da Água (a_w)	Referências
Sorbitol	298.15	0.0497 - 0.6457	0.9970 - 0.8030	[17]
Xilitol		0.0501 - 0.6490	0.9930 - 0.7740	
Manitol		0.0510 - 0.1750	0.9960 - 0.9820	
Meso-eritritol		0.0500 - 0.3690	0.9920 - 0.9120	
Glicerol		0.0506 - 0.8487	0.9910 - 0.3990	
1,3-propanodiol	298.15	0.0441 - 0.9245	0.9640 - 0.0720	[21]
1,2,4-butanotriol		0.0140 - 0.8490	0.9890 - 0.1190	
Poli(etileno glicol)200 (PEG200)	333.1	0.1493 - 0.9693	0.9849 - 0.2430	[18]
PEG600		0.2670 - 0.9849	0.9858 - 0.1909	
PEG1500		0.5746 - 0.9779	0.9333 - 0.3248	
PEG6000		0.3248 - 0.9910	0.9905 - 0.3576	
PEG300	318.15	0.1080 - 0.3926	0.9915 - 0.9458	[22]
PEG400		0.0120 - 0.3150	0.9996 - 0.9707	
PEG4000		0.0490 - 0.3949	0.9997 - 0.9766	
PEG6000		0.0203 - 0.3552	1.0000 - 0.9832	

Tabela 4- Compilação de alguns estudos experimentais na literatura.

Polióis	Temperatura (K)	Actividade da água	Referência
1,2-butanodiol	298.15	0.9960 - 0.9347	[20]
1,3-butanodiol		0.9960 - 0.9345	
1,4-butanodiol		0.9960 - 0.9346	
2,3-butanodiol		0.9897 - 0.9529	
1,2,4-butanotriol		0.9867 - 0.8929	
1,2,3,4-butanotetrol		0.9961 - 0.9798	
Sorbitol	283.15	0.9960 - 0.8440	[17]
	308.15	0.9960 - 0.7550	
Manitol	308.15	0.9950 - 0.9800	[17]
Xilitol	283.15	0.9960 - 0.8540	[17]
	308.15	0.9940 - 0.8180	
Meso-eritritol	303.15	0.9930 - 0.9260	[17]
Glicerol	308.15	0.9900 - 0.6320	[17]
PEG200	293.1	0.9849 - 0.1976	[18]
	313.1	0.9843 - 0.2096	
PEG600	293.1	0.9182 - 0.1512	[18]
	313.1	0.9868 - 0.1932	
PEG1500	293.1	0.9714 - 0.8346	[18]
	313.1	0.9392 - 0.6060	
PEG6000	313.1	0.9862 - 0.8464	[18]
Óxido de Poli(propileno)400	293.15	0.9952 - 0.7768	[19]
	298.15	0.9942 - 0.8200	
	303.15	0.9943 - 0.7697	
	308.15	0.9945 - 0.8272	
	313.15	0.9943 - 0.7920	
	318.15	0.9941 - 0.7975	
PEG300	308.15	0.9917 - 0.9410	[22]
	328.15	0.9919 - 0.9499	
	338.15	0.9924 - 0.9533	
PEG400	308.15	0.9996 - 0.9691	[22]
	328.15	0.9995 - 0.9720	
	338.15	0.9997 - 0.9710	
PEG4000	308.15	0.9996 - 0.9726	[22]
	328.15	0.9995 - 0.9829	
	338.15	0.9997 - 0.9846	
PEG6000	308.15	1.0000 - 0.9961	[22]
	328.15	1.0000 - 0.9872	
	338.15	1.0000 - 0.9939	
Etanodiol	298.15	0.9690 - 0.0480	[21]

Tabela 4- Compilação de alguns estudos experimentais na literatura (cont.).

Glicerol	298.15	0.9880 - 0.1130	[21]
1,2-propanodiol		0.9610 - 0.0830	
1,2-butanodiol		0.9920 - 0.1590	
1,3-butanodiol		0.9760 - 0.0990	
1,4-butanodiol		0.9860 - 0.1340	
2,3-butanodiol		0.9710 - 0.1130	
1,2-pentanodiol		0.9890 - 0.1990	
1,4-pentanodiol		0.9860 - 0.2040	
1,5-pentanodiol		0.9820 - 0.1370	
2,4-pentanodiol		0.9870 - 0.1890	
1,2-hexanodiol		0.9880 - 0.2810	
2,5-hexanodiol		0.9800 - 0.2140	
1,7-heptanodiol		0.9870 - 0.2560	
Sorbitol	293.15	0.9810 - 0.8650	[23]
Sorbitol	308.15	0.9800 - 0.8620	
Xilitol	293.15	0.9790 - 0.8690	
Xilitol	308.15	0.9790 - 0.8640	

8. Modelos para a Representação da Actividade da Água

Um grande número de equações de estado e de modelos para a energia de Gibbs em excesso capazes de descrever equilíbrios de fases estão hoje disponíveis, mas apenas alguns podem ser aplicados a diferentes sistemas.

Aumentando a complexidade do sistema é necessário seleccionar devidamente quais os modelos mais apropriados. Neste trabalho, como se pretende o estudo de solutos de elevada massa molecular, optou-se por modelos geralmente aplicáveis a soluções contendo polímeros. Foram seleccionados três modelos que se apresentam de seguida.

8.1. Modelo de Flory-Huggins

O modelo de Flory-Huggins (M1), desenvolvido no início dos anos 40 tem sido amplamente utilizado na descrição dos equilíbrios de fases para soluções contendo polímeros.

De acordo com este modelo, a expressão para a actividade do solvente (a_1), em sistemas binários é dado por [24]:

$$\ln a_1 = \ln \varphi_1 + 1 - \frac{\varphi_1}{x_1} + \chi_1 (\varphi_2)^2 \quad (3)$$

onde χ o parâmetro de Flory-Huggins (FH), sendo que a fracção de volumétrica, φ_i , pode ser calculada a partir da fracção molar, x_i , e o volume molar, v_i , utilizando a seguinte expressão:

$$\varphi_i = \frac{x_i v_i}{\sum_j x_j v_j} \quad (4)$$

Embora o parâmetro χ tenha sido introduzido inicialmente para dar conta das interacções energéticas entre o polímero e do solvente, foi reconhecido que resultados aceitáveis são obtidos apenas se admitir que pode ser considerada como uma expressão da energia livre, com componentes entálpicas e entrópicas (denotada pelo subscritos h e s , respectivamente) [25]:

$$\chi = \chi_h + \chi_s \quad (5)$$

Do ponto de vista qualitativo, o modelo pode descrever uma série de fenómenos que ocorrem em soluções de polímeros, mas apresenta algumas falhas graves: o termo combinatorial não descreve quantitativamente as diferenças de volume livre entre a maioria dos polímeros e dos solventes em solução; o parâmetro FH foi inicialmente assumido como constante, mas logo se percebeu que apresenta uma variação considerável tanto com a temperatura, como com a composição e pressão.

8.2. Modelo do Volume Livre

De acordo com o modelo do volume livre (M2) o coeficiente de actividade é baseado numa definição simples de volume livre (FV), onde o efeito deste é tido em consideração no polímero e no solvente, e onde os parâmetros de energia de interacção são independentes da composição. O volume livre, o volume disponível para o centro de massa de uma molécula, é um conceito difícil de descrever. Nesta abordagem simplificada o volume livre (v_f) é definido como [25]:

$$v_f = v_i - v_i^* \quad (6)$$

onde v_i^* é o volume molar de van der Waals e v_i é o volume molar. O volume de van der Waals de uma molécula é definido como o espaço ocupado por essa molécula que é impenetrável a outras com energias térmicas normais.

No entanto, a equação (6) não é, de todo o modo, a única escolha possível. Por exemplo, investigadores tentaram, recentemente, incluir as diferenças de forma dos dois componentes na expressão de volume livre, que não conduziram a resultados aceitáveis.

Combinando a expressão de Flory-Huggins combinatorial e as contribuições do volume livre, obtêm-se o coeficiente de actividade do volume livre (γ_i^{fv}):

$$\ln \gamma_i^{fv} = \ln \frac{\phi_i^{fv}}{x_i} + 1 - \frac{\phi_i^{fv}}{x_i} \quad (7)$$

onde ϕ_i^{fv} denota a fracção de volume livre associado com o componente i ,

$$\phi_i^{fv} = \frac{x_i (v_i - v_i^*)}{\sum_j x_j (v_j - v_j^*)} \quad (8)$$

A actividade do solvente é dada por:

$$\ln a_1 = \ln \phi_1^{fv} + 1 - \frac{\phi_1^{fv}}{x_1} + \chi_1 (\phi_2^{fv})^2 \quad (9)$$

8.3. Modelo de Flory-Huggins Modificado

O modelo de Flory-Huggins modificado (M3) tem-se revelado de enorme utilidade na descrição termodinâmica de soluções contendo polímeros. A equação (10) provou ser uma relação com fundamentação teórica para a dependência da composição do parâmetro de Flory-Huggins, para todos os sistemas binários estudados até o momento [26]:

$$\chi = \frac{\chi_0 + \xi\lambda}{(1 - \nu\varphi_2)^2} - \xi\lambda(1 + 2\varphi_2) + \bar{\omega}\varphi_2(3\varphi_2 - 2) \quad (10)$$

onde χ_0 é o parâmetro de interação para soluções muito diluídas, o parâmetro específico $\xi\lambda$ toma em consideração o facto da conformação da cadeia polimérica antes e depois da separação dos contactos intermoleculares entre os seus segmentos serem diferentes. As razões entre a superfície e o volume dos polímeros e dos solventes são normalmente muito diferentes e são quantificadas pelo parâmetro ν . Por último, o parâmetro $\bar{\omega}$, modela interações particularmente fortes entre o soluto, e até hoje só foi exigida para soluções aquosas de alguns polissacarídeos e, em todos os outros casos, pode ser igualado a zero [27].

Combinando a equação (3), com a definição do parâmetro de interação Flory-Huggins (equação 10), que modela a sua dependência com a composição, obtêm-se a equação (11) para o estudo da actividade da água:

$$\ln a_1 = \left(\frac{\chi_0 + \xi\lambda}{(1 - \nu\varphi_2)^2} - \xi\lambda(1 + 2\varphi_2) + \bar{\omega}\varphi_2(3\varphi_2 - 2) \right) \varphi_2^2 + \ln \varphi_1 + 1 - \frac{\varphi_1}{x_1} \quad (11)$$

9. Resultados e Discussão

Para o estudo da representação da actividade da água de acordo com os diferentes métodos referidos anteriormente, foi necessário seleccionar um conjunto de sistemas, registados na Tabela 3, suas concentrações, temperatura e gamas de actividade da água.

Estes sistemas encontram-se em gamas de concentrações um pouco distintas, como exemplo temos, o PEG1500 que se situa numa gama intermédia (0.5746-0.9779), por sua vez o PEG600 sendo um pouco mais vasta, a gama abrange a anterior (0.2670-0.9849), e o manitol está centrado numa gama de concentração mais baixa, pois os valores variam entre (0.0510-0.1750). Relativamente à actividade da água também se verifica que o PEG6000 (318.15 K) está limitado a valores bastantes elevados (1.000-0.9832), o 1,3-propanodiol abrange até uma gama muito baixa (0.9640-0.0720), e o 1,2,4-butanotriol sendo um pouco mais vasto está situado dentro dos dois anteriores (0.9890-0.1190).

Para estimar os parâmetros de cada modelo foram feitas várias tentativas com a finalidade de minimizar o erro entre a actividade da água medida e calculada, para esse feito utilizaram-se as seguintes funções objectivo (F_{ob}):

$$F_{ob} = \frac{\sum |\ln a_w^{cal} - \ln a_w^{exp}| / |\ln a_w^{exp}|}{N} \times 100 \quad (12)$$

$$F_{ob} = \frac{\sum |a_w^{cal} - a_w^{exp}| / |a_w^{exp}|}{N} \times 100 \quad (13)$$

Inicialmente fez-se um estudo prévio em termos da adequação da função objectivo, tendo sido verificado que, na generalidade, a equação (13) originava os melhores resultados, apresentando menores erros. O erro é calculado por:

$$Erro = \sqrt{\frac{\sum |a_w^{exp} - a_w^{cal}|^2}{N}} \times 100 \quad (14)$$

onde N é o número de observações experimentais, a_w^{cal} é a actividade da água calculada pelos modelos e a_w^{exp} é a actividade da água experimental.

9.1. Sistemas Água/Poliol

Na Tabela 5 encontram-se os parâmetros estimados e erros obtidos para os diversos polióis.

Tabela 5- Parâmetros estimados e erros (%) obtidos para sistemas contendo polióis.

Polióis	Sorbitol	Xilitol	Manitol	Eritritol	Glicerol	1,3-propanodiol	1,2,4-butanotriol
χ (M1)	0.4442	0.3061	0.5869	0.2680	0.2160	-1.4934	-2.8989
χ (M2)	0.2904	-0.3335	1.2856	-0.1409	-0.0286	-1.7804	-4.5982
χ_0	0.5307	0.4489	0.7338	0.3205	0.3077	-25.8773	-13.7260
$\xi\lambda$	0.4893	0.5290	0.4446	0.7188	0.3679	0.2700	0
ν	0.3021	0.3042	-0.2299	0.4686	0.3099	-8.0532	-2.4171
Erro (M1)	0.1343	0.1860	0.0774	0.0574	0.2260	4.9810	6.6863
Erro (M2)	0.3074	0.2781	0.0817	0.0791	0.2535	5.4125	7.9998
Erro (M3)	0.1132	0.0575	0.0677	0.0627	0.1785	0.7127	1.3226

Do estudo do comportamento destas soluções binárias, seleccionaram-se alguns sistemas para os quais a actividade da água é de seguida representada em função da concentração de poliol (Figuras 7-21), à temperatura de 298.15 K, sendo comparadas as curvas calculadas (pelos modelos) com os valores experimentais.

Sorbitol – Água

Nas Figuras 7, 8 e 9, apresentam-se os resultados obtidos para o sistema sorbitol – água, utilizando os modelos mencionados anteriormente. Os dados experimentais utilizados encontram-se publicados por Ninni et al. [17]. Nessas figuras W_p representa a fracção mássica de polioli.

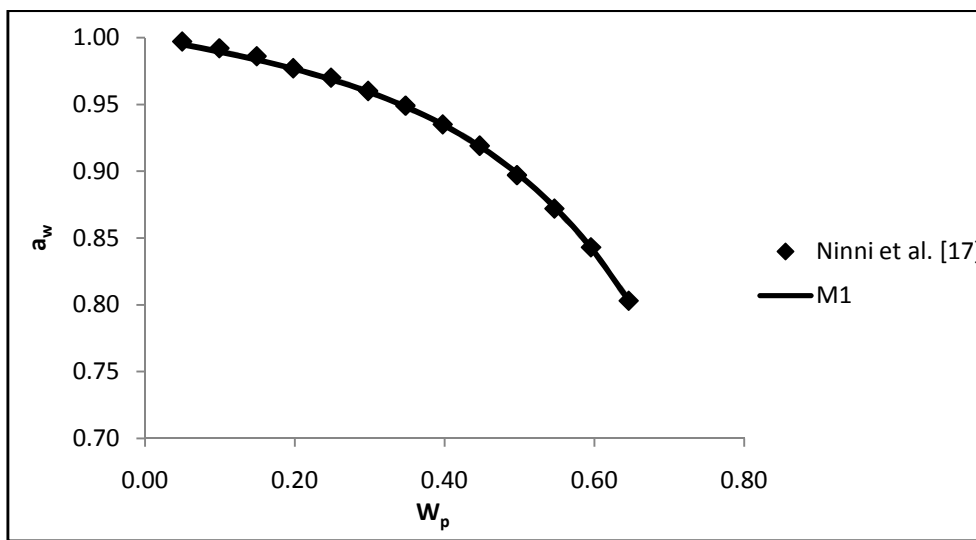


Figura 7- Representação da actividade da água no sistema sorbitol – água, a 298.15 K, pelo modelo M1.

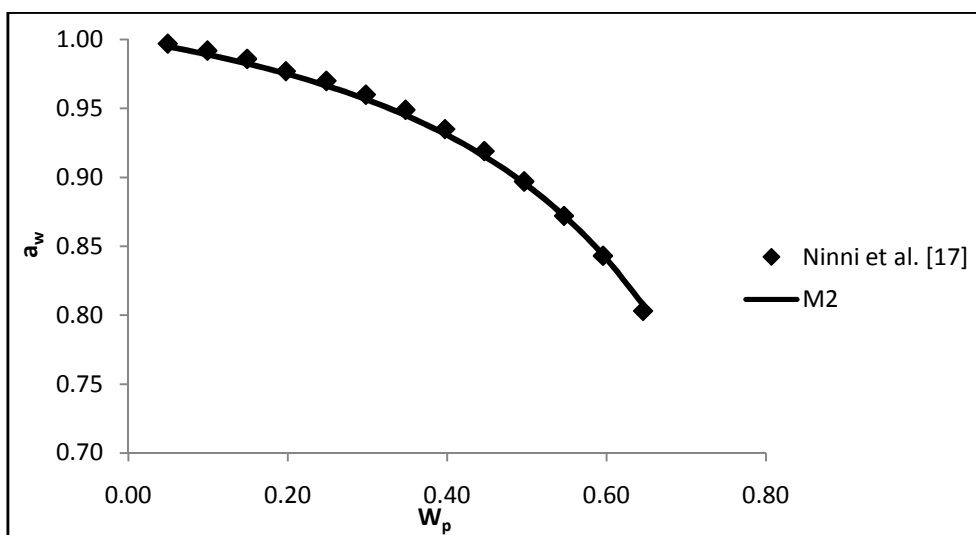


Figura 8- Representação da actividade da água no sistema sorbitol – água, a 298.15 K, pelo modelo M2.

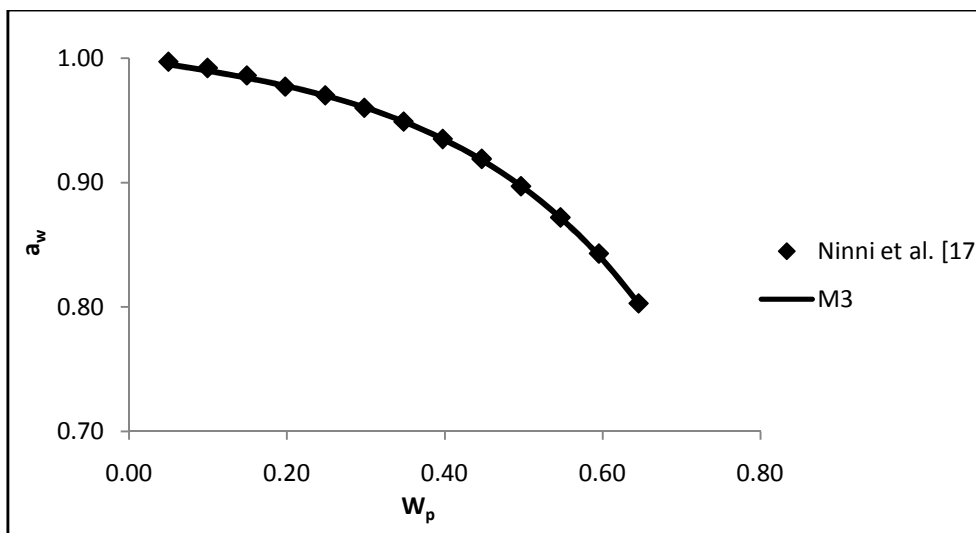


Figura 9- Representação da actividade da água no sistema sorbitol – água, a 298.15 K, pelo modelo M3.

Pela análise das Figuras 7, 8 e 9, verifica-se que todos os modelos descrevem com rigor as observações experimentais, ou seja, os dados estão muito bem correlacionados. De facto os três modelos apresentam erros muito semelhantes sendo que M3 é ligeiramente superior a M1, mas ajustando três parâmetros, enquanto que usando M1 se estima um único parâmetro. Por essa razão M1 será, neste caso, preferível.

Deve ser aqui realçado que a actividade da água neste sistema está restrita a valores mais elevados (valor mínimo 0.8030) sendo que, assim, a descrição da sua variação com a concentração de soluto é mais simples.

Manitol – Água

Nas Figuras 10, 11 e 12, encontram-se representados os resultados obtidos para o sistema manitol – água de acordo com cada um dos modelos.

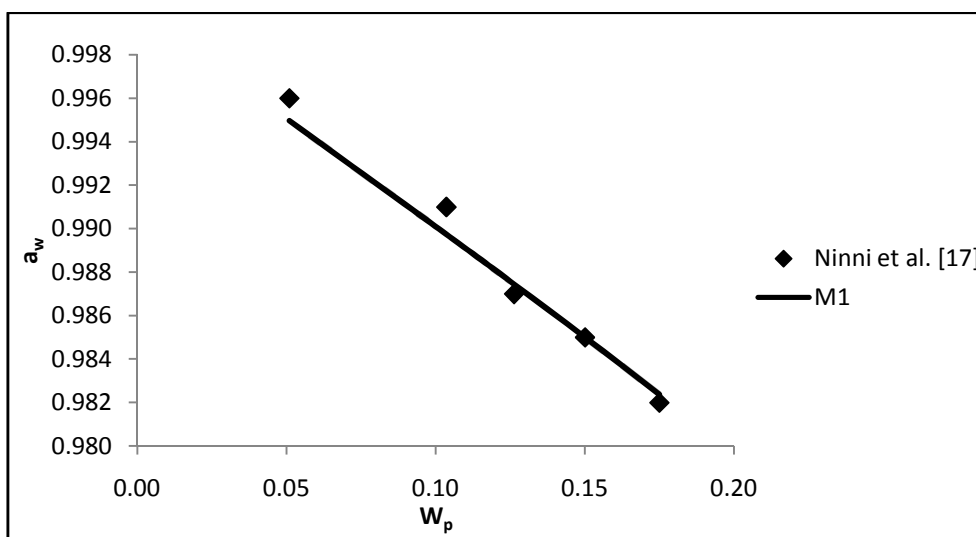


Figura 10- Representação da actividade da água no sistema manitol – água, a 298.15 K, pelo modelo M1.

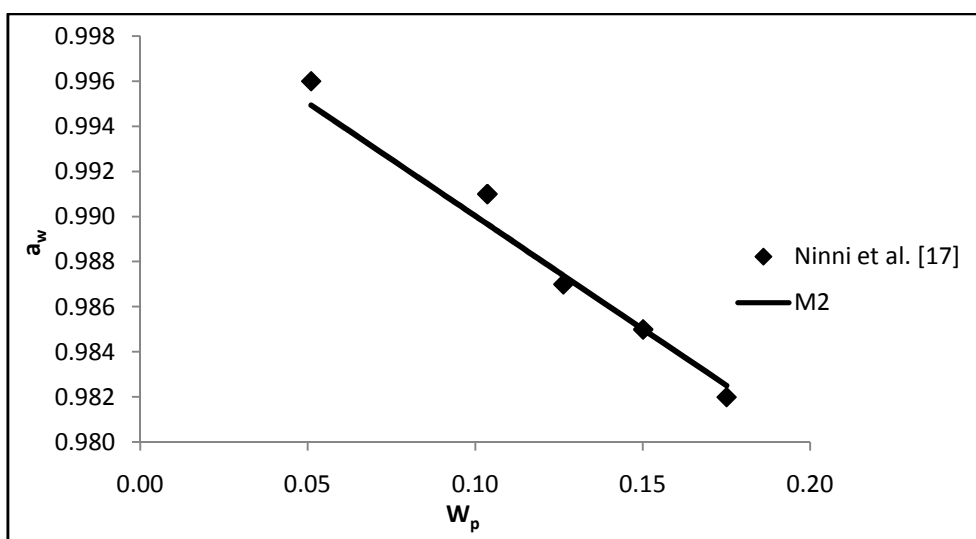


Figura 11- Representação da actividade da água no sistema manitol – água, a 298.15 K, pelo modelo M2.

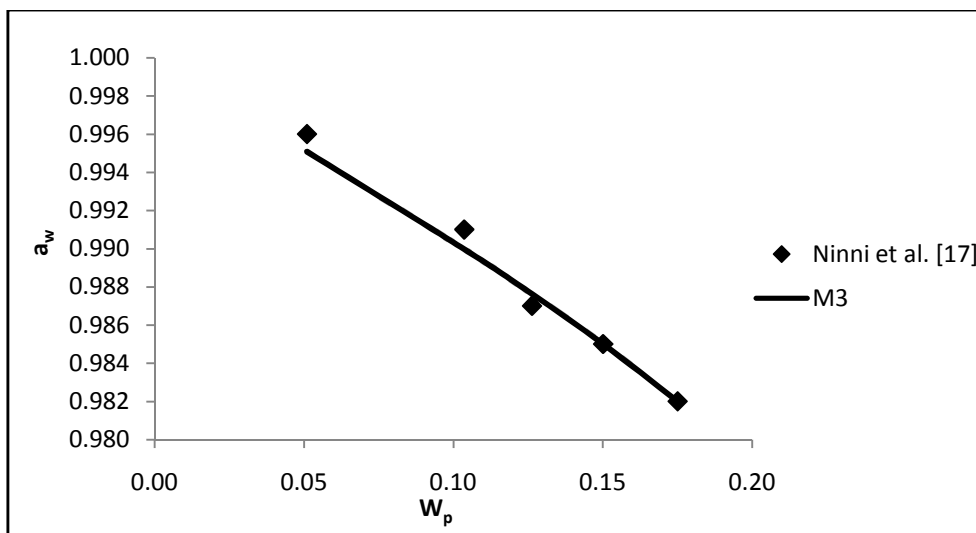


Figura 12- Representação da actividade da água no sistema manitol – água, a 298.15 K, pelo modelo M3.

Este sistema foi seleccionado atendendo a estar restrito a variações muito reduzidas na actividade da água. De facto, os valores experimentais de Ninni et al. parecem apresentar alguma dispersão colocando, como já anteriormente registado [28], dúvidas acerca da sua qualidade.

Ao analisar a Tabela 5, é visível que os erros na generalidade são menores do que no sistema anterior, que são justificáveis pela gama de concentração tão restrita. De todo o modo é interessante a apresentação destas figuras pois como a actividade da água varia muito pouco é perceptível a diferença entre as observações experimentais e os modelos. Os três modelos apresentam erros muito semelhantes, sendo M3 ligeiramente melhor, mas tendo em conta ao números de parâmetros a ajustar, M1 será o modelo preferível.

Glicerol – Água

Nas Figuras 13, 14 e 15, são representados os resultados obtidos com os três modelos para o sistema glicerol – água.

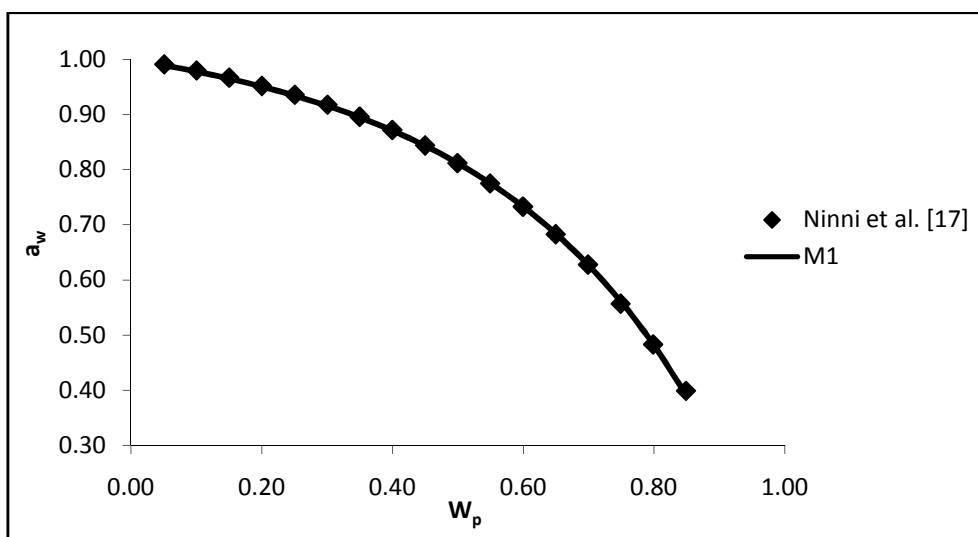


Figura 13- Representação da actividade da água no sistema glicerol – água, a 298.15 K, pelo modelo M1.

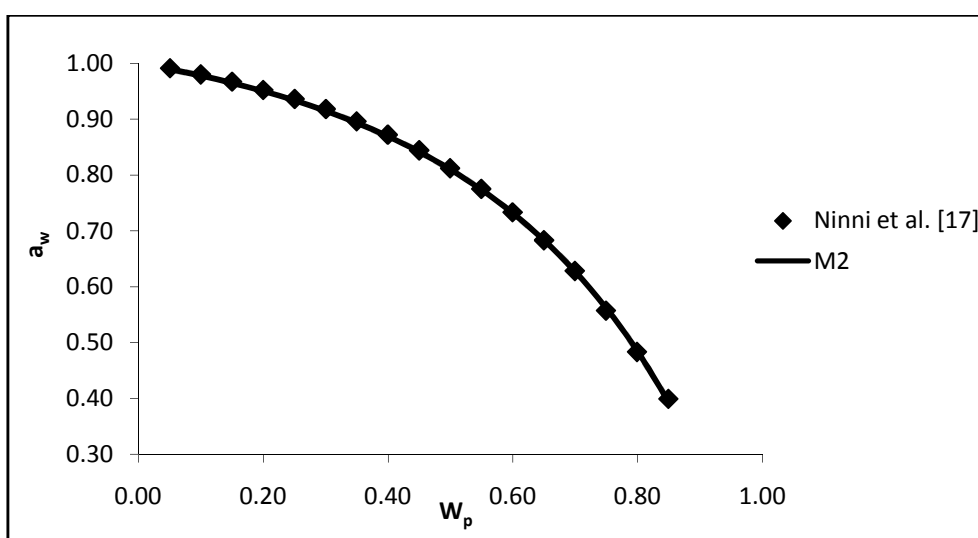


Figura 14- Representação da actividade da água no sistema glicerol – água, a 298.15 K, pelo modelo M2.

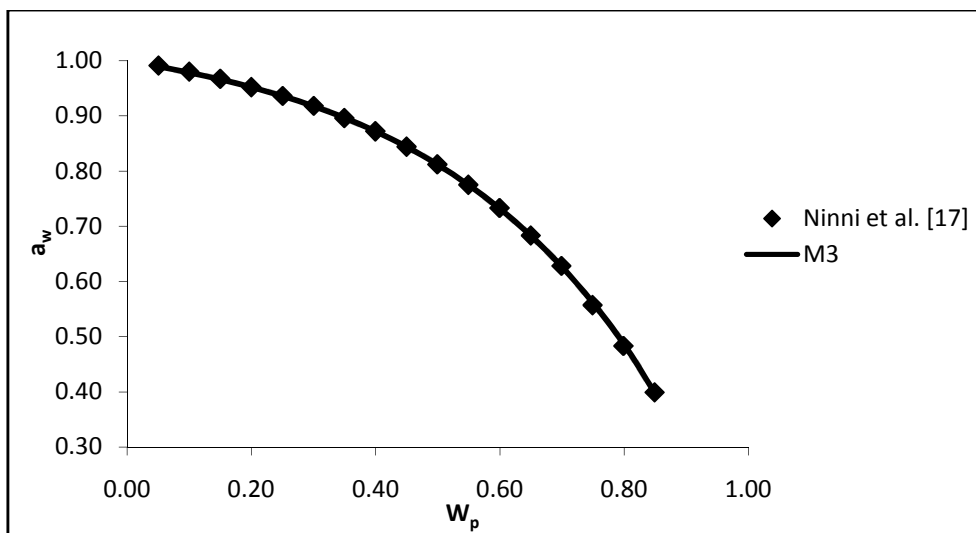


Figura 15- Representação da actividade da água no sistema glicerol – água, a 298.15 K, pelo modelo M3.

Agora, é necessário descrever actividades da água mais baixas, até 0.3990 numa mais ampla gama de composições.

Analisando a Tabela 5 é possível verificar que o modelo M2 é ligeiramente mais eficiente neste sistema do que no sistema sorbitol-água, quando a variação da actividade da água é agora muito mais considerável. Para os outros verifica-se a situação inversa. É de notar ainda que os erros neste sistema em geral são superiores em relação aos anteriores, embora totalmente aceitáveis, sendo justificáveis pela variação da actividade da água. Em relação aos três modelos em estudo, os erros são semelhantes, sendo M3 ligeiramente superior a M1, mas tendo novamente em conta o número de parâmetros a ajustar, M1 é o modelo preferível.

1,3-propanodiol – Água

São representados nas Figuras 16, 17 e 18 os resultados obtidos para o sistema 1,3-propanodiol – água, utilizando os modelos mencionados anteriormente. Os dados experimentais utilizados foram medidos por Marcolli et al. [21].

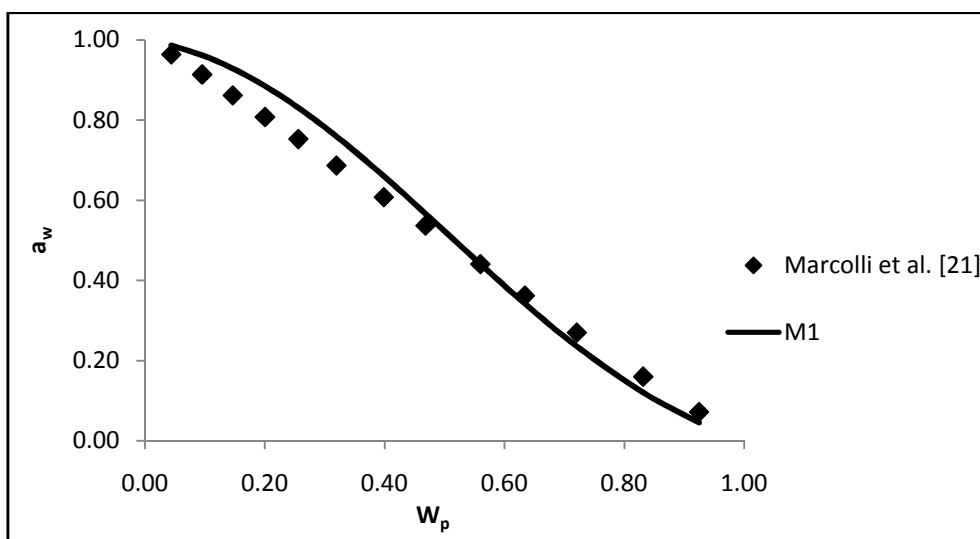


Figura 16- Representação da actividade da água no sistema 1,3-propanodiol – água, a 298.15 K, pelo modelo M1.

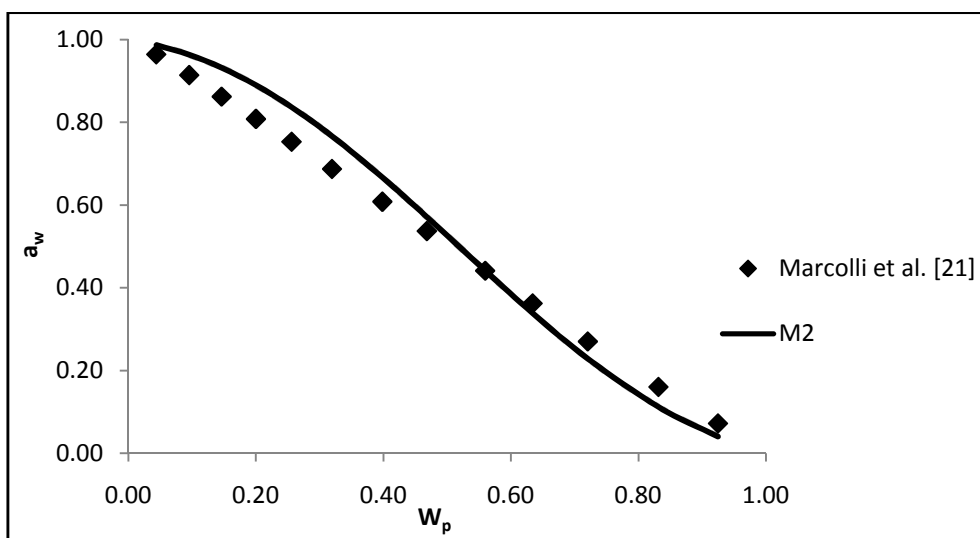


Figura 17- Representação da actividade da água no sistema 1,3-propanodiol – água, a 298.15 K, pelo modelo M2.

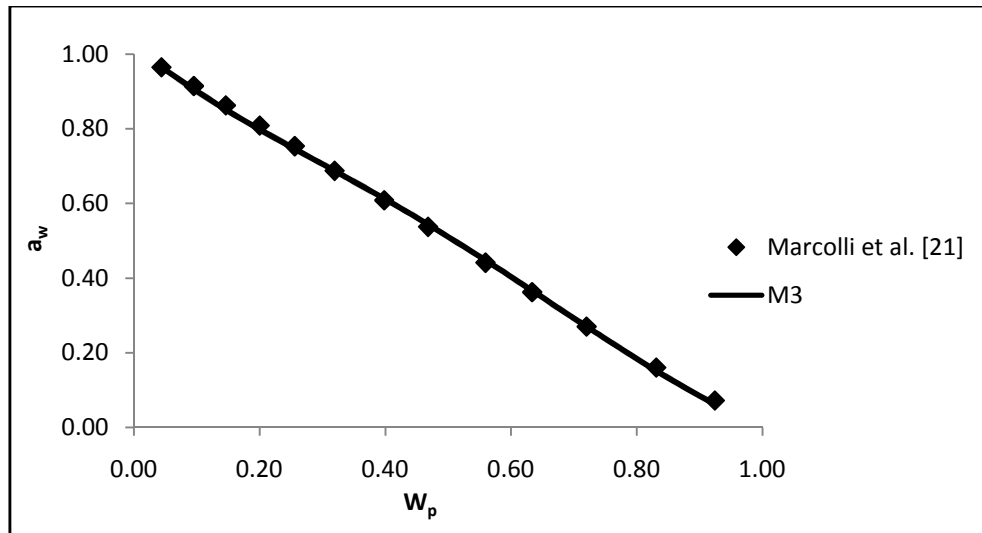


Figura 18- Representação da actividade da água no sistema 1,3-propanodiol – água, a 298.15 K, pelo modelo M3.

É agora necessário descrever actividades da água até valores muito baixos. Através das Figuras 16 e 17 percebe-se o aumento considerável dos erros nos modelos M1 e M2 em relação aos sistemas anteriores. É ainda de realçar a diferença do valor dos erros entre os modelos, pois M1 e M2 distam bastante de M3, sendo este evidentemente preferível mesmo tendo mais parâmetros a ajustar. De acordo com os modelos M1 e M2 a descrição da variação da actividade da água com a composição não é minimamente aceitável.

1,2,4-butanotriol - Água

Nas Figuras 19, 20 e 21, são representados os resultados obtidos para o sistema 1,2,4-butanotriol – água.

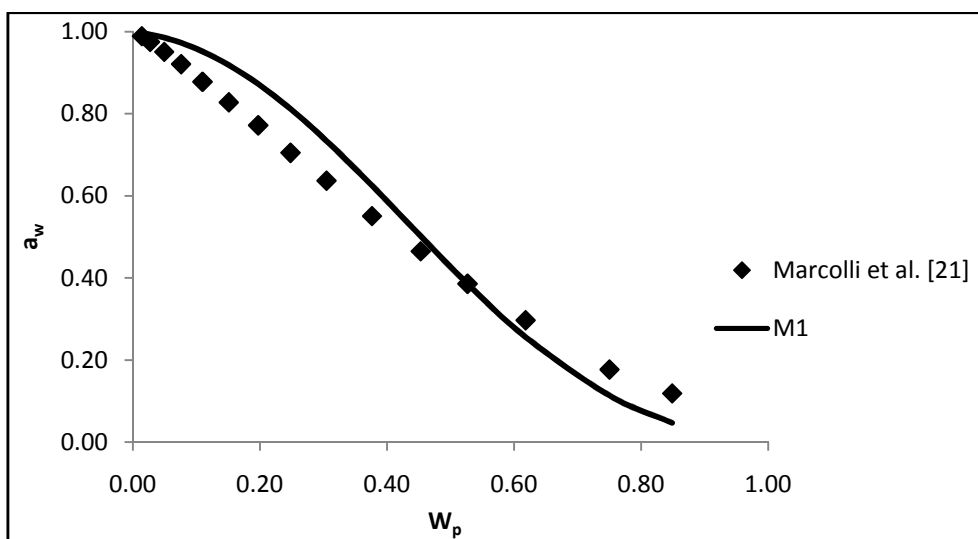


Figura 19- Representação da actividade da água no sistema 1,2,4-butanotriol – água, a 298.15 K, pelo modelo M1.

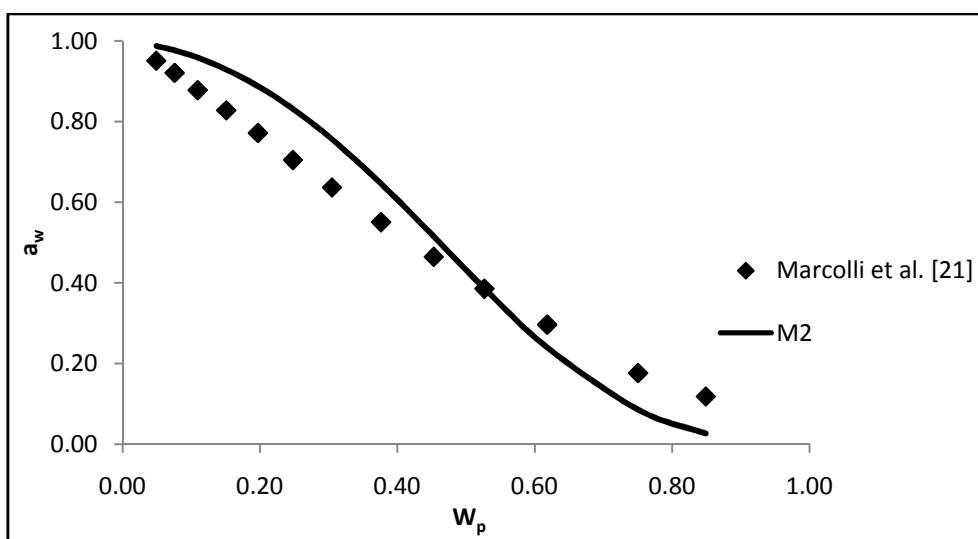


Figura 20- Representação da actividade da água no sistema 1,2,4-butanotriol – água, a 298.15 K, pelo modelo M2.

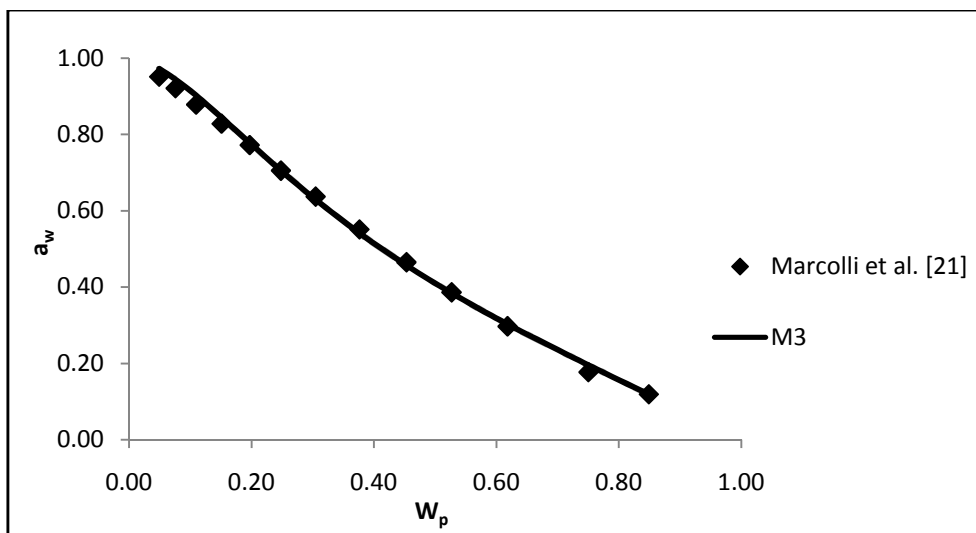


Figura 21- Representação da actividade da água no sistema 1,2,4-butanotriol – água, a 298.15 K, pelo modelo M3.

Este sistema é semelhante ao anterior, pois visualiza-se o mesmo aumento na gama da actividade da água e um aumento considerável dos erros. É de realçar a diferença do valor dos erros entre os modelos, pois M1 e M2 distam bastante de M3, permitindo sustentar as observações anteriores.

Analisando todos os sistemas da Tabela 5 conclui-se também que, para os modelos M1 e M2, o poliol que apresenta um melhor ajuste das observações experimentais com as curvas calculadas é o eritritol. No entanto para o modelo M3, o menor erro é obtido com o poliol xilitol. Também é evidente que no conjunto dos sete sistemas, de uma forma geral, o modelo M3 é o que apresenta menores erros, embora dado o número de parâmetros estimados se possa concluir que o modelo M1 é recomendado para a representação da actividade da água naqueles sistemas em que a actividade da água não atinja valores muito baixos.

Deve ainda referir-se que, estudos posteriores permitiram concluir que os sistemas apresentados na Tabela 4 se comportam de modo idêntico ao mostrado nesta secção.

9.2. Sistemas Água/PEG

Na Tabela 6 e nas Figuras 22 a 33 são apresentados os resultados da actividade da água em função da concentração para o polímero Poli(etileno glicol), com pesos moleculares distintos (200, 600, 1500 e 6000) à temperatura de 333.1 K.

Tabela 6- Parâmetros estimados e erros (%) obtidos para sistemas contendo PEG a 333.1 K.

Polióis	PEG200	PEG600	PEG1500	PEG6000
χ (M1)	0.7229	0.5768	0.7791	1.0705
χ (M2)	0.6033	1.0246	-0.4347	1.0238
χ_0	0.4546	0.2100	0.2327	0.1846
$\xi\lambda$	0.3288	0	-0.0908	0
ν	0.3577	0.6309	0.6755	0.6962
Erro (M1)	4.0377	10.3550	6.7830	14.7521
Erro (M2)	3.1864	9.4621	7.5317	16.8180
Erro (M3)	1.8268	1.6288	1.7685	5.2490

PEG200 – Água

Nas Figuras 22, 23 e 24, apresentam-se os resultados obtidos para o sistema PEG200 – água, utilizando os modelos mencionados na secção 8. Os dados experimentais utilizados foram publicados por Herskowitz et al. [18].

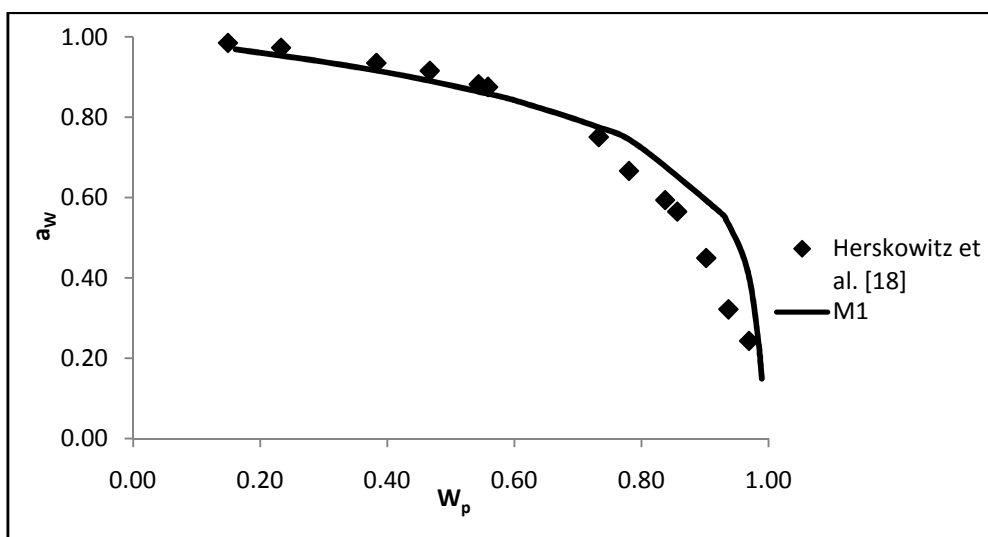


Figura 22- Representação da actividade da água no sistema PEG200 – água, a 333.1 K, pelo modelo M1.

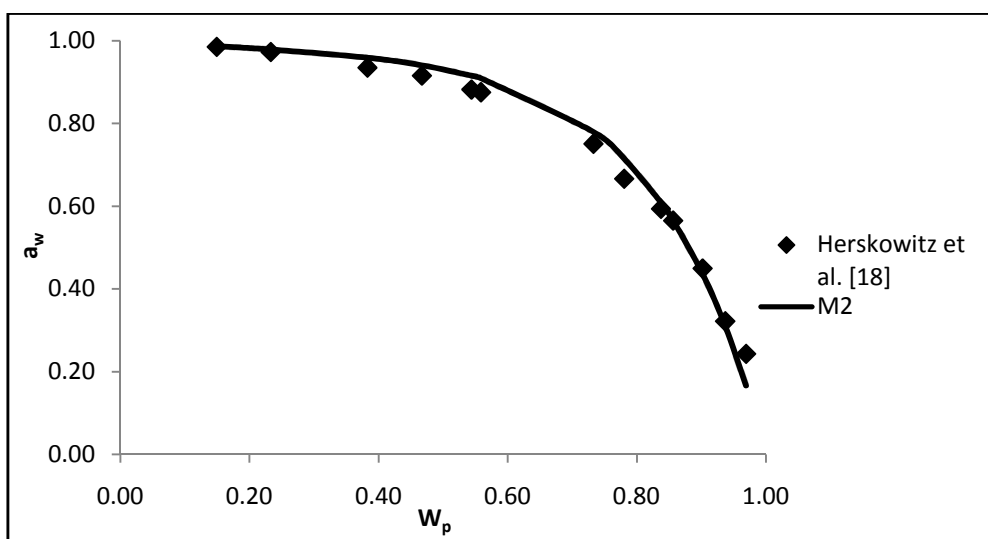


Figura 23- Representação da actividade da água no sistema PEG200 – Água, a 333.1 K, pelo modelo M2.

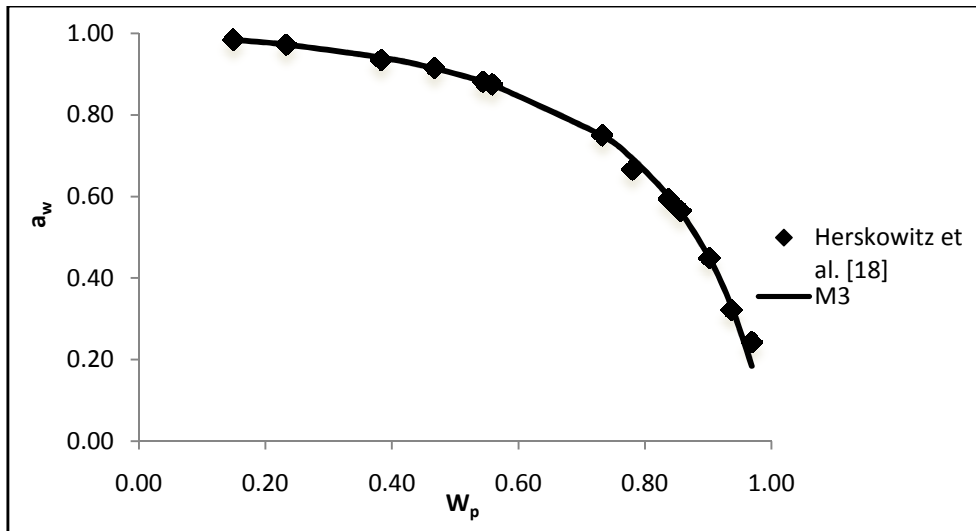


Figura 24- Representação da actividade da água no sistema PEG200 – água, a 333.1 K, pelo modelo M3.

Pela análise das Figuras, verifica-se que os modelos devem representar a actividade da água numa elevada gama, reflectindo-se no aumento dos erros. Estes erros são semelhantes, sendo M3 superior em relação aos outros modelos, mas sendo estimados três parâmetros, enquanto que usando M1 e M2 se estima um único parâmetro. Como a diferença é significativa, compare-se por exemplo as Figuras 22 e 24, o modelo M3 deve ser o preferido.

PEG600 – Água

Nas Figuras 25, 26 e 27, encontram-se representados os resultados obtidos para o sistema PEG600 – água.

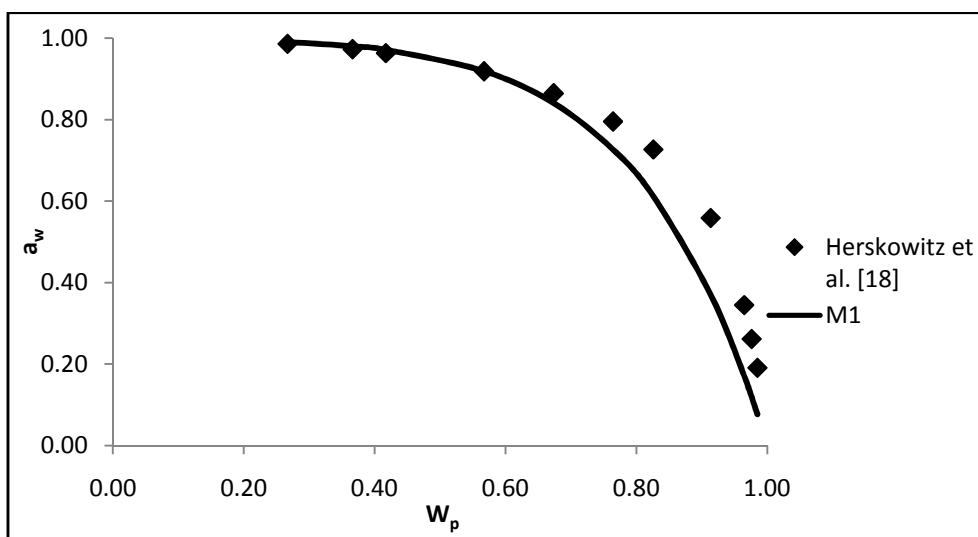


Figura 25- Representação da actividade da água no sistema PEG600 – água, a 333.1 K, pelo modelo M1.

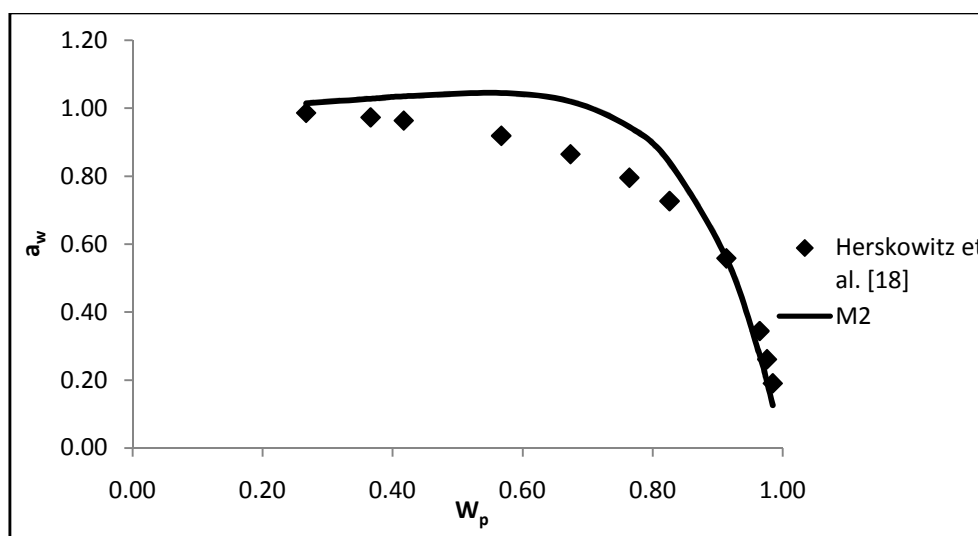


Figura 26- Representação da actividade da água no sistema PEG600 – água, a 333.1 K, pelo modelo M2.

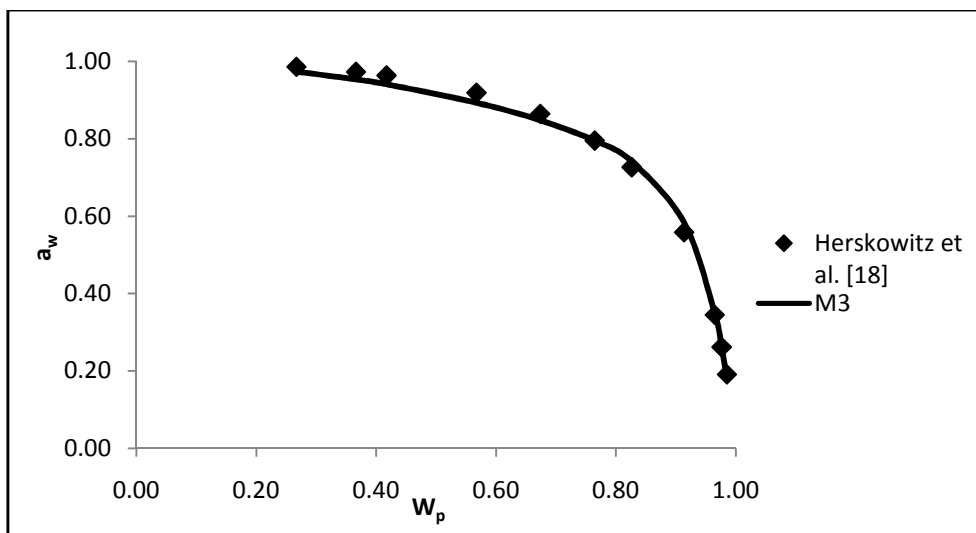


Figura 27- Representação da actividade da água no sistema PEG600 – água, a 333.1 K, pelo modelo M3.

Ao analisar a Tabela 6, é visível que os erros são, na generalidade maiores do que para o sistema anterior, notando-se uma diferença significativa dos modelos M1 e M2 para o modelo M3. Esta diferença é justificável pela gama de concentração ampla e pelo facto de no modelo M3 estimarem-se três parâmetros. O modelo que melhor descreve este sistema é M3, o erro obtido é bastante baixo e a variação da actividade da água com a composição é muito bem descrita.

PEG1500 – Água

São representados nas Figuras 28, 29 e 30 os resultados obtidos para o sistema PEG1500 – água.

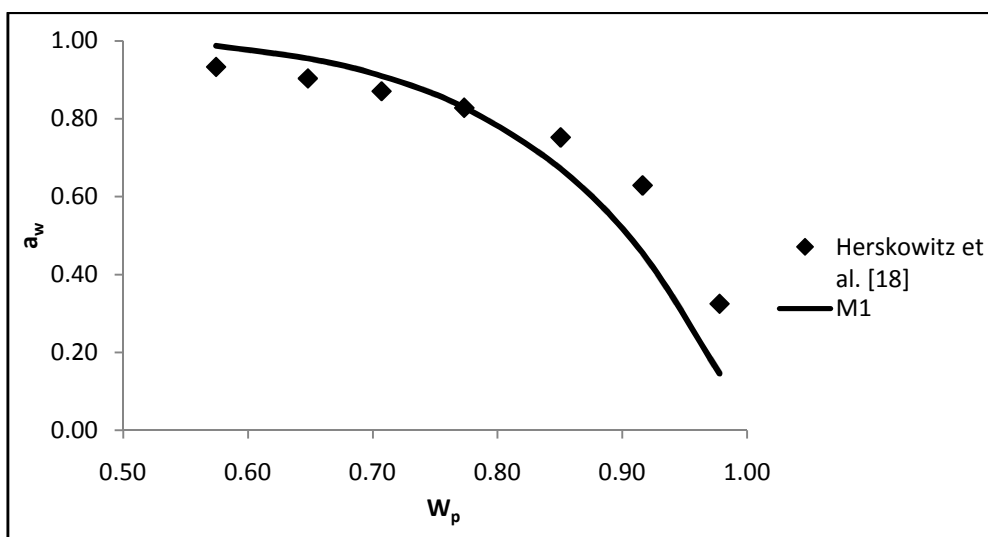


Figura 28- Representação da actividade da água no sistema PEG1500 – água, a 333.1 K, pelo modelo M1.

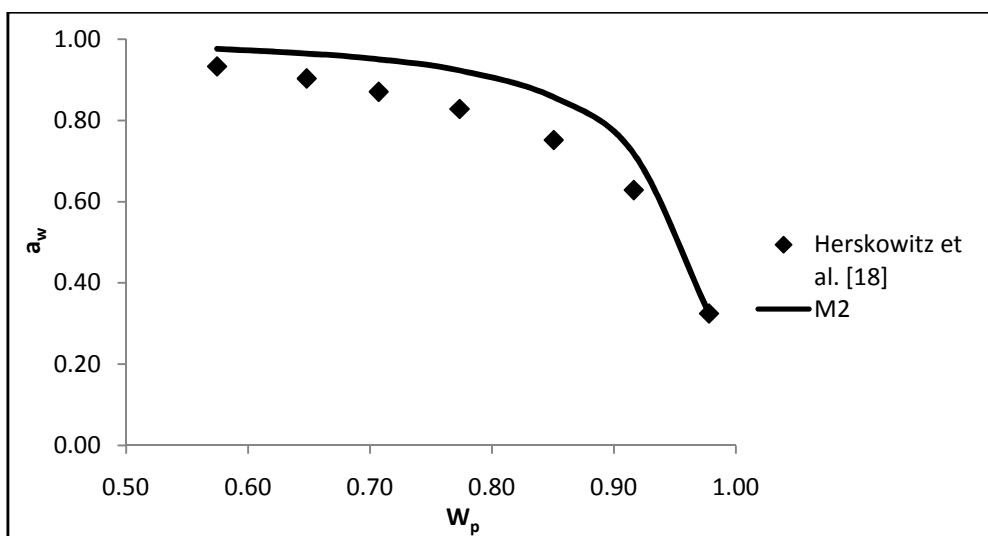


Figura 29- Representação da actividade da água no sistema PEG1500 – água, a 333.1 K, pelo modelo M2.

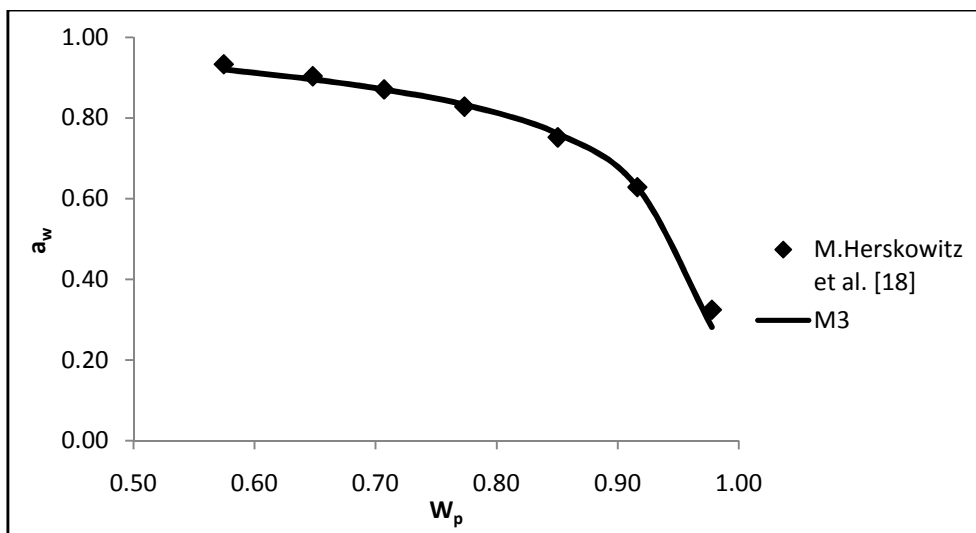


Figura 30- Representação da actividade da água no sistema PEG1500 – água, a 333.1 K, pelo modelo M3.

A selecção da representação gráfica deste sistema é totalmente justificável pelo facto de, agora, os dados disponíveis estarem confinados a uma gama de concentração mais restrita, mas com uma ampla variação na actividade da água. Para este sistema os erros são, na generalidade, inferiores ao do caso anterior o que é aceitável atendendo à menor amplitude a gama de concentrações. Contudo, a conclusão é em tudo semelhante ao sistema anterior.

PEG6000 – Água

Encontram-se representados nas Figuras 31, 32 e 33, os resultados obtidos para o sistema PEG6000 – água.

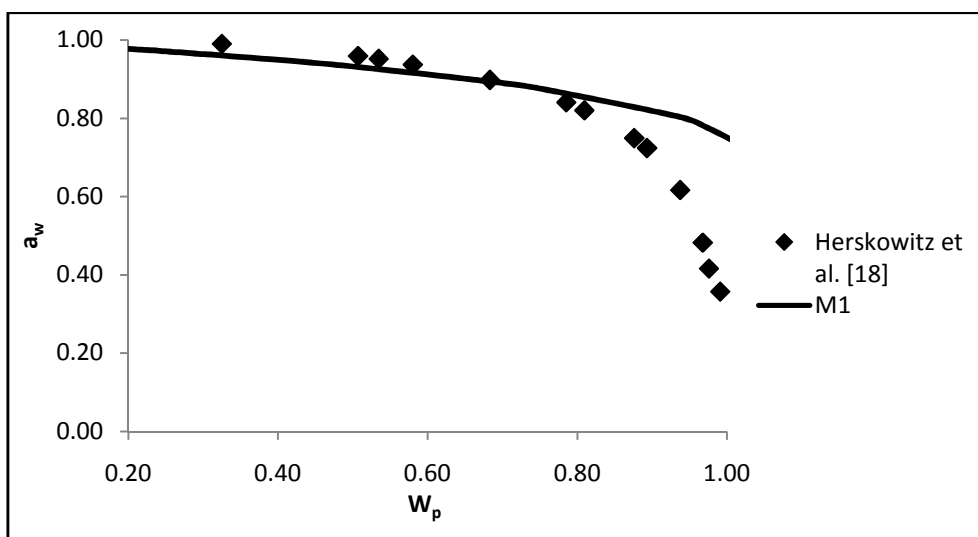


Figura 31- Representação da actividade da água no sistema PEG6000 – água, a 333.1 K, pelo modelo M1.

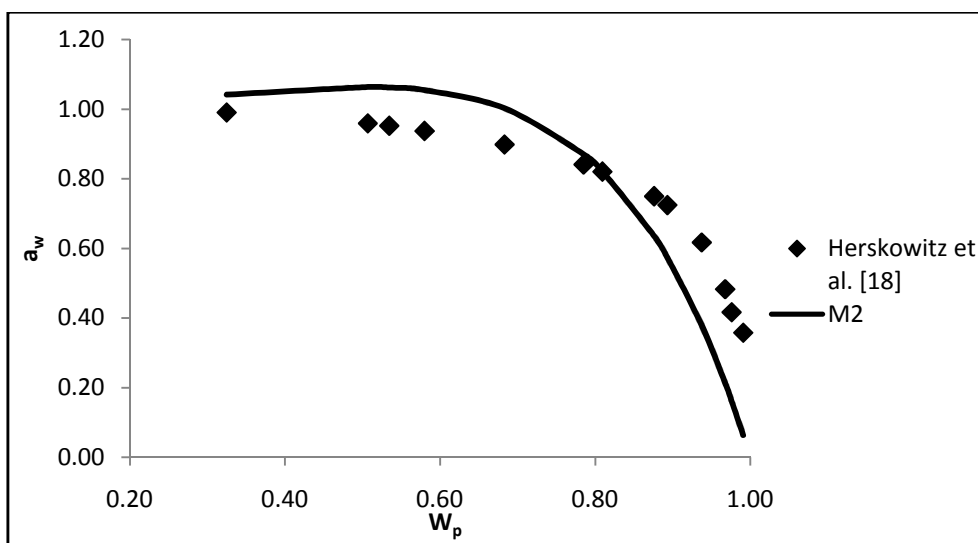


Figura 32- Representação da actividade da água no sistema PEG6000 – água, a 333.1 K, pelo modelo M2.

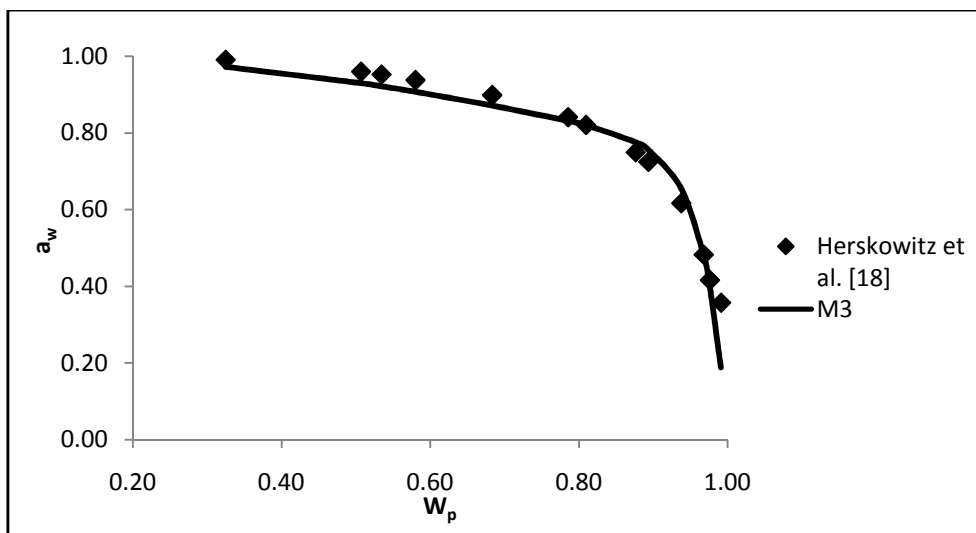


Figura 33- Representação da actividade da água no sistema PEG6000 – água, a 333.1 K, pelo modelo M3.

Analisando a Tabela 6 é visível que, para este sistema, os erros são na generalidade maiores do que em todos os sistemas anteriores, notando uma diferença dos modelos M1 e M2 para o modelo M3 muito considerável. O modelo que melhor descreve este sistema é M3. É de notar ainda que, apesar de M3 ser considerado o preferível neste sistema, o erro é bastante superior aos outros sistemas usando o mesmo método, e agora o modelo M1 é totalmente incapaz de descrever a variação profunda da actividade da água para concentrações de polímeros elevadas.

Observando a Tabela 6 pode concluir-se que, para os modelos M1 e M2, o Poli(etileno glicol) que é melhor representado é o sistema água-PEG200. No entanto para o modelo M3, o menor erro é obtido com o PEG600, mas totalmente equiparáveis aos dos sistemas contendo PEG200, 1500 e 6000.

Estes modelos não descrevem com tanto rigor a actividade da água como no conjunto dos polióis anteriormente representados, pois há um aumento considerável na variação da actividade da água e, mais marcadamente, a variação da actividade da água com a composição é, no caso dos sistemas contendo PEG, altamente não-linear. Naturalmente, para os sistemas contendo polióis essa variação, sendo próxima da linearidade, é mais facilmente descrita. Também é evidente que no conjunto dos Poli(etileno glicóis), o modelo M3 é o que apresenta erros menores em comparação com os restantes. Mesmo necessitando de mais parâmetros para o seu ajuste é o modelo recomendado para a representação da actividade da água nestes sistemas.

Finalmente encontram-se nas Figuras 34 a 42, os resultados da actividade da água em função da concentração para o mesmo polímero Poli(etileno glicol), com pesos moleculares distintos dos anteriores (300, 400, e 6000), exceptuando o PEG6000, à temperatura de 318.15 K.

Estes sistemas diferem dos anteriores, não só pelos diferentes pesos moleculares mas pelas gamas de concentração que representam serem consideravelmente mais baixas.

Na Tabela 7 encontram-se os parâmetros estimados e os erros obtidos para os PEG's 300, 400, 4000 e 6000.

Tabela 7- Parâmetros estimados e erros (%) obtidos para sistemas contendo PEG a 318.15 K.

Polióis	PEG300	PEG400	PEG4000	PEG6000
χ (M1)	0.4339	0.4442	0.4793	0.4630
χ (M2)	0.3839	0.3972	0.4601	0.5303
χ_0	0.3573	0.4846	0.4357	0.3854
$\xi\lambda$	0	0	0	0
ν	0.2550	-0.1536	0.1337	0.3457
Erro (M1)	0.1065	0.0203	0.0504	0.0511
Erro (M2)	0.0661	0.0343	0.0323	0.1146
Erro (M3)	0.0254	0.0168	0.0032	0.0425

PEG300 – Água

Nas Figuras 34, 35 e 36, apresentam-se os resultados obtidos para o sistema PEG300 – água, utilizando os modelos mencionados na secção 8. Os dados experimentais utilizados foram publicados por Eliassi et al. [22].

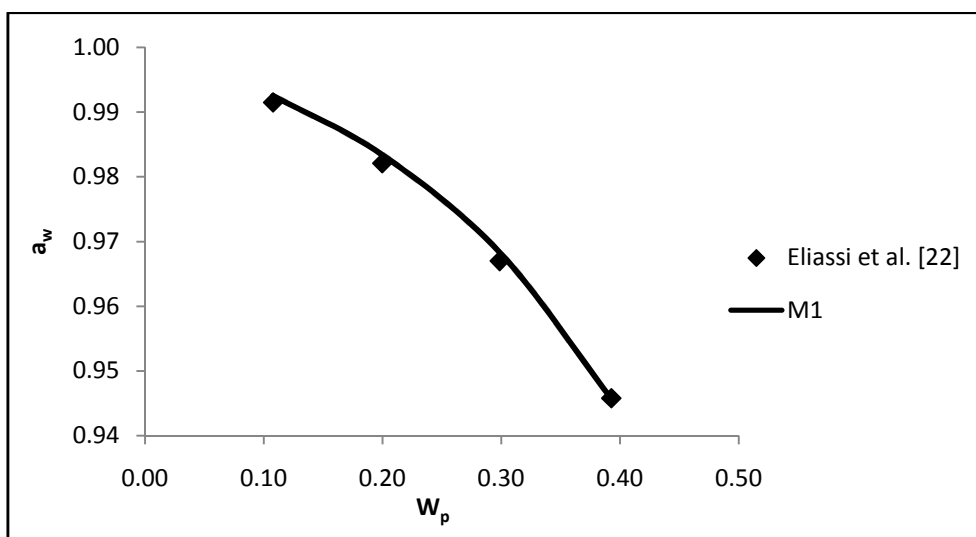


Figura 34- Representação da actividade da água no sistema PEG300 – água, a 318.15 K, pelo modelo M1.

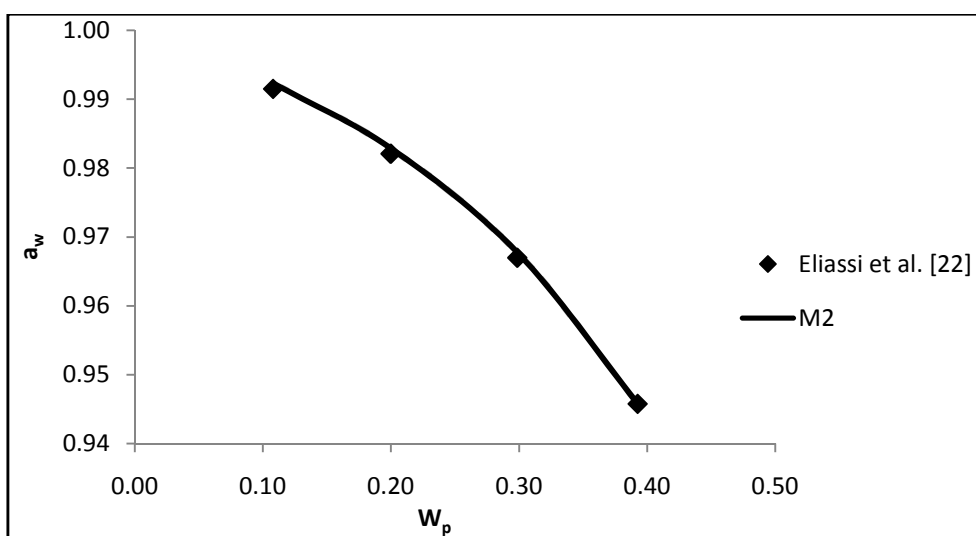


Figura 35- Representação da actividade da água no sistema PEG300 – água, a 318.15 K, pelo modelo M2.

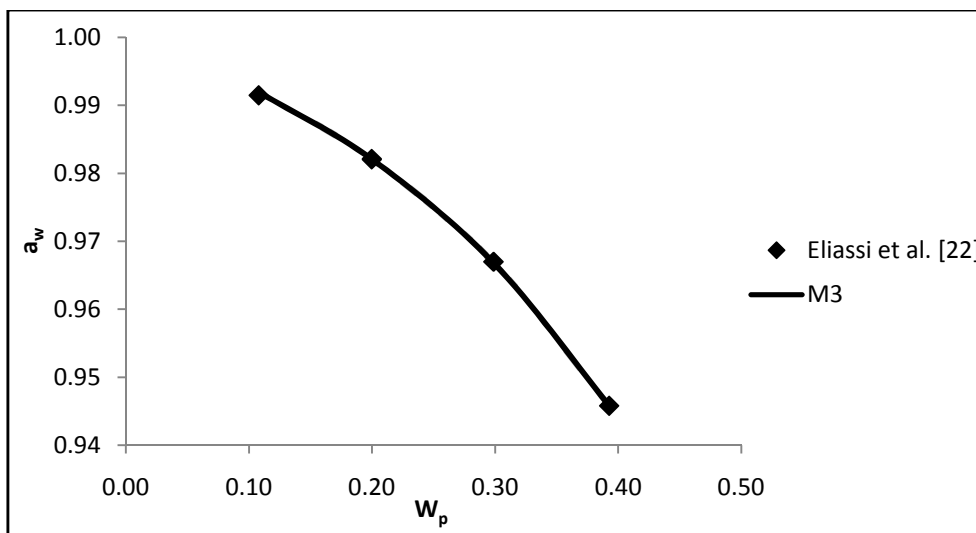


Figura 36- Representação da actividade da água no sistema PEG300 – água, a 318.15 K, pelo modelo M3.

Pela análise das Figuras 34, 35 e 36 verifica-se que os dados experimentais são muito bem representados pelos modelos em estudo. Analisando os erros entre os modelos, estes vão diminuindo de M1 para M3, mas neste caso justifica-se a utilização do modelo M2 pelo menor número de parâmetros estimados.

PEG400 – Água

São representados nas Figuras 37, 38 e 39 os resultados obtidos para o sistema PEG400 – água.

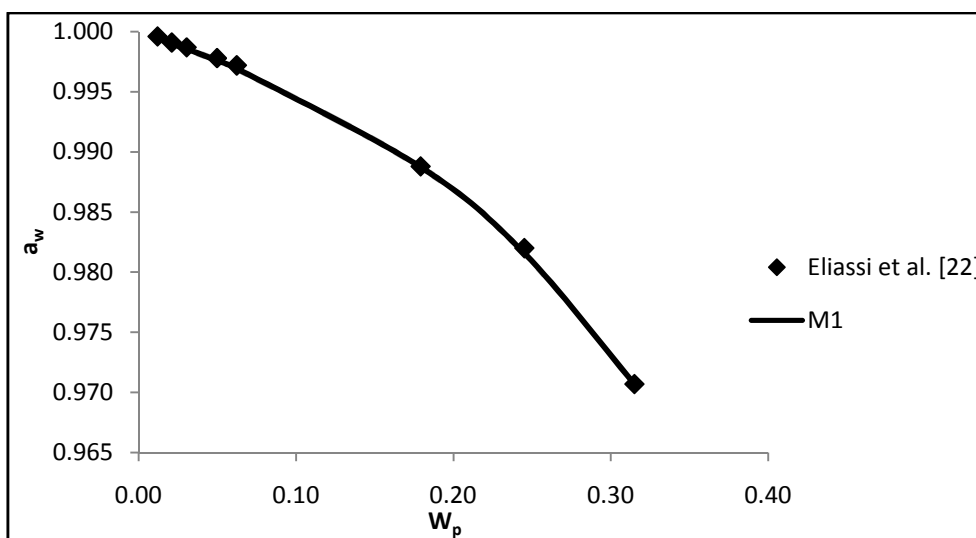


Figura 37- Representação da actividade da água no sistema PEG400 – água, a 318.15 K , pelo modelo M1.

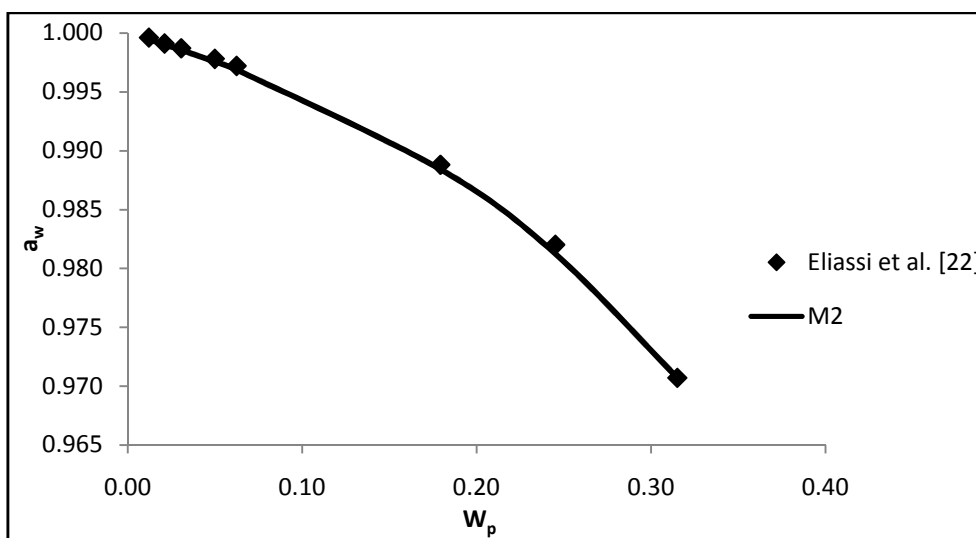


Figura 38- Representação da actividade da água no sistema PEG400 – água, a 318.15 K, pelo modelo M2.

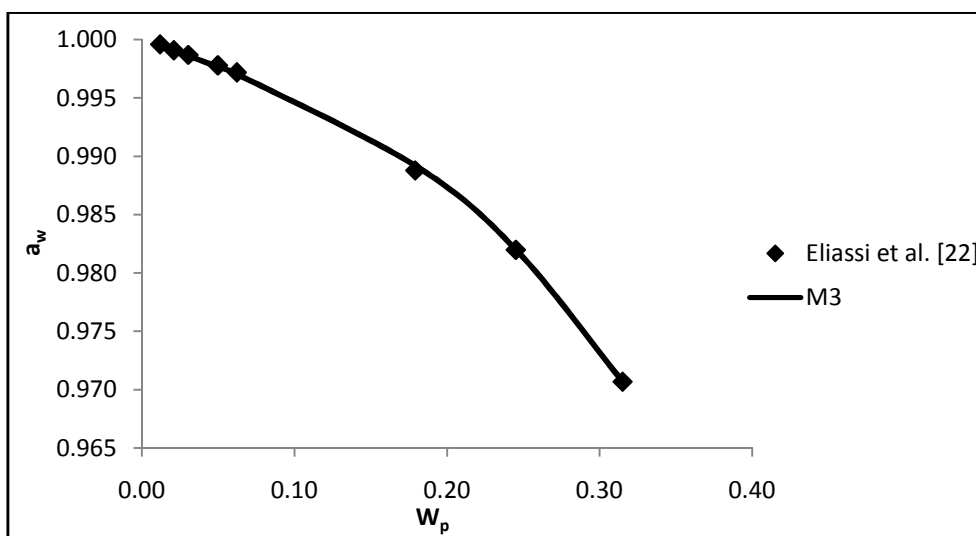


Figura 39- Representação da actividade da água no sistema PEG400 – água, a 318.15 K, pelo modelo M3.

Observando as Figuras 37, 38 e 39, verifica-se um bom ajuste aos modelos em estudo. A Tabela 7 permite verificar que o modelo M2 é o que representa o erro superior em relação aos outros dois, assim sendo e tendo em conta ao número de parâmetros a ajustar, M1 é o modelo pretendido.

PEG6000 – Água

Nas Figuras 40, 41 e 42, apresentam-se os resultados obtidos para o sistema PEG6000 – água.

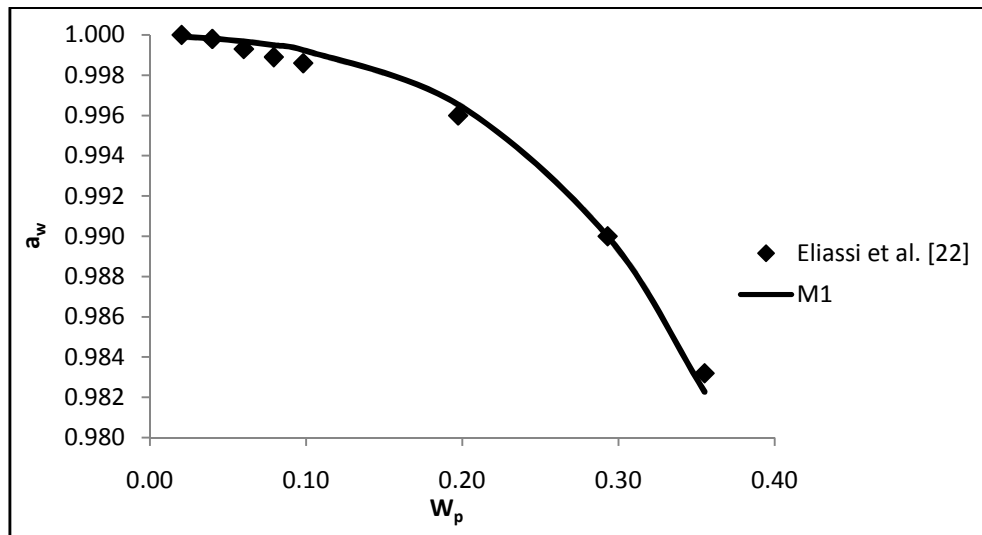


Figura 40- Representação da actividade da água no sistema PEG6000 – água, a 318.15 K, pelo modelo M1.

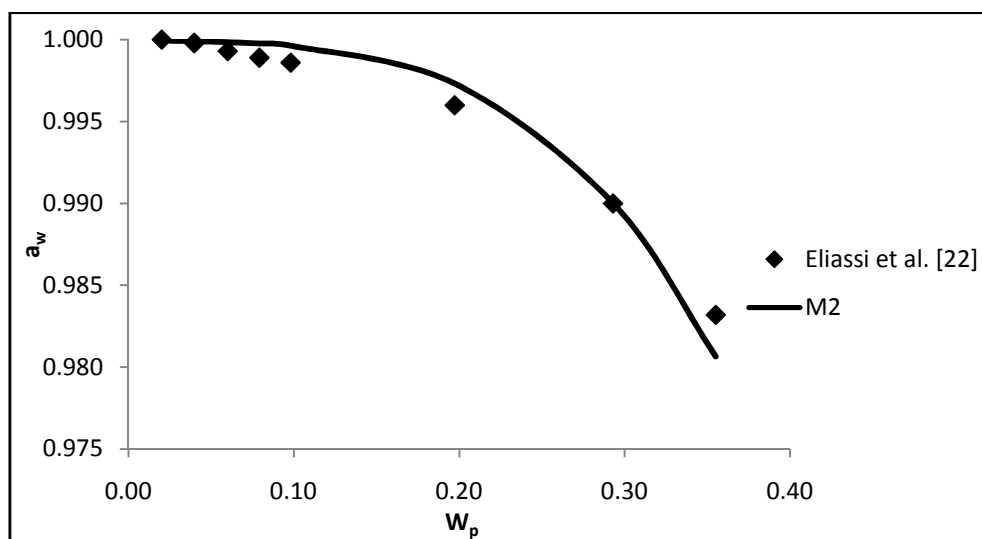


Figura 41- Representação da actividade da água no sistema PEG6000 – água, a 318.15 K, pelo modelo M2.

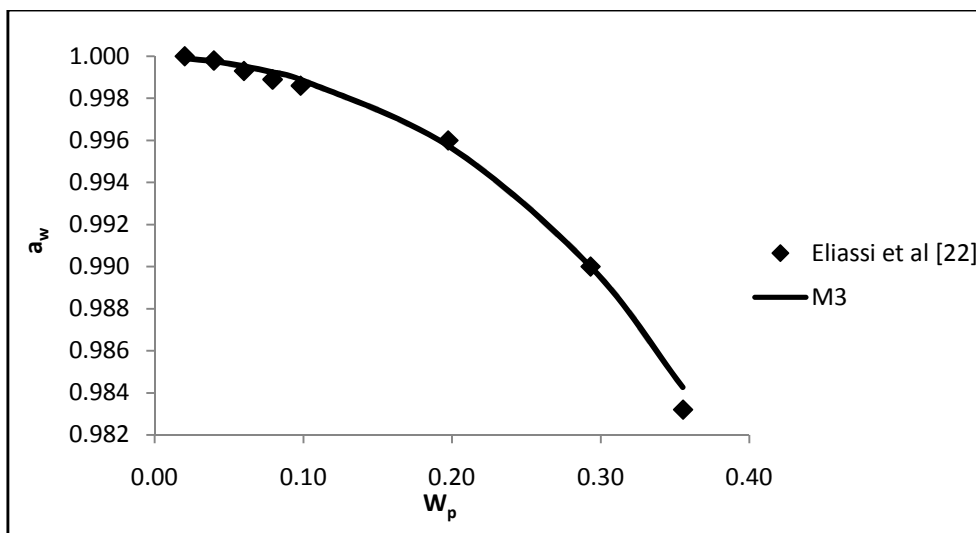


Figura 42- Representação da actividade da água no sistema PEG6000 – água, a 318.15 K, pelo modelo M3.

Pela análise das Figuras 40, 41 e 42 pode-se concluir que este sistema apresenta mesmo comportamento que o sistema PEG400-água, embora M2, na gama de composição intermédia, apresente maiores desvios.

Comparando este conjunto de sistemas, pode-se concluir pela Tabela 7 que no conjunto dos Poli(etileno glicóis), estudados anteriormente, o modelo M3 é o que apresenta menores erros, contudo, atendendo ao número de parâmetros estimados, neste caso, o modelo M1 será preferível.

Efectuando uma análise às observações anteriores, no que diz respeito as gamas de concentração verificadas entre os dois conjuntos de Poli(etilenos glicóis), é possível evidenciar um melhoramento acentuado nos erros associados, aos sistemas onde a gama de concentração é mais restrita. Assim, pode afirmar-se que trabalhar numa gama mais baixa de concentração permite obter resultados mais satisfatórios.

10. Conclusões

Os polióis abrangem uma variedade de compostos contendo grupos hidroxilo e compostos de elevado peso molecular, sendo estes importantes na elucidação da natureza das interacções entre grupos polares e não polares com água.

Neste trabalho foram aplicados modelos para o estudo e obtenção da actividade da água, nomeadamente o Modelo de Flory-Huggins (M1), o Modelo do Volume Livre (M2) e o Modelo de Flory-Huggins Modificado (M3). Os modelos M1 e M3 foram os que melhor representaram os sistemas estudados, onde M1 representa de uma forma geral os sistemas restritos a valores elevados da gama de actividade da água e M3 quando a variação da actividade da água é muito considerável.

Na selecção do modelo a considerar para a representação da actividade da água é necessário ter em consideração dois factores; a gama da variação de actividade da água e da concentração de soluto. Assim, se pretender descrever a actividade da água em soluções binárias de polióis deve usar-se o modelo M1 a não ser que se atinjam valores da actividade inferiores a 0.20, sendo neste caso preferível aplicar M3.

Se considerar uma ampla gama de concentrações, a variação da actividade da água em sistemas binários contendo PEG é significativamente não linear quando comparada com aqueles contendo polióis. Portanto, nestes casos o modelo M3 mostrou ser o mais apropriado. Só pretendendo descrever a actividade da água numa gama restrita de composição de polímero se pode aplicar M1. De facto, apesar do efeito do volume livre, na generalidade dos sistemas estudados essa consideração não se traduziu numa melhoria dos resultados, e dada a sua simplicidade deve optar-se pelo modelo M1 ao invés de M2.

Em termos globais os erros obtidos com os modelos M1, M2 e M3 foram 1.98, 2.32 e 0.41%, respectivamente, para os sistemas contendo polióis e 5.94, 6.15 e 1.81% para os sistemas contendo PEG.

11. Nomenclatura

a	-	Actividade da água
F	-	Função
m	-	Molalidade
N	-	Número de observações experimentais
osm	-	Osmolalidade
R	-	Constante dos gases ideais
T	-	Temperatura absoluta
v	-	Volume molar
W	-	Fracção mássica
x	-	Fracção molar

Símbolos gregos

ϕ	-	Coeficiente osmótico
ν	-	Coeficiente estequiométrico
π	-	Pressão osmótica
χ	-	Parâmetro de Flory-Huggins
φ	-	Fracção de volumétrica
γ	-	Coeficiente de actividade
$\xi\lambda$	-	Parâmetro para conformação da cadeia polimérica
$\bar{\omega}$	-	Parâmetro que modela interacções fortes entre solutos
ν	-	Parâmetro para a razão entre superfícies

Índices superiores

- * - van der Waals
- cal* - Calculado
- exp - Experimental
- f_v* - Volume livre

Índices inferiores

- 0- Soluções muito diluídas
- 1- Solvente
- 2- Polímero/Poliol
- f*- Livre
- i, j* - Espécies
- h- Entalpia
- ob* - Objectivo
- p- Polímero/Poliol
- r- Solução referência
- s- Entropia
- w- Água

Abreviaturas

- ELV- Equilíbrio líquido-vapor
- HIM- Método higrométrico
- MO- Osmometria de membrana
- RH- Humidade relativa
- VPO- Osmometria de pressão de vapor

12. Bibliografia

- [1] K.N.Marsh, J.A.Boxall, R.Lichtenthaler, *Fluid Phase Equilibria* 219 (2004) 93-98.
- [2] M.G.Freire, P.J.Carvalho, A.M.Fernandes, I.M.Marrucho, A.J.Queimada, J.A.P.Coutinho, *Journal of Colloid and Interface Science* 314 (2007) 621-630.
- [3] M.G.Freire, P.J.Carvalho, R.L.Gardas, I.M.Marrucho, L.M.N.B.F.Santos, J.A.P.Coutinho, *Journal of Physical Chemistry B* 112 (2008) 1604-1610.
- [4] M.G.Freire, S.P.M.Ventura, L.M.N.B.F.Santos, I.M.Marrucho, J.A.P.Coutinho, *Fluid Phase Equilibria* 268 (2008) 74-84.
- [5] A.B.Pereiro, A.Rodríguez, *Fluid Phase Equilibria* 270 (2008) 23-29.
- [6] J.L.Anthony, E.J.Maginn, J.F.Brennecke, *Journal of Physical Chemistry B* 105 (2001) 10942-10949.
- [7] M.Aznar, R.N.Araújo, J.F.Romanato, G.R.Santos, S.G.d'Ávila, *Journal of Chemical Engineering Data* 45 (2000)1055-1059.
- [8] D.S.H.Wong, J.P.Chen, C.H.Chou, *Fluid Phase Equilibria* 194-197 (2002) 1089-1095.
- [9] Q.Zhao, V.N.Kabadi, *Journal of Chemical Engineering Data* 49 (2004) 462-464.
- [10] R.Kato, J.Gmehling, *Fluid Phase Equilibria* 231 (2005) 38-43.
- [11] R.Kato, J.Gmehling, *Journal of Chemical Thermodynamics* 37 (2005) 603-619.
- [12] B.González, N.Calvar, Á.Domínguez, E.A.Macedo, *Journal of Chemical Thermodynamics* 40 (2008) 1346-1351.
- [13] H.Shekaari, S.S.Mousavi, *Journal of Chemical Thermodynamics* 41 (2009) 90-96.
- [14] N.Kaftzik, W.Kroutil, K.Faber, U.Kragl, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 214 (2004) 107-112.
- [15] J.Zhou, Q.Chen, Y.Zhou, Z.Yin, *Journal of Chemical Thermodynamics* 35 (2003) 1939-1963.
- [16] A.Grattoni, G.Canavese, F.M.Montevercchi, M.Ferrari, *Analytical Chemistry* 80 (2008) 2617-2622.

- [17] L.Ninni, M.S.Camargo, A.J.A.Meirelles, *Journal of Chemical Engineering Data* 45 (2000) 654-660.
- [18] M.Herskowitz, M.Gottlieb, *Journal of Chemical Engineering Data* 30 (1985) 233-234.
- [19] R. Sadeghi, F.Ziamajidi, *Fluid Phase Equilibria* 249 (2006) 165-172.
- [20] C.M.Romero, M.S.Páez, *Fluid Phase Equilibria* 240 (2006) 140-143.
- [21] C.Marculli, T.Peter, *Atmospheric Chemistry and Physics* 5 (2005) 1545-1555.
- [22] A. Eliassi, H.Modarress, *Journal of Chemical Engineering Data* 44 (1999) 52-55.
- [23] J.F.Comesaña, A.Correa,A.M.Sereno, *Journal of Chemical Engineering Data* 30 46 (2001) 716-719.
- [24] H.S.Elbro, A.Fredenslund, P.Rasmussen, *Macromolecules* 23 (1990) 4707-4714.
- [25] G.M.Kontogeorgis, A.Fredenslund, D.P.Tassios, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 32 (1993) 362-372.
- [26] J.Eckelt, R.Sugaya, B.A.Wolf, *Biomacromolecules* 9 (2008) 1691-1697.
- [27] M.Bercea, J.Eckelt, B.A.Wolf, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 48 (2009) 4603-4606.
- [28] S.P.Pinho, *Journal of Chemical Engineering Data* 53 (2008) 180-184.