



ISEL
INSTITUTO SUPERIOR DE
ENGENHARIA DE LISBOA

ÁREA DEPARTAMENTAL DE ENGENHARIA QUÍMICA

Caracterização de poli (etileno glicóis) - PEGs

MARTA FILIPA VASCO PEREIRA
(Licenciada em Engenharia Química e Biológica – Ramo
Engenharia Química)

Trabalho Final de Mestrado para obtenção do grau de Mestre
em Engenharia Química e Biológica – Processos Químicos

Orientadora:
Professora Doutora Helena Maria da Nóbrega Teixeira Avelino

Júri:
Presidente: Professora Doutora Isabel João
Vogal: Professor Doutor Nelson Nunes
Vogal: Professora Doutora Helena Avelino

Dezembro de 2018

**Aos meus pais,
com muito amor.**

Resumo

Os etilenoglicóis e os polietilenoglicóis (PEGs) estão amplamente presente em muitas aplicações industriais como solventes verdes, sendo ambientalmente aceitáveis e reconhecidos como solventes sustentáveis.

Na presente dissertação, os estudos foram conduzidos com o objetivo de desenvolver correlações capazes de descrever a viscosidade dos polietilenoglicóis, tendo por isso iniciado o estudo dos glicóis. No presente trabalho, realizaram-se as medidas das substancias puras de trietilenoglicol e de tetraetilenoglicol, estes foram objetivo de medidas de viscosidade numa gama de pressões até 70 MPa e temperatura de 293 K a 363 K, cobrindo uma gama de viscosidades de 3.46 mPa.s a 1.15×10^2 mPa.s. Simultaneamente, foram realizadas medidas de densidades desses fluidos, do etilenoglicol, do dietilenoglicol e dos polietilenoglicóis na mesma gama de pressões e numa gama de temperatura ligeiramente maior.

Os resultados da viscosidade foram correlacionados com a temperatura e a pressão, usando a equação de Vogel-Fulcher-Tammann modificada e com o volume molar usando a equação universal de Assael. Os dados experimentais da densidade foram correlacionados, em função da temperatura e pressão, com a equação de Tait modificada. A incerteza dos resultados da viscosidade é estimada em menos de $\pm 2\%$ para as viscosidades até 68 mPa.s e menos de $\pm 2.6\%$ para as viscosidades mais altas, com um nível de confiança de 95%. As densidades têm uma incerteza de $\pm 0.2\%$ com um nível de confiança de 95%.

Foram ainda realizados estudos complementares, de caraterização dos polietilenoglicóis de baixa massa molar (PEG 200, PEG 400 e PEG 600), líquidos à temperatura ambiente. Este estudo envolveu a determinação da massa molar de PEGs, medidas de tensão superficial e o estudo do comportamento reológico.

O objetivo final deste estudo é desenvolver futuramente métodos para correlacionar e estimar a viscosidade de PEGs e etilenoglicóis puros, devido à sua importância econômica e às características enquanto solventes verdes e sustentáveis.

Palavras-chaves: massa molar, tensão superficial, estudo Newtoniano, densidades, viscosidades, glicóis, polietilenoglicóis, PEGs

Abstract

Ethylene glycols and poly (ethylene) glycols (PEGs) are widely present in many industrial applications as green solvents and as components of sustainable processes. This happens because they are environmentally acceptable compounds and recognized as sustainable solvents.

In this thesis, studies are being conducted aiming to develop correlations able to describe the viscosity of poly (ethylene) glycols. At the present stage, the pure substance triethylene glycol and tetraethylene glycol have just been the subject of viscosity measurements in a range of pressures up to 70 MPa and temperatures from 293 K to 363 K, covering a total range of viscosities from 3.46 mPa.s to 1.15×10^2 mPa.s. Simultaneously, density measurements of those fluids and ethylene glycol, diethyleneglycol and polyethylene glycols have been carried out in slightly larger pressure and temperature ranges.

The viscosity results were correlated with temperature and pressure, using a modified Vogel-Fulcher-Tammann equation and with molar volume, using the universal equation of Assael. The experimental density data were correlated, as a function of temperature and pressure, with a modified Tait-type equation. The expanded uncertainty of the present viscosity results at a 95% confidence level is estimated to be less than $\pm 2\%$ for viscosities up to 68 mPa.s and less than $\pm 2.6\%$ for higher viscosities. The densities have an expanded uncertainty of $\pm 0.2\%$ at a 95% confidence level.

In this work, complementary studies were carried out to characterize the low molecular weight polyethylene glycol (PEG 200, PEG 400 and PEG 600), liquid at room temperature. This study involved the determination of the molar mass of PEGs, surface tension measurements and their rheological behaviour.

The ultimate goal of this programme is to develop methods to correlate and estimate the viscosity of PEGs and pure ethylene glycols, due to their economic importance and to their characteristics as green and sustainable substances.

Keywords: molar mass, surface tension, Newtonian study, densities, viscosities, glycols, polyethylene glycols, PEGs

Agradecimentos

Quero começar por agradecer ao ISEL instituto onde estudei e ao IST que me acolheu durante a realização do trabalho experimental e ao projeto UID/QUI/00100/2013, Fundação para a Ciência e Tecnologia (FCT).

Quero agradecer em especial à professora Helena Avelino, que orientou esta dissertação no decorrer das diversas fases do seu desenvolvimento do melhor modo possível. Quero agradecer-lhe em especial todo o apoio.

Quero agradecer ao professor João Fareleira, ter disponibilizado os laboratórios e os equipamentos utilizados na realização do trabalho experimental.

Ao professor João Fareleira e ao professor Fernando Caetano toda a sua ajuda ao longo da realização deste trabalho, e toda a disponibilidade para me ajudarem quando necessário.

Ao professor Eduardo Filipe, ao professor Pedro Teixeira Gomes e à Doutora Maria Conceição Oliveira, o meu obrigada por terem disponibilizado os equipamentos para a realização do trabalho experimental.

Ao professor Pedro Morgado, pela simpatia e prontidão no esclarecimento de algumas dúvidas relativas à utilização de equipamentos.

Ao Tiago Cruz e à Ana Dias, a quem se deve a obtenção e interpretação da cromatografia de permeação em gel e da espetrometria de massa.

Agradeço aos meus colegas e amigos do ISEL, por todo o apoio, trocas de experiências e palavras de incentivo, em especial à Patrícia Castro, à Patrícia Matos e à Daniela Silva, o meu muito obrigada.

Deixo um agradecimento muito especial à minha família, que foi um pilar importante na realização desta dissertação. Aos meus pais e irmãos que sempre me apoiaram. Um agradecimento muito especial à minha mãe, à minha irmã e ao Marcelo pelo apoio, paciência, encorajamento e compreensão nos momentos mais difíceis o meu muito obrigada.

A todos os meus amigos e familiares o meu obrigada.

Índice

Resumo	i
Abstract	iii
Agradecimentos	v
Índice de Figuras	xi
Índice de Tabelas	xvii
Lista de Abreviaturas	xxii
Lista de Símbolos	xxiii
Capítulo 1 - Introdução	1
1.1. Glicóis e Polietilenoglicóis	1
1.2. Trabalho realizado.....	4
1.3. Bibliografia	6
Capítulo 2 – Caracterização dos Polímeros.....	8
2.1. Determinação da massa molar.....	8
2.1.1. Métodos absolutos.....	9
2.1.2. Métodos relativos.....	10
2.1.3. Aplicação dos métodos.....	13
2.1.3.1. Cromatografia de permeação em gel (GPC).....	14
2.1.3.2. Viscosidade intrínseca.....	14
2.1.3.3. Espectrometria de massa aplicando ionização por eletrospray (ESI)	15
2.1.4. Resultados e tratamento de resultados.....	16
2.1.4.1. Cromatografia de permeação em gel (GPC).....	16
2.1.4.2. Viscosidade intrínseca.....	18
2.1.4.3. Espectrometria de massa aplicando ionização por eletrospray (ESI)	23
2.1.5. Comparação dos Resultados.....	25
2.2 Tensão superficial	28
2.2.1. Descrição do equipamento	30
2.2.2. Aplicação do método	30
2.2.3. Resultados.....	31

2.2.4. Tratamento de Resultados.....	33
2.3 Estudo Newtoniano	37
2.3.1. Reologia	37
2.3.1.1. Fluidos Newtonianos	38
2.3.1.2. Fluidos Não Newtonianos.....	39
2.3.2. Descrição do equipamento	40
2.3.2.1. Viscosímetro de Brookfield	40
2.3.2.2. Reómetro	40
2.3.3. Aplicação do método	40
2.3.3.1. Viscosímetro de Brookfield	41
2.3.3.2. Reómetro	41
2.3.4. Resultados.....	41
2.3.4.1. Viscosímetro de Brookfield	41
2.3.4.2. Reómetro	43
2.3.5. Tratamento de Resultados.....	44
2.3.5.1. Viscosímetro de Brookfield	44
2.3.5.2. Reómetro	49
2.4. Bibliografia	50
Capítulo 3 – Densidades dos Glicóis e dos Polietilenoglicóis.....	52
3.1. Densidade	52
3.2. Determinação das Densidades à pressão atmosférica	55
3.2.1. Metodologia experimental	55
3.2.2. Resultados experimentais e tratamento dos resultados	56
3.3. Densidades dos Glicóis e dos Polietilenoglicóis a pressões moderadamente altas	61
3.3.1. Metodologia experimental	62
3.3.2. Resultados.....	63
3.3.3. Tratamento de Resultados.....	72
3.3.3.1. Glicóis	72

3.3.3.1.2. Comparação dos dados da densidade dos glicóis	85
3.3.3.2. Polietilenoglicóis	91
3.3.4.2.1. Comparação dos dados da densidade do PEG 200, PEG 400 e PEG 600	93
3.4. Bibliografia	98
Capítulo 4 – Viscosidades dos Glicóis e dos Polietilenoglicóis.....	101
4.1. Viscosímetro capilar	102
4.2. Viscosímetro de fio vibrante	104
4.3. Determinação das Viscosidade à pressão atmosférica.....	108
4.3.1. Descrição do equipamento	108
4.3.2. Metodologia experimental	108
4.3.3. Resultados experimentais e tratamento	109
4.4. Determinação da viscosidade a pressões moderadamente altas	116
4.4.1. Descrição do equipamento	116
4.4.1.1. Descrição do sensor de fio vibrante.....	116
4.4.1.2. Linha de alta pressão	117
4.4.1.2. Equipamento de medida.....	118
4.4.2. Metodologia experimental	119
4.4.3. Resultados experimentais.....	121
4.4.4. Tratamento dos resultados	130
4.4.4.1. Correlação da viscosidade aplicando-se a equação de Vogel-Fulcher-Tammaann (VFT) modificada.....	130
4.4.3.2.2. Equação universal de Assael.....	133
4.4.3.3. Comparação dos dados da viscosidade do trietilenoglicol e do tetraetilenoglicol com a literatura	136
4.5. Previsão das viscosidades dos polietilenoglicóis à pressão atmosférica	141
4.6. Bibliografia	143
Capítulo 5 – Conclusões.....	147
Apêndice.....	152
Anexo	153

Procedimento de utilização do Karl Fisher:	153
Método da viscosidade intrínseca	153
Viscosidade à pressão atmosférica.....	153

Índice de Figuras

Figura 1.1 - Representação da molécula de etilenoglicol.	2
Figura 1.2 - Representação de uma molécula de polietilenoglicol.	2
Figura 2.1 - Representação gráfica do tempo de eluição do PEG 200.	16
Figura 2.2 - Representação gráfica do tempo de eluição do PEG 400.	16
Figura 2.3 - Representação gráfica do tempo de eluição do PEG 600.	17
Figura 2.4 - Espectro de massa do PEG 200 dissolvido em acetonitrilo, realizado por espectrometria de electrospray.	23
Figura 2.5 - Espectro de massa do PEG 400 dissolvido em acetonitrilo, realizado por espectrometria de electrospray.	23
Figura 2.6 - Espectro de massa do PEG 600 dissolvido em acetonitrilo, realizado por espectrometria de electrospray.	24
Figura 2.7 - Representação da correlação da tensão superficial σ /(mJ.m ⁻²) do PEG 200 em função da temperatura T/K, determinada pela aplicação do método da gota suspensa.	34
Figura 2.8 - Representação da correlação da tensão superficial σ /(mJ.m ⁻²) do PEG 400 em função da temperatura T/K, determinada pela aplicação do método da gota suspensa.	34
Figura 2.9 - Representação da correlação da tensão superficial σ /(mJ.m ⁻²) do PEG 600 em função da temperatura T/K, determinada pela aplicação do método da gota suspensa.	35
Figura 2.10 - Representação gráfica da viscosidade do fluido (η) em função da taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$), (A); e da tensão de cisalhamento (τ) em função da taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$), (B) para os fluidos Newtonianos.	38
Figura 2.11 - Representação gráfica da viscosidade do fluido (η) em função da taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$), (A); e da tensão de cisalhamento (τ) em função da taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$), (B) para os fluidos pseudoplásticos.	39
Figura 2.12 - Representação gráfica da viscosidade do fluido (η) em função da taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$), (A); e da tensão de cisalhamento (τ) em função da taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$), (B) para os fluidos dilatantes.	39
Figura 2.13 - Representação gráfica da viscosidade do fluido (η) em função da taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$), (A); e da tensão de cisalhamento (τ) em função da taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$), (B) para os fluidos plásticos.	39
Figura 2.14 - Representação gráfica dos valores da viscosidade do fluido, μ /(mPa.s) em função da taxa de cisalhamento, $\dot{\gamma}$ /s ⁻¹ ; e da tensão de cisalhamento, τ /mPa em função da taxa de cisalhamento, $\dot{\gamma}$ /s ⁻¹ do PEG 200 a 303 K.	44

Figura 2.15 - Representação gráfica dos valores da viscosidade do fluido, μ /(mPa.s) em função da taxa de cisalhamento, $\dot{\gamma}$ /s ⁻¹ ; e da tensão de cisalhamento, τ /mPa em função da taxa de cisalhamento, $\dot{\gamma}$ /s ⁻¹ do PEG 200 a 323 K.	45
Figura 2.16 - Representação gráfica dos valores da viscosidade do fluido, μ /(mPa.s) em função da taxa de cisalhamento, $\dot{\gamma}$ /s ⁻¹ ; e da tensão de cisalhamento, τ /mPa em função da taxa de cisalhamento, $\dot{\gamma}$ /s ⁻¹ do PEG 400 a 303 K.	46
Figura 2.17 - Representação gráfica dos valores da viscosidade do fluido, μ /(mPa.s) em função da taxa de cisalhamento, $\dot{\gamma}$ /s ⁻¹ ; e da tensão de cisalhamento, τ /mPa em função da taxa de cisalhamento, $\dot{\gamma}$ /s ⁻¹ do PEG 400 a 323 K.	46
Figura 2.18 - Representação gráfica dos valores da viscosidade do fluido, μ /(mPa.s) em função da taxa de cisalhamento, $\dot{\gamma}$ /s ⁻¹ ; e da tensão de cisalhamento, τ /mPa em função da taxa de cisalhamento, $\dot{\gamma}$ /s ⁻¹ do PEG 600 a 303 K.	47
Figura 2.19 - Representação gráfica dos valores da viscosidade do fluido, μ /(mPa.s) em função da taxa de cisalhamento, $\dot{\gamma}$ /s ⁻¹ ; e da tensão de cisalhamento, τ /mPa em função da taxa de cisalhamento, $\dot{\gamma}$ /s ⁻¹ do PEG 600 a 323 K.	48
Figura 2.20 - Representação gráfica dos valores da viscosidade do fluido, μ /(mPa.s) em função da taxa de cisalhamento, $\dot{\gamma}$ /s ⁻¹ ; e da tensão de cisalhamento, τ /mPa em função da taxa de cisalhamento, $\dot{\gamma}$ /s ⁻¹ do PEG 600 a 303 K.	49
Figura 3.1 - Representação dos valores da densidade ρ /(kg.m ⁻³) em função da temperatura T/K, ▲, etilenoglicol; ●, dietilenoglicol; ◆, trietilenoglicol; □, tetraetilenoglicol.	58
Figura 3.2 - Representação dos valores da densidade ρ /(kg.m ⁻³) em função da temperatura T/K, ○, PEG 200; ◇, PEG 400; □, PEG 600.	58
Figura 3.3 - Representação dos valores da densidade ρ /(kg.m ⁻³) medidas com o densímetro DMA HP à pressão atmosférica em função da temperatura T/K, ▲, etilenoglicol; ●, dietilenoglicol; ◆, trietilenoglicol; ■, tetraetilenoglicol.	59
Figura 3.4 - Representação do equipamento das medidas da densidade a pressão moderada, 1- densímetro de tubo vibrante Anton Paar DMA HP; 2- densímetro DMA 5000; 3- manómetro; 4- compressor.	61
Figura 3.5 - Densidade ρ /(kg.m ⁻³), do etilenoglicol obtida com o densímetro Anton Paar DMA HP em função da pressão p/MPa, ■, 283.15 K; ×, 293.15 K; -, 303.15 K; ◇, 313.15 K; △, 323.15 K; ○, 333.15 K; □, 343.15 K; +, 353.15 K; x, 363.15 K.	63
Figura 3.6 - Densidade ρ /(kg.m ⁻³), do dietilenoglicol obtida com o densímetro Anton Paar DMA HP em função da pressão p/MPa, ■, 283.15 K; ×, 293.15 K; -, 303.15 K; ◇, 313.15 K; △, 323.15 K; ○, 333.15 K; □, 343.15 K; +, 353.15 K; x, 363.15 K.	64

Figura 3.7 - Densidade ρ /(kg.m ⁻³), do trietilenoglicol obtida com o densímetro Anton Paar DMA HP em função da pressão p/MPa, ■, 283.15 K; ×, 293.15 K; -, 303.15 K; ◇, 313.15 K; △, 323.15 K; ○, 333.15 K; □, 343.15 K; +, 353.15 K; x, 363.15 K.	64
Figura 3.8 - Densidade ρ /(kg.m ⁻³), do tetraetilenoglicol obtida com o densímetro Anton Paar DMA HP em função da pressão p/MPa, ■, 283.15 K; ×, 293.15 K; -, 303.15 K; ◇, 313.15 K; △, 323.15 K; ○, 333.15 K; □, 343.15 K; +, 353.15 K; x, 363.15 K.....	65
Figura 3.9 - Densidade ρ /(kg.m ⁻³), do PEG 200 obtida com o densímetro Anton Paar DMA HP em função da pressão p/MPa, ■, 283.15 K; ×, 293.15 K; -, 303.15 K; ◇, 313.15 K; △, 323.15 K; ○, 333.15 K; □, 343.15 K; +, 353.15 K.	66
Figura 3.10 - Densidade ρ /(kg.m ⁻³), do PEG 400 obtida com o densímetro Anton Paar DMA HP em função da pressão p/MPa, -, 288.15 K; ×, 293.15 K; -, 303.15 K; ◇, 313.15 K; △, 323.15 K; ○, 333.15 K; □, 343.15 K; +, 353.15 K.	68
Figura 3.11 - Densidade ρ /(kg.m ⁻³), do PEG 600 obtida com o densímetro Anton Paar DMA HP em função da pressão p/MPa, -, 303.15 K; ◇, 313.15 K; △, 323.15 K; ○, 333.15 K; □, 343.15 K; +, 353.15 K.....	70
Figura 3.12 - Desvios da densidade $100(\rho-\rho_{calc})/\rho_{calc}$, do etilenoglicol em função da pressão p/MPa, ■, 288.15 K; ×, 293.15 K; -, 303.15 K; ◇, 313.15 K; △, 323.15 K; ○, 333.15 K; □, 343.15 K; +, 353.15 K; x, 363.15 K.....	83
Figura 3.13 - Desvios da densidade, $100(\rho-\rho_{calc})/\rho_{calc}$, do dietilenoglicol em função da pressão, p/MPa, ■, 288.15 K; ×, 293.15 K; -, 303.15 K; ◇, 313.15 K; △, 323.15 K; ○, 333.15 K; □, 343.15 K; +, 353.15 K; x, 363.15 K.	83
Figura 3.14 - Desvios da densidade, $100(\rho-\rho_{calc})/\rho_{calc}$, do trietilenoglicol em função da pressão, p/MPa, ■, 288.15 K; ×, 293.15 K; -, 303.15 K; ◇, 313.15 K; △, 323.15 K; ○, 333.15 K; □, 343.15 K; +, 353.15 K; x, 363.15 K.	84
Figura 3.15 - Desvios da densidade, $100(\rho-\rho_{calc})/\rho_{calc}$, do tetraetilenoglicol em função da pressão, p/MPa, ■, 288.15 K; ×, 293.15 K; -, 303.15 K; ◇, 313.15 K; △, 323.15 K; ○, 333.15 K; □, 343.15 K; +, 353.15 K; x, 363.15 K.	84
Figura 3.16 - Desvio dos dados da literatura do etilenoglicol em relação a correlação determinada pela equação (3.3) em função da pressão, p, (MPa), Crespo et al. (Crespo et al., 2017): △ 283 K, △ 293 K, △ 303 K, △ 313 K, △, 323 K, △ 333 K, △ 343 K, △ 353 K, △ 363 K; Atilhan et al. (Atilhan & Aparicio, 2013): + 288 K, + 298 K, + 308 K, + 318 K, +328 K, + 348 K; Sagdeev et al. (Sagdeev et al., 2012): □ 293 K, □ 313 K, □ 333 K, □ 350 K, □ 366 K; wong et al. (Wong & Hayduk, 1990): × 298 K, × 323 K, × 348 K.....	87
Figura 3.17 - Desvio dos dados da literatura do dietilenoglicol em relação a correlação determinada pela equação (3.3) em função da pressão, p, (MPa), Crespo et al. (Crespo et al., 2017): △ 283 K, △ 293 K, △ 303 K, △ 313 K, △, 323 K, △ 333 K, △ 343 K, △ 353 K,	

Δ 363 K; Sagdeev et al. (Sagdeev et al., 2012): □ 293 K, □ 298 K, □ 313 K, □ 330 K, □ 350 K, □ 366 K.....	88
Figura 3.18 - Desvio dos dados da literatura do trietilenoglicol em relação a correlação determinada pela equação (3.3) em função da pressão, p, (MPa), Crespo et al. (Crespo et al., 2017): Δ 283 K, Δ 293 K, Δ 303 K, Δ 313 K, Δ, 323 K, Δ 333 K, Δ 343 K, Δ 353 K, Δ 363 K; Sagdeev et al. (Sagdeev et al., 2012): □ 293 K, □ 298 K, □ 313 K, □ 333 K, □ 350 K, □ 363 K.....	89
Figura 3.19 - Desvio dos dados da literatura do tetraetilenoglicol em relação a correlação determinada pela equação (3.3) em função da pressão, p, (MPa), Crespo et al. (Crespo et al., 2017): Δ 283 K, Δ 293 K, Δ 303 K, Δ 313 K, Δ, 323 K, Δ 333 K, Δ 343 K, Δ 353 K, Δ 363 K.	90
Figura 3.20 - Desvios da densidade $100(\rho-\rho_{calc})/\rho_{calc}$, do PEG 200 em função da pressão p/MPa, ■, 283.15 K; ×, 293.15 K; -, 303.15 K; ◇, 313.15 K; Δ, 323.15 K; ○, 333.15 K; □, 343.15 K; +, 353.15 K.	92
Figura 3.21 - Desvios da densidade $100(\rho-\rho_{calc})/\rho_{calc}$, do PEG 400 em função da pressão p/MPa, -, 288.15 K; ×, 293.15 K; -, 303.15 K; ◇, 313.15 K; Δ, 323.15 K; ○, 333.15 K; □, 343.15 K; +, 353.15 K.	92
Figura 3.22 - Desvios da densidade $100(\rho-\rho_{calc})/\rho_{calc}$, do PEG 600 em função da pressão p/MPa, -, 303.15 K; ◇, 313.15 K; Δ, 323.15 K; ○, 333.15 K; □, 343.15 K; +, 353.15 K.	93
Figura 3.23 - Desvio dos dados da literatura $100(\rho-\rho_{calc})/\rho_{calc}$, do PEG 200 em relação a correlação determinada pela equação (3.3) em função da temperatura, T/K, ■, Kiaee et al. (Kiaee et al., 2017); ○, Živković et al. (Živković et al., 2013); ×, Trivedi et al. (Trivedi et al., 2010).....	95
Figura 3.24 - Desvio dos dados da literatura $100(\rho-\rho_{calc})/\rho_{calc}$, do PEG 400 em relação a correlação determinada pela equação (3.3) em função da pressão, p/MPa, Crespo et al. (Crespo et al., 2017): Δ 283 K, Δ 293 K, Δ 303 K, Δ 313 K, Δ, 323 K, Δ 333 K, Δ 343 K, Δ 353 K, Δ 363 K.....	96
Figura 3.25 - Desvio dos dados da literatura $100(\rho-\rho_{calc})/\rho_{calc}$, do PEG 400 em relação a correlação determinada pela equação (3.3) em função da temperatura, T/K, ○, Živković et al. (Živković et al., 2013); -, Trivedi et al. (Trivedi & Pandey, 2011); ×, Trivedi et al. (Trivedi et al., 2010).	96
Figura 3.26 - Desvio dos dados da literatura $100(\rho-\rho_{calc})/\rho_{calc}$, do PEG 600 em relação a correlação determinada pela equação (3.3) em função da temperatura, T/K, x, Ma et al. (Ma et al., 2017); -, Trivedi et al. (Trivedi & Pandey, 2011); ×, Trivedi et al. (Trivedi et al., 2010).	97
Figura 4.1 - Representação esquemática do fluxo de cisalhamento (Chhabra & Richardson, 2008).	101

Figura 4.2 - Representação esquemática do viscosímetro de Ubbelohde, A -tubo de alimentação; B – tubo de sucção; C – tudo de respiração; D - câmara de nível suspenso; V – volume de trabalho; E - volume de fornecimento; m1 e m2 – marcas de medição; m3 e m4 – marcas de suprimento; l – comprimento do capilar; Φ – diâmetro do capilar interior; h - capilar de alimentação (Gonçalves et al., 1987).....	103
Figura 4.3 – Modelo ideal do deslocamento de um fio vibrante. R-R _i , raio do fio; L, metade do comprimento do fio, F _t , tensão axial aplicada ao fio (Retsina et al., 1986).	105
Figura 4.4 – Curva de ressonância do tetraetilenoglicol à temperatura de 333 K e pressão de 0.1 MPa.....	107
Figura 4.5 - Representação dos valores médios da viscosidade η /(mPa.s) em função da temperatura T/K, ●, dietilenoglicol; ◆, trietilenoglicol; ■, tetraetilenoglicol.	115
Figura 4.6 - Representação dos valores médios da viscosidade η /(mPa.s) em função da temperatura T/K, ○, PEG 200; ◇, PEG 400; □, PEG 600.	115
Figura 4.7 - Sensor de fio vibrante, 1 - anilha superior; 2 - mandris de garras superiores; 3 - fio vibrante; 4 - espaçadores de haste; 5 - mandris de garra inferiores; 6 - aperto superior da haste; 7 - circuito magnético; 8 - imãs; 9 - fixadores da haste inferior; 10 – anilhas inferiores (Diogo et al., 2014).....	117
Figura 4.8 - Representação esquemática da linha de alta pressão.	118
Figura 4.9 - Viscosidade em η /(mPa.s), do trietilenoglicol obtida com o viscosímetro de fio vibrante em função da pressão em p/MPa, x, 293.38 K; -, 303.18 K; ◇, 313.26 K; ○, 333.21 K; □, 343.08 K; x, 362.89 K.	122
Figura 4.10 - Viscosidade em η /(mPa.s), do tetraetilenoglicol obtida com o viscosímetro de fio vibrante em função da pressão em p/MPa x, 293.36 K; ◇, 312.78 K; ○, 333.19 K; x, 362.60 K.	126
Figura 4.11 - Desvios da viscosidade $100(\eta-\eta_{calc})/\eta_{calc}$, do Trietilenoglicol obtida pela correlação determinada através da aplicação da equação, Vogel-Fulcher-Tammaann em função da pressão em p/MPa, x, 293.38 K; -, 303.00 K; ◇, 313.26 K; ○, 333.21 K; □, 343.08 K; x, 362.88 K.	132
Figura 4.12 - Desvios da viscosidade $100(\eta-\eta_{calc})/\eta_{calc}$, do Tetraetilenoglicol obtida pela correlação determinada através da aplicação da equação, Vogel-Fulcher-Tammaann em função da pressão em p/MPa, x, 293.36 K; ◇, 312.78 K; ○, 333.19 K; x, 362.60 K.	132
Figura 4.13 - Desvios da viscosidade $100(\eta-\eta_{calc})/\eta_{calc}$, do Trietilenoglicol obtida pela correlação da viscosidade em função da pressão e da temperatura pela equação universal de Assael em função da pressão p/MPa, x, 293.38 K; -, 303.00 K; ◇, 313.26 K; ○, 333.21 K; □, 343.08 K; x, 362.88 K.	135

Figura 4.14 - Desvios da viscosidade $100(\eta-\eta_{\text{calc}})/\eta_{\text{calc}}$, do Tetraetilenoglicol obtida pela correlação da viscosidade em função da pressão e da temperatura pela equação universal de Assael em função da pressão p/MPa, ×, 293.36 K; ◇, 312.78 K; ○, 333.19 K; x, 362.60 K.	136
Figura 4.15 - Desvio dos dados da literatura e do viscosímetro capilar em relação às correlações obtidas para o trietilenoglicol, ○ viscosímetro capilar aplicado a correlação de VFT modificada; • viscosímetro capilar aplicado a correlação de Assael, □ Sagdeev et al. (2012) a 0.1 MPa aplicado a correlação de VFT modificada, □ Sagdeev et al. (2012) a 49 MPa aplicado a correlação de VFT modificada, ■ Sagdeev et al. (2012) a 0.1 MPa aplicado a correlação de Assael, ■ Sagdeev et al. (2012) a 49 MPa aplicado a correlação de Assael.....	138
Figura 4.16 - Desvio dos dados do viscosímetro capilar em relação às correlações obtidas para o tetraetilenoglicol, ○ viscosímetro capilar aplicado a correlação de VFT modificada; • viscosímetro capilar aplicado a correlação de Assael.....	139
Figura 4.17 - Desvios entre os valores previstos pela equação (4.20) e os valores de viscosidade determinados pelo viscosímetro capilar para os PEGs, ●, PEG 200; ◆, PEG 400; ■, PEG 600.	142

Índice de Tabelas

Tabela 2.1 - Caracterização dos fluidos utilizados neste trabalho.....	13
Tabela 2.2 - Quantidade de água $H_2O/(mg.kg^{-1})$, existem nos fluidos utilizados na realização da cromatografia de permeação em gel e da espectrometria de massa.	14
Tabela 2.3 - Valores médios da temperatura T/K , tempo t/s e viscosidade $\eta/(mPa.s)$ dos ensaios realizados nas soluções a diluição infinita e ao solvente.....	18
Tabela 2.4 - Valores médios da temperatura T/K e densidade $\rho/(kg.m^{-3})$ dos ensaios realizados nas soluções a diluição infinita e ao solvente.....	19
Tabela 2.5 - Parâmetros do polinómio de segundo grau, aplicado na determinação das densidades à pressão atmosférica para as soluções a diluição infinita e solvente.....	20
Tabela 2.6 – Temperatura T/K e densidade das soluções a diluição infinita e solvente $\rho/(kg.m^{-3})$ à pressão atmosférica.....	20
Tabela 2.7 - Valores da concentração de soluto $c/(g.cm^{-3})$, viscosidade relativa η_{rel} , viscosidade específica η_{sp} e viscosidade intrínseca das soluções que contem os padrões $[\eta]/(cm^3/g^{-1})$, às temperaturas de 298.15 K e 308.15 K.....	21
Tabela 2.8 - Parâmetros K e α da equação de Mark-Houwink determinados para a temperatura de 298.15 K e 308.15 K.	21
Tabela 2.9 - Valores da concentração de soluto $c/(g.cm^{-3})$, viscosidade relativa η_{rel} , viscosidade específica η_{sp} e viscosidade intrínseca das soluções que contem o PEG 200 e PEG 400 $[\eta]/(cm^3/g^{-1})$, às temperaturas de 298.15 K e 308.15 K.	22
Tabela 2.10 - Valores da massa molar dos PEG 200 e PEG 400 $M_w/(g.mol^{-1})$ às temperaturas de 298.15 K e 308.15 K.	22
Tabela 2.11 - Massa molar numérica média $M_n/(g.mol^{-1})$, massa molar ponderal média $M_w/(g.mol^{-1})$ e índice de heterogeneidade M_n/M_w , obtidos por espectrometria de massa, dos PEG 200, PEG 400 e PEG 600.....	25
Tabela 2.12 – Massa molar numérica média, $M_n/(g.mol^{-1})$ e massa molar ponderal média, $M_w/(g.mol^{-1})$ obtida por cada um dos métodos de determinação da massa molar aplicados aos três PEGs em estudo.	26
Tabela 2.13 - Quantidade de água $H_2O/(mg.kg^{-1})$ presente nos fluidos utilizados na determinação da tensão superficial.....	30
Tabela 2.14 - Valores da tensão superficial $\sigma/(mJ.m^{-2})$ do PEG 200 obtidos através da aplicação do método da gota suspensa e temperaturas correspondentes T/K	31
Tabela 2.15 - Valores da tensão superficial $\sigma/(mJ.m^{-2})$ do PEG 400 obtidos através da aplicação do método da gota suspensa e temperaturas correspondentes T/K	32
Tabela 2.16 - Valores da tensão superficial $\sigma/(mJ.m^{-2})$ do PEG 600 obtidos através da aplicação do método da gota suspensa e temperaturas correspondentes T/K	32

Tabela 2.17 – Valores médios da tensão superficial σ /(mJ.m ⁻²) obtidos através da aplicação do método da gota suspensa, para temperatura de 303 K a 340 K do PEG 200, PEG 400 e PEG 600.....	33
Tabela 2.18 – Valores dos parâmetros da equação da tensão superficial e parâmetros estatísticos.....	36
Tabela 2.19 - Quantidade de água H ₂ O/(mg.kg ⁻¹) presente nos fluidos utilizados na determinação do estudo Newtoniano com o viscosímetro de Brookfield e com o reómetro.	40
Tabela 2.20 - Valores da temperatura T/K, velocidade de rotação V/rpm, viscosidade η /(mPa.s), taxa de cisalhamento $\dot{\gamma}$ /s ⁻¹ , tensão de cisalhamento τ /mPa e torque/%, do PEG 200.....	42
Tabela 2.21 - Valores da temperatura T/K, velocidade de rotação V/rpm, viscosidade η /(mPa.s), taxa de cisalhamento $\dot{\gamma}$ /s ⁻¹ , tensão de cisalhamento τ /mPa e torque/%, do PEG 400.....	42
Tabela 2.22 - Valores da temperatura T/K, velocidade de rotação V/rpm, viscosidade η /(mPa.s), taxa de cisalhamento $\dot{\gamma}$ /s ⁻¹ , tensão de cisalhamento τ /mPa e torque/%, do PEG 600.....	43
Tabela 2.23 - Valores da temperatura T/K, viscosidade η /(mPa.s), taxa de cisalhamento $\dot{\gamma}$ /s ⁻¹ , tensão de cisalhamento τ /mPa e torque/%, do PEG 600.....	43
Tabela 3.1 - Parâmetros de ajuste da equação (3.6) obtidos a partir dos resultados tabelados dos padrões de referência 20 AW e 200 GW, e valores de RSMD/% e bias/% determinados.....	54
Tabela 3.2 - Caracterização dos fluidos utilizadas neste trabalho.....	55
Tabela 3.3 - Quantidade de água H ₂ O/(mg.kg ⁻¹), presente nos fluidos utilizadas na determinação da densidade.....	56
Tabela 3.4 - Valores médios da temperatura T/K e densidade ρ /(kg.m ⁻³) dos ensaios realizados nos glicóis e nos PEGs.....	56
Tabela 3.5 - Parâmetros do ajuste à pressão atmosférica e parâmetros estatísticos..	60
Tabela 3.6 - Quantidade de água H ₂ O/(mg.kg ⁻¹), presente nos fluidos utilizadas na determinação da densidade.....	62
Tabela 3.7 - Dados da temperatura T/K, pressão p/MPa e densidade ρ_{HP} /(kg.m ⁻³) do PEG 200 obtidos com o densímetro Anton Paar DMA HP, correspondente a cada ensaio.....	66
Tabela 3.8 - Dados da temperatura T/K, pressão p/MPa e densidade ρ_{HP} /(kg.m ⁻³) do PEG 400 obtidos com o densímetro Anton Paar DMA HP, correspondente a cada ensaio.....	68

Tabela 3.9 - Dados da temperatura T/K, pressão p/MPa e densidade $\rho_{HP}/(\text{kg.m}^{-3})$ do PEG 600 obtidos com o densímetro Antoon Paar DMA HP, correspondente a cada ensaio.....	70
Tabela 3.10 - Dados da temperatura T/K, pressão p/MPa, densidade do etilenoglicol obtidos com o densímetro Antoon Paar DMA HP $\rho_{HP}/(\text{kg.m}^{-3})$, densidade corrigida $\rho/(\text{kg.m}^{-3})$ e viscosidade $\eta/(\text{mPa.s})$, de cada ensaio.....	73
Tabela 3.11 - Dados da temperatura T/K, pressão p/MPa, densidade do dietilenoglicol obtidos com o densímetro Antoon Paar DMA HP $\rho_{HP}/(\text{kg.m}^{-3})$, densidade corrigida $\rho/(\text{kg.m}^{-3})$ e viscosidade $\eta/(\text{mPa.s})$, de cada ensaio.....	75
Tabela 3.12 - Dados da temperatura T/K, pressão p/MPa, densidade do trietilenoglicol obtidos com o densímetro Antoon Paar DMA HP $\rho_{HP}/(\text{kg.m}^{-3})$, densidade corrigida $\rho/(\text{kg.m}^{-3})$ e viscosidade $\eta/(\text{mPa.s})$, de cada ensaio.....	77
Tabela 3.13 - Dados da temperatura T/K, pressão p/MPa, densidade do tetraetilenoglicol obtidos com o densímetro Antoon Paar DMA HP $\rho_{HP}/(\text{kg.m}^{-3})$, densidade corrigida $\rho/(\text{kg.m}^{-3})$ e viscosidade $\eta/(\text{mPa.s})$, de cada ensaio.....	80
Tabela 3.14 - Parâmetros de ajuste das equações 3.3 a 3.5 para os dados da densidade, ρ , dos glicóis obtidos com o densímetro Anton Paar DMA HP, corrigidos tendo em conta o efeito da viscosidade, η	82
Tabela 3.15 - Comparação da densidade dos glicóis com os dados da literatura.....	86
Tabela 3.16 - Parâmetros de ajuste das equações 3.3 a 3.5 para os dados da densidade, ρ , dos glicóis obtidos com o densímetro Anton Paar DMA HP e parâmetros estatísticos.	91
Tabela 3.17 - Comparação da densidade dos PEGs com os dados da literatura.	94
Tabela 4.1 - Quantidade de água $\text{H}_2\text{O}/(\text{mg.kg}^{-1})$ presente nos fluidos utilizados na determinação da viscosidade.....	109
Tabela 4.2 - Valores da temperatura T/K, densidade $\rho/(\text{kg.m}^{-3})$, viscosidade cinemática $\nu/(\text{mm}^2.\text{s}^{-1})$ e viscosidade dinâmica $\eta/(\text{mPa.s})$ do dietileoglicol.	110
Tabela 4.3 - Valores da temperatura T/K, densidade $\rho/(\text{kg.m}^{-3})$, viscosidade cinemática $\nu/(\text{mm}^2.\text{s}^{-1})$ e viscosidade dinâmica $\eta/(\text{mPa.s})$ do trietileoglicol.	110
Tabela 4.4 - <i>Valores da temperatura T/K, densidade $\rho/(\text{kg.m}^{-3})$, viscosidade cinemática $\nu/(\text{mm}^2.\text{s}^{-1})$ e viscosidade dinâmica $\eta/(\text{mPa.s})$ do tetraetileoglicol.</i>	111
Tabela 4.5 - Valores da temperatura T/K, densidade $\rho/(\text{kg.m}^{-3})$, viscosidade cinemática $\nu/(\text{mm}^2.\text{s}^{-1})$ e viscosidade dinâmica $\eta/(\text{mPa.s})$ do PEG 200.	112
Tabela 4.6 - Valores da temperatura T/K, densidade $\rho/(\text{kg.m}^{-3})$, viscosidade cinemática $\nu/(\text{mm}^2.\text{s}^{-1})$ e viscosidade dinâmica $\eta/(\text{mPa.s})$ do PEG 400.	112
Tabela 4.7 - Valores da temperatura T/K, densidade $\rho/(\text{kg.m}^{-3})$, viscosidade cinemática $\nu/(\text{mm}^2.\text{s}^{-1})$ e viscosidade dinâmica $\eta/(\text{mPa.s})$ do PEG 600.	113

Tabela 4.8 - Valores médios da temperatura T/K, densidade ρ /(kg.m ⁻³) e viscosidade η /(mPa.s) dos fluidos em estudo.....	114
Tabela 4.9 - Parâmetros do sensor de fio vibrante, raio do fio de tungstênio R/m, coeficiente de amortecimento interno Δ_0 /Hz e densidade do fio de tungstênio ρ_s /(kg.m ⁻³).....	119
Tabela 4.10 - Quantidade de água H ₂ O/(mg.kg ⁻¹), presente nos fluidos utilizadas na determinação da viscosidade utilizando o viscosímetro de fio vibrante.....	120
Tabela 4.11 - Dados da temperatura T/K, pressão p/MPa, densidade, ρ /(kg.m ⁻³) e viscosidade, η /(mPa.s), do trietilenoglicol em cada ensaio.....	122
Tabela 4.12 - Dados da temperatura T/K, pressão p/MPa, densidade, ρ /(kg.m ⁻³) e viscosidade, η /(mPa.s), do tetraetilenoglicol em cada ensaio.	126
Tabela 4.13 - Parâmetros da VFT modificada (equação (4.14)) obtidos e os valores estatísticos.....	131
Tabela 4.14 - Coeficientes a_{η_i} da equação universal de Assael.	134
Tabela 4.15 - Valores dos parâmetros da equação de universal de Assael obtidos para o trietilenoglicol e para o tetraetilenoglicol e parâmetros estatísticos.	135
Tabela 4.16 - Sumário dos dados da viscosidade do trietilenoglicol publicados e determinados com o viscosímetro capilar, método de medida, gama de temperatura e pressão, incerteza das medidas, limites dos desvios e desvio médio.	137
Tabela 4.17 - Dados dados da viscosidade do tetraetilenoglicol determinados com o viscosímetro capilar, método de medida, gama de temperatura e pressão, incerteza das medidas, limites dos desvios e desvio médio.....	138
Tabela 4.18 - Parâmetros de ajuste da equação (4.20) para cada uma das temperaturas em estudo.....	141
Tabela 4.19 - Desvios entre os valores previstos pela equação (4.20) e os valores de viscosidade determinados pelo viscosímetro capilar.....	142
Tabela 1 – Massa de soluto/g, massa de solvente/g e quantidade de água, H ₂ O/(mg.kg ⁻¹) das soluções da diluição infinita.	153
Tabela 2 - Temperatura T/K, tempo de escoamento do dietilenoglicol ao longo do capilar t/s para os vários ensaios realizados.	153
Tabela 3 - Temperatura T/K, tempo de escoamento do trietilenoglicol ao longo do capilar t/s para os vários ensaios realizados.	154
Tabela 4 - Temperatura T/K, tempo de escoamento do Tetraetilenoglicol ao longo do capilar t/s para os vários ensaios realizados.....	154
Tabela 5 - Temperatura T/K, tempo de escoamento do PEG 200 ao longo do capilar t/s para os vários ensaios realizados.	155

Tabela 6 - Temperatura T/K, tempo de escoamento do PEG 400 ao longo do capilar t/s para os vários ensaios realizados.....	155
Tabela 7 - Temperatura T/K, tempo de escoamento do PEG 600 ao longo do capilar t/s para os vários ensaios realizados.....	156

Lista de Abreviaturas

AAD - Desvio absoluto médio

bias - Enviesamento

CI - Ionização química

EI - Ionização de eletrões

ESI - Ionização por eletrospray

FAB - Bombardeamento atómico rápido

FD - Dessorção de campo

FI - Ionização do campo

LMA – Largura a meia altura

LSIMS - Espetrometria de massa de iões secundários

MALDI - Dessorção de laser assistida por matriz de ionização

MS - Espetrometria de massa

PEG – Polietilenoglicóis

RSMD - Desvio médio quadrático

SIMS - Espetrometria secundária de massa iónica

TSP - Ionização por termospray

Lista de Símbolos

A – Área da superfície

c - Concentração do soluto (g.cm^{-3})

E – Módulo de Young

F – Força

F_t – Tensão axial aplicada ao fio

g – Força gravítica

I_0 – Intensidade de incidência da luz

I_θ – Intensidade da luz dispersa para o ângulo θ

K – Constante do capilar

k – Constante de força do tubo

L – Metade do comprimento do fio

M – Massa molar (g.mol^{-1})

M_n – Massa molar numérica média (g.mol^{-1})

M_w – Massa molar ponderal média (g.mol^{-1})

m_s – Massa por unidade de comprimento do fio (kg.m^{-1})

m_t – Massa do tubo (g)

ΔP – Diferença de pressão na interface (MPa)

R – Raio (m)

T - Temperatura (K)

T_c – Temperatura crítica (K)

t – Tempo (s)

V_t – Volume do tubo

V_{ac} – Voltagem complexa

z - Coordenada vertical da queda

β – massa adimensional do fluido

β' – resistência adimensional do fluido

γ - Tensão na interface ou taxa de cisalhamento

Δ_0 – amortecimento interno

ζ – Coordenada axial adimensional

η – Viscosidade (mPa.s)

η_{sp} - Viscosidade específica (mPa.s)

η_{rel} - Viscosidade relativa (mPa.s)

$[\eta]$ - Viscosidade intrínseca (mPa.s)

ν - Viscosidade cinemática

ξ – Deslocamento adimensional

ρ - Densidade (kg/m^{-3})

ρ_0 – Densidade à pressão atmosférica (kg/m^{-3})

$\Delta\rho$ – Diferença de densidades (kg/m^{-3})

σ – Tensão superficial (mJ.m^{-2})

τ – Tensão de cisalhamento

τ_p – Oscilação periódica

Ω – Frequência adimensional

ω - Frequência angular

$\tilde{\omega}$ - Frequência adimensional

Capítulo 1 - Introdução

Na presente dissertação irão realizar-se medidas na área da termodinâmica de fluidos, começando-se pela caracterização dos polietilenoglicóis, efetuando-se a determinação da massa molar, uma vez que os polímeros são fluidos com massa molar dispersa, sendo a sua determinação relevante para se poder relacionar as propriedades termodinâmicas com a massa molar destes. O estudo Newtoniano tem também uma importância relevante neste trabalho pois é necessário ter em conta se um fluido é ou não Newtoniano para se poder utilizar determinados equipamentos de medidas de viscosidades como por exemplo, o viscosímetro capilar, na utilização dos fluidos a nível industrial, sendo esta propriedade também bastante importante. A tensão superficial foi também determinada para completar a caracterização destes fluidos, os valores obtidos permitem verificar a necessidade da realização da correção dos valores da viscosidade obtida pelo viscosímetro capilar.

O principal objetivo desta dissertação é a determinação das medidas experimentais das propriedades de transporte: viscosidades de fluidos e as respetivas correlações, tendo-se para tal determinado as medidas da densidade, ambas as propriedades são muito relevantes a nível industrial, no dimensionamento de equipamentos. Estas medidas serão realizadas para os glicóis em estudo, o etilenoglicol, dietilenoglicol, trietilenoglicol e o tetraetilenoglicol e para os polietilenoglicóis em estudo, PEG 200, PEG 400 e PEG 600.

1.1. Glicóis e Polietilenoglicóis

Os polímeros têm um comportamento diferente de outros compostos como os metais e compostos de baixa massa molar, o que torna bastante importante o seu estudo. Este trabalho irá estudar polímeros (polietilenoglicóis) e oligómeros (glicóis), sendo necessário ter presente alguns conceitos como a definição de monómeros, oligómeros e polímeros. Os monómeros são moléculas adequadas à formação de macromoléculas, devem ser pelo menos bifuncionais para se obter a polimerização desejada (Braun, Ritter, Cherdron, Rehahn, & Voit, 2005). Os oligómeros têm dimensões menores que as séries poliméricas homólogas, estes podem ser dímeros ou trímeros (Braun et al., 2005). Os polímeros em origem grega, “poli” significa muitos e “meros” que significa partes, sendo polímero uma molécula de grandes dimensões (macromolécula) constituída pela repetição de pequenas unidades químicas (monómeros) (Ebewele, 2000).

Os glicóis estudados neste trabalho experimental são o etilenoglicol, dietilenoglicol, trietilenoglicol e o tetraetilenoglicol.

Caracterização de poli (etileno glicóis) - PEGs

O etilenoglicol é um composto que contém um grupo éter e nas suas terminações grupos hidróxidos, representado na figura 1.1, foi sintetizado pela primeira vez em 1859, por um químico Francês chamado Charles-Adolphe Wurtz (Rebsdats & Mayer, 2012; Yue, Zhao, Ma, & Gong, 2012). O etilenoglicol é principalmente utilizado na indústria de produção de corantes, lacas e celulose (Yue et al., 2012).

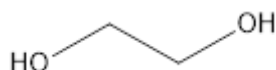


Figura 1.1 - Representação da molécula de etilenoglicol.

A síntese para obtenção do dietilenoglicol, trietilenoglicol realiza-se a partir do óxido de etileno e do etilenoglicol (monómero) e pode também promover a formação do tetraetilenoglicol (Rebsdats & Mayer, 2012). Estes compostos tal como o etilenoglicol contêm nas suas terminações grupos hidróxidos, e o dietilenoglicol contém dois grupos éter, o trietilenoglicol, três, e o tetraetilenoglicol, quatro. Estes glicóis são aplicados principalmente na produção de componentes anticongelantes, cosméticos, lubrificantes, tintas, têxteis, como plastificantes para a cortiça e papel de embalagens (Schep, Slaughter, Temple, & Beasley, 2009). Os glicóis são incolores, inodoros, pouco voláteis, higroscópicos e apresentam baixa viscosidade (Rebsdats & Mayer, 2012; Schep et al., 2009).

Os polietilenoglicóis estudados neste trabalho são o PEG 200, PEG 400, e PEG 600, são líquidos à temperatura ambiente, podendo ser sintetizados por polimerização, utilizando como reagentes etilenoglicol e óxido de etileno, com catalise básica. A polimerização aniônica de abertura do anel de óxido de etileno tem início no ataque nucleofílico de um ião hidróxido no anel peróxido. O tamanho da cadeia carbonada depende da proporção de reagentes utilizados na polimerização dos polietilenoglicóis (Roberts, Bentley, & Harris, 2012). Na figura 1.2 encontra-se a representação genérica de uma molécula de polietilenoglicol.

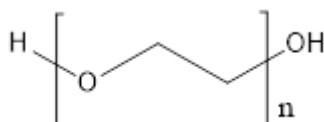


Figura 1.2 - Representação de uma molécula de polietilenoglicol.

Os polietilenoglicóis são caracterizados por serem solúveis em água, higroscópicos, não corrosivos, estáveis e terem viscosidades moderadas, dependendo os valores da viscosidade das massas molares (Rebsdats & Mayer, 2012).

O conhecimento das propriedades termodinâmicas e de transporte dos polímeros são especialmente importantes no processamento dos mesmos e em aplicações industriais. As correlações entre a massa molar dos polímeros e as suas propriedades físicas têm sido amplamente estudadas, para polímeros de massa molar elevada, os polímeros de baixa massa molar são menos estudados (Ottani, Vitalini, Comelli, & Castellari, 2002). No entanto a nível industrial os polímeros de baixa massa molar são cada vez mais usados, como é o caso dos polímeros em estudo neste trabalho, os polietilenoglicóis (Ottani et al., 2002), como apresentam baixa toxicidade (Heldebrant et al., 2006) são utilizados em diversas áreas a nível industrial como por exemplo a nível farmacêutico e cosmético como solventes, na indústria de produção de lubrificantes, tintas, têxteis, na extração, separação e purificação de materiais biológicos e mais recentemente tem vindo a ser estudado no acoplamento dos PEGs a materiais como o ZSM-5 e grafite expandido para o armazenamento de energia térmica. Estes estudos têm mostrado que estes materiais têm um futuro promissor no armazenamento de energia (Li, Yu, Song, & Zhao, 2018; Ottani et al., 2002; Yang, Pang, Liu, & Guo, 2018). As indústrias de química fina e farmacêutica foram identificadas como fontes de resíduos químicos, devido à grande quantidade de solventes utilizadas durante os processos de síntese e purificação, com vista à diminuição dos impactos ambientais por parte destas indústrias procuraram-se processos alternativos e a substituição de solventes orgânicos nocivos por solventes menos prejudiciais (Clarke, Tu, Levers, Bröhl, & Hallett, 2018). Como alternativa aos solventes tóxicos para o ambiente, existem os solventes designados por solventes verdes e sustentáveis, estes solventes provocam um impacto menor a nível ambiental (Clarke et al., 2018; Heldebrant et al., 2006). Dentro desta categoria de polímeros encontram-se os polietilenoglicóis, devido às suas características, a sua capacidade biodegradável. Sendo que as restrições a nível de regulação e tecnologia à aplicação dos PEGs como solventes a nível industrial serão provavelmente baixas, este podem vir a ser uma boa alternativa a alguns solventes utilizados a nível industrial atualmente. É importante salientar que os polietilenoglicóis são considerados polímeros verdes, porque são compostos ambientalmente estáveis e sustentáveis (Clarke et al., 2018).

1.2. Trabalho realizado

No presente trabalho começou-se por estudar as viscosidades dos glicóis pois são constituídos pelos mesmos monómeros dos polietilenoglicóis e têm massa molar bem definida, mas economicamente mais dispendiosos. Analisando-se os compostos de menor massa molar pode-se verificar como é que variam as propriedades termofísicas destes compostos com o aumento dos grupos éter. Partindo-se dos valores obtidos pode-se correlacionar as propriedades termofísicas dos polímeros com a massa molar.

Após a realização do estudo dos glicóis iniciou-se o estudo dos polietilenoglicóis, uma vez que estes polímeros ainda não foram muito estudados e são cada vez mais aplicados a nível industrial devido às suas características. Sendo, estes últimos economicamente mais viáveis que os glicóis podem ser uma boa alternativa na substituição dos glicóis a nível industrial levando a uma melhoria económica do processo, se esta substituição não vier a causar inconvenientes como a necessidade da realização de grandes alterações a nível do processo industrial.

A determinação das viscosidades dos polietilenoglicóis é muito importante, porque a sua determinação permite verificar se o processo de polimerização destes está concluído e permite o controlo do grau de polimerização. Através da realização de medidas de viscosidade aos polímeros durante o processo de polimerização é possível comparar-se com os valores de viscosidade que se pretende obter no fim da polimerização destes polímeros e parar o processo de polimerização quando estes se encontram nos valores de massa molar pretendidos, uma vez que conseguimos correlacionar as viscosidades com as massas molares. Ao longo do segundo capítulo desta dissertação realiza-se a caracterização dos polietilenoglicóis em estudo (PEG 200, PEG 400, PEG 600), começando-se por determinar a massa molar dos mesmos, por espetrometria de massa, por cromatografia de permeação em gel e pelo método da viscosidade intrínseca para o PEG 200 e para o PEG 400 à temperatura de 298 K e 303 K. Realiza-se o estudo da tensão superficial dos polietilenoglicóis numa gama de temperaturas de 303 K a 340 K, e o estudo reológico dos mesmos para as temperaturas de 303 K e 323 K com um viscosímetro de Brookfield e a 303 K, para o PEG 600 usando-se também um reómetro, com o objetivo de se verificar se têm ou não comportamento Newtoniano.

No capítulo 3 efetuam-se as medidas de densidade dos glicóis e dos polietilenoglicóis, à pressão atmosférica utilizando-se um densímetro de tubo em U modelo DMA 5000 de Anton Paar, estas medidas foram realizadas a temperaturas entre os 293 K e os 323 K exceto para o PEG 400 que foram realizadas entre os 303 K e os 323 K e para o PEG 600 que foram realizadas entre os 303 K e os 343 K. Neste capítulo realizam-se também

as medidas de densidade a pressões acima da pressão atmosférica utilizando-se um densímetro de tubo em U modelo DMA HP de Anton Paar, numa gama de pressões entre 0.1 MPa e 70.0 MPa, e de temperaturas entre 283 K e 363 K, exceto para o PEG 200 que foram realizadas entre 283 K e 353 K, para o PEG 400 entre 288 K e 353 K e para o PEG 600 entre 303 K e 353 K, sendo que para a temperatura de 303 K a pressão variou entre 0.1 MPa e 20.0 MPa e para a temperatura de 313 K a pressão variou entre 0.1 MPa e 40.0 MPa. Efetua-se no final deste capítulo uma comparação entre os valores presentes na literatura e os valores obtidos experimentalmente e correlacionados pela equação de Tait.

No capítulo 4 realizam-se as medidas de viscosidade dos glicóis e polietilenoglicóis à pressão atmosférica, usando-se para tal um viscosímetro capilar, as medidas de viscosidade realizadas à pressão atmosférica foram determinadas para temperaturas entre 293 K e os 323 K. Realiza-se também as medidas de viscosidade do trietilenoglicol e do tetraetilenoglicol a pressões acima da pressão atmosférica, utilizando um viscosímetro de fio vibrante, sendo a gama de pressões de 0.1 MPa a 70.0 MPa e a gama de temperaturas entre 293 K e 363 K. Os valores obtidos experimentalmente foram correlacionados pela equação de Vogel-Fulcher-Tammann modificada e da equação universal de Assael. Compara-se no final do capítulo os valores obtidos à pressão atmosférica utilizando-se o viscosímetro capilar e os valores presentes na literatura do trietilenoglicol e do tetraetilenoglicol, com os valores obtidos experimentalmente e correlacionados pela equação de Vogel-Fulcher-Tammaann modificada e da equação universal de Assael. Neste capítulo construiu-se um método de previsão das viscosidades dos polietilenoglicóis (PEG 200, PEG 400 e PEG 600) a pressão atmosférica a partir das viscosidades dos glicóis (dietilenoglicol, trietilenoglicol, tetraetilenoglicol).

O capítulo 5 é referente às conclusões que se retiram da presente dissertação e de todo o trabalho experimental realizado ao longo dos capítulos anteriores.

1.3. Bibliografia

- Braun, D., Ritter, H., Cherdrón, H., Rehahn, M., & Voit, B. (2005). *Polymer Synthesis: Theory and Practice*. Springer (Fourth, Vol. 55). <https://doi.org/10.1002/pi.1938>
- Clarke, C. J., Tu, W. C., Levers, O., Bröhl, A., & Hallett, J. P. (2018). Green and Sustainable Solvents in Chemical Processes. *Chemical Reviews*, 118(2), 747–800. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00571>
- Ebewele, R. O. (2000). *Polymer Science and Technology*. CRC Press, Boca Raton, New York. [https://doi.org/10.1016/0025-5416\(85\)90434-3](https://doi.org/10.1016/0025-5416(85)90434-3)
- Heldebrant, D. J., Witt, H. N., Walsh, S. M., Ellis, T., Rauscher, J., & Jessop, P. G. (2006). Liquid polymers as solvents for catalytic reductions. *Green Chemistry*, 8(9), 807–815. <https://doi.org/10.1039/b605405f>
- Li, C., Yu, H., Song, Y., & Zhao, M. (2018). Synthesis and characterization of PEG/ZSM-5 composite phase change materials for latent heat storage. *Renewable Energy*, 121, 45–52. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2017.12.089>
- Ottani, S., Vitalini, D., Comelli, F., & Castellari, C. (2002). Densities, viscosities, and refractive indices of poly(ethylene glycol) 200 and 400 + cyclic ethers at 303.15 K. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 47(5), 1197–1204. <https://doi.org/10.1021/je020030c>
- Rebsdatt, S., & Mayer, D. (2012). Ethylene Glycol. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 13, 531–546. <https://doi.org/10.1002/14356007.a10>
- Roberts, M. J., Bentley, M. D., & Harris, J. M. (2012). Chemistry for peptide and protein PEGylation. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 64, 116–127. <https://doi.org/10.1016/j.addr.2012.09.025>
- Schep, L. J., Slaughter, R. J., Temple, W. A., & Beasley, D. M. G. (2009). Diethylene glycol poisoning. *Clinical Toxicology*, 47(6), 525–535. <https://doi.org/10.1080/15563650903086444>
- Yang, Y., Pang, Y., Liu, Y., & Guo, H. (2018). Preparation and thermal properties of polyethylene glycol/expanded graphite as novel form-stable phase change material for indoor energy saving. *Materials Letters*, 216, 220–223. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2018.01.025>

Yue, H., Zhao, Y., Ma, X., & Gong, J. (2012). Ethylene glycol: Properties, synthesis, and applications. *Chemical Society Reviews*, 41(11), 4218–4244. <https://doi.org/10.1039/c2cs15359a>

Capítulo 2 – Caracterização dos Polímeros

Este capítulo destina-se à caracterização dos polietilenoglicóis, PEG 200, PEG 400 e PEG 600, determinando-se a massa molar dos PEGs, a tensão superficial e o estudo reológico dos mesmos.

2.1. Determinação da massa molar

A massa molar e a distribuição da massa molar de polímeros são indispensáveis ao estudo dos mesmos, sendo que estes afetam a viscosidade. As cadeias carbonadas dos polímeros não são idênticas entre si, como acontece com os glicóis, nos polímeros há uma dispersão de massas molares relativas (Bower, 2002). O cálculo dos valores da massa molar numérica média, da massa molar ponderal média e do índice de heterogeneidade, são determinados através da aplicação da equação (2.1), (2.3) e (2.5).

$$M_n = \frac{1}{N} \sum_i N_i M_i \quad (2.1)$$

Onde, M_n é a massa molar numérica média (g.mol^{-1}), N_i é o número de moléculas (mol), M_i são as massas molares (g.mol^{-1}).

$$N = \sum_i N_i \quad (2.2)$$

Onde, N é o somatório de moléculas correspondentes (mol) e N_i é o número de molécula.

$$M_w = \frac{1}{m} \sum_i m_i M_i \quad (2.3)$$

Onde, M_w é a massa molar ponderal média (g.mol^{-1}), m_i é a massa (g), M_i são as massas molares.

$$m = \sum_i m_i \quad (2.4)$$

Onde, m representa o somatório da massa (g).

$$\text{Índice de heterogeneidade} = \frac{M_w}{M_n} \quad (2.5)$$

Onde, M_w é a massa molar ponderal média e M_n é a massa molar numérica média (Nunes, 2017).

Os métodos utilizados na determinação da massa molar dividem-se em métodos absolutos e relativos (Braun, Ritter, Cherdron, Rehahn, & Voit, 2005). Os métodos absolutos fornecem a massa molar, o grau de polimerização e alguns permitem também, a determinação dos grupos terminais sem ser necessária a realização de calibração. Relativamente a este tipo de método, os mais utilizados são osmometria, dispersão de

luz e espectrometria de massa (Braun et al., 2005). Os métodos relativos fornecem a massa molar, requerendo, no entanto, a realização de calibração com base nos métodos absolutos. Referente aos métodos relativos, os mais utilizados são a viscosidade intrínseca e cromatografia de permeação em gel (GPC) (Sperling L.H., 2005).

2.1.1. Métodos absolutos

Osmometria:

Na determinação da massa molar por osmometria podem utilizar-se várias técnicas, sendo as mais comuns a pressão osmótica e osmometria de membrana (Braun et al., 2005; Sabadini, Assano, & Atvars, 1997), sendo estes baseados nas propriedades coligativas (Braun et al., 2005). A técnica de determinação através da pressão osmótica aplica-se a polímeros com massas molares inferiores a 10 000 g.mol⁻¹. (Sabadini et al., 1997) A osmometria de membrana é limitada pela difusão de moléculas de baixa massa molar através da membrana e a massa molar deve variar entre 10 000 e 50 000 g.mol⁻¹ (Braun et al., 2005).

Dispersão de Luz:

Os métodos de dispersão de luz permitem a determinação das massas molares médias (M_w), e da estrutura dos polímeros (Oberlerchner, Rosenau, & Potthast, 2015).

Este método consiste na análise do padrão de dispersão da luz, sendo que as mudanças da dispersão são proporcionais à concentração do fluido e à massa molar, devendo-se garantir que esta se encontra livre de impurezas. Uma vez que este método requer que o fluido tenha uma elevada concentração para se conseguir produzir um sinal detetável, a equação (2.6) relaciona a concentração com a massa molar (Braun et al., 2005).

$$\frac{I_{\vartheta} r^2}{I_0} = K \cdot c \cdot M \quad (2.6)$$

Onde, I_{ϑ} é a intensidade de luz dispersa para o ângulo ϑ , r é a distância entre a amostra e do detetor, I_0 é a intensidade de incidência da luz, K pode ser calculado para valores conhecidos de dn/dc , c é a concentração e M a massa molar.

Espectrometria de massa:

A espectrometria de massa pode ser utilizada na determinação da massa molar dos polímeros, apesar de não ser acessível passar os iões para a fase gasosa, sendo este um aspeto essencial para se conseguir realizar a espectrometria de massa. Este método para além de permitir a determinação da massa molar, permite também, a determinação da composição química e dos grupos finais (Braun et al., 2005).

Os três métodos de ionização utilizados na espectrometria de massa são, a ionização de materiais voláteis, a dispersão/ionização e a ionização por spray. Na ionização de materiais voláteis usa-se a ionização de elétrons (EI), ionização química (CI) ou ionização do campo (FI). Na dispersão/ionização pode utilizar-se dessorção de campo (FD), espectrometria secundária de massa iônica (SIMS), bombardeamento atômico rápido (FAB), espectrometria de massa de íons secundários (LSIMS) ou dessorção de laser assistida por matriz de ionização (MALDI). Na ionização por spray pode utilizar-se ionização por termospray (TSP) ou por eletrospray (ESI) (Koenig, 1999).

A técnica de MALDI e ESI permitem a ionização de moléculas de grandes dimensões pouco voláteis ou mesmo não voláteis sem ocorrência de fragmentação, permitindo deste modo a determinação da massa molar de polímeros intactos por espectrometria de massa (MS) (Murgasova & Hercules, 2002).

A espectrometria de massa por matriz de ionização (MALDI-MS), é uma técnica que para além de poder ser utilizada na determinação da massa molar média de polímeros, permite também a determinação de massa dos grupos terminais. Este método permite calcular a massa molar de moléculas de grandes dimensões de modo confiável (Braun et al., 2005). Verificou-se que na aplicação deste método os polietilenoglicóis têm maior afinidade com o potássio (K^+) do que com o alumínio (Al^+), Crómio (Cr^+) e Cobre (Cu^+) (Koenig, 1999).

A ionização por eletrospray (ESI) consiste na aplicação de um campo elétrico intenso que provoca a dispersão do líquido que contém amostra num gás, funcionando como um pulverizador fino de gotículas carregadas, que ao vaporizarem produzem íons na fase gasosa (Koenig, 1999; Murgasova & Hercules, 2002). Na realização do espectro de massa de polietilenoglicóis e sendo esta técnica aplicada sabe-se que as moléculas carregadas são produzidas essencialmente por espécies iônicas como hidrogénio (H^+), sódio (Na^+) e o potássio (K^+).

2.1.2. Métodos relativos

Viscosidade intrínseca:

O método de determinação da massa molar de polímeros através da viscosidade intrínseca de soluções, consiste na diluição do polímero num solvente. Esta, diluição provoca um aumento da viscosidade da solução, estando este diretamente relacionado com o tamanho da cadeia carbonada do polímero (Braun et al., 2005).

Este método foi conhecido pela primeira vez em 1930, por Herman Staudiger (Oberlerchner et al., 2015), que relacionou a massa molar com o aumento da viscosidade. Este só pode ser aplicável a moléculas lineares ou pouco ramificadas, não permitindo a determinação correta da massa molar de moléculas muito ramificadas ou esféricas (Braun et al., 2005; Oberlerchner et al., 2015).

É um método simples de determinação da massa molar de soluções que contêm polímeros, através da determinação da viscosidade capilar usando por exemplo um viscosímetro Ubbelohde de tubo em U (Oberlerchner et al., 2015).

A viscosidade intrínseca das soluções depende do solvente, da temperatura, do tamanho da macromolécula e da forma, não sendo possível relacionar diretamente a massa molar com as medidas de viscosidade. É necessário realizar-se o cálculo da massa molar a partir da viscosidade intrínseca ($[\eta]$), aplicando-se a equação de Mark-Houwink (equação (2.7)), determinando-se previamente as constantes específicas dos polímeros solvente e temperatura K e α (Braun et al., 2005; Dohmen, Pereira, Timmer, Benes, & Keurentjes, 2008).

$$[\eta] = K \times M^\alpha \quad (2.7)$$

Onde, $[\eta]$ é a viscosidade intrínseca ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$), M é a massa molar ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$), K e α constantes do sistema polimérico solvente e a uma dada temperatura (Braun et al., 2005; Dohmen et al., 2008).

O valor da viscosidade intrínseca das soluções corresponde à contribuição da viscosidade do soluto na solução, este pode determinar-se através da aplicação da equação (2.8).

$$[\eta] = \frac{(2\eta_{sp} - 2\ln\eta_{rel})^{1/2}}{c} \quad (2.8)$$

Onde c é a concentração do soluto em $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$, η_{sp} é a viscosidade específica (adimensional), e η_{rel} é a viscosidade relativa (adimensional) (Dohmen et al., 2008).

A viscosidade relativa é determinada através da razão entre a viscosidade da solução e a viscosidade do solvente puro, estando relacionada com o tempo de fluxo da solução (t/s) e densidade da mesma ($\rho/(\text{kg} \cdot \text{m}^{-3})$) e com o tempo de fluxo do solvente puro (t_0/s) e densidade do mesmo ($\rho_0/(\text{kg} \cdot \text{m}^{-3})$), aplicando-se a equação (2.9) (Dohmen et al., 2008).

$$\eta_{rel} = \frac{\rho}{\rho_0} \times \frac{t}{t_0} \quad (2.9)$$

A viscosidade específica determina-se através do valor obtido na viscosidade relativa subtraindo-lhe um, como se pode verificar através da equação (2.10) (Dohmen et al., 2008; Sperling L.H., 2005).

$$\eta_{sp} = \eta_{rel} - 1 \quad (2.10)$$

A viscosidade intrínseca é obtida a partir do valor da viscosidade específica e da concentração de soluto, quando esta tende para zero. Como demonstra a equação (2.11) (Dohmen et al., 2008).

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \left(\frac{\eta_{sp}}{c} \right) \quad (2.11)$$

Cromatografia de permeação em gel (GPC):

Os polímeros são constituídos por macromoléculas com diferentes massa molares (Braun et al., 2005). A cromatografia de permeação em gel (GPC), tem em conta o princípio de exclusão de tamanho ou volumes hidrodinâmicos (Sperling L.H., 2005). Na cromatografia de permeação em gel os diferentes volumes (hidrodinâmicos) dos polímeros associados à massa molar tem uma elevada relevância na separação das moléculas (Braun et al., 2005). O princípio de funcionamento é típico de uma cromatografia comum, a coluna contém um solvente e material polimérico semissólido poroso (Sperling L.H., 2005) e enquanto a fase móvel passa pelas partículas porosas ocorre a separação das moléculas de menor dimensão das de maior dimensão (Sperling L.H., 2005).

A cromatografia de permeação em gel não é um método absoluto, sendo necessária a realização de uma calibração, usando-se para tal amostras de massas molares bem conhecidas. A calibração das colunas do GPC é realizada numa coluna que correlaciona o tempo de eluição (ou volume) com o logaritmo da massa molar de polímeros, partindo-se da curva de calibração obtida, a massa molar pode ser determinada a partir do tempo de eluição (Braun et al., 2005). A curva de calibração para se adequar melhor às medidas realizadas deve ser realizada utilizando-se amostras monodispersas do mesmo polímero e à mesma temperatura da realização da cromatografia de permeação em gel. Não existindo a possibilidade da utilização do mesmo polímero monodisperso pode-se utilizar outros polímeros tais como poliestireno, óxido de propileno, polietilenoglicol e ácido de poliacrílico, devido à sua ampla gama de massas molares (Kumar & Gupta, 2003).

2.1.3. Aplicação dos métodos

Na realização da determinação da massa molar dos PEGs usou-se três métodos distintos: a cromatografia de permeação em gel, a viscosidade intrínseca e a espectrometria de massa aplicando-se a ionização por electrospray.

Os fluidos utilizados para a realização da determinação da massa molar foram, PEG 200, PEG 400, PEG 600, trietilenoglicol, tetraetilenoglicol, hexaetilenoglicol e o etanol, estes foram previamente secos com peneiros moleculares de 4 Å (ativados na estufa a 423 K).

Na tabela seguinte encontram-se indicadas as marcas dos fluidos utilizados, bem como a sua massa molar e pureza.

Tabela 2.1 - Caracterização dos fluidos utilizados neste trabalho.

Fluido	Marca	Massa Molar/(g.mol ⁻¹) ^a	Pureza/fração massica ^b
PEG200	<i>Alfa Aesar</i>	190-210	-
PEG 400	<i>Alfa Aesar</i>	380-420	-
PEG 600	<i>Alfa Aesar</i>	570-630	-
Trietilenoglicol	<i>Alfa Aesar</i>	150.17	0.990
Tetraetilenoglicol	<i>Alfa Aesar</i>	194.23	0.990
Hexaetilenoglicol	<i>Aldrich</i>	282.33	0.970
Etanol	<i>Merck</i>	46.07	0.995

^a) Massa Molar referida pelo fornecedor.

^b) Pureza em fração mássica referida pelo fornecedor.

A quantidade de água presente nos fluidos em estudo foi determinada por um método coulométrico do Karl Fisher, o procedimento aplicado na realização do método coulométrico do Karl Fisher encontra-se explicado em anexo. Os valores da quantidade de água dos fluidos utilizadas na determinação da massa molar por cromatografia de permeação em gel e por espectrometria de massa encontram-se indicados na tabela 2.2.

Caracterização de poli (etileno glicóis) - PEGs

Tabela 2.2 - Quantidade de água H₂O/(mg.kg⁻¹), existem nos fluidos utilizados na realização da cromatografia de permeação em gel e da espectrometria de massa.

Fluido	H ₂ O/(mg.kg ⁻¹)	H ₂ O/(mg.kg ⁻¹)
	Cromatografia de permeação em gel	Espectrometria de massa
Trietilenoglicol	452.3	_____
Tetraetilenoglicol	172.5	_____
Hexaetilenoglicol	2456.3	_____
PEG 200	337.6	395.1
PEG 400	155.3	100.8
PEG 600	217.4	991.8

2.1.3.1. Cromatografia de permeação em gel (GPC)

Na realização das análises no cromatógrafo de permeação em gel foram utilizados o trietilenoglicol, tetraetilenoglicol, hexaetilenoglicol, PEG 200, PEG 400 e o PEG 600, sendo que os três primeiros foram utilizados como padrões.

As análises GPC/SEC foram realizadas num cromatógrafo HPLC Waters, com uma bomba Waters 515 e um detetor de índice de refração diferencial Water 2414. As experiências foram realizadas através de duas colunas PolyPore e duas colunas OligoPore protegidas por uma coluna de guarda PolyPore (Polymer Labs) para o PEG 600 e duas colunas OligoPore protegidas por uma coluna de guarda PolyPore (Polymer Labs) para o PEG 200 e para o PEG 400, estabilizadas no interior da estufa a 303 K. A aquisição e o processamento dos dados foram realizados pelo software Empower. O THF (tetrahidrofurano) foi utilizado como eluente, com fluxo de 1 mL.min⁻¹ e o solvente foi filtrado através de membranas PTFE de 0.45 µm (Merck Milipore) e desgaseificadas. As soluções foram preparadas e filtradas através de filtros de 0.20 µm PTFE Durapore (Merck Milipore).

2.1.3.2. Viscosidade intrínseca

A determinação da massa molar foi realizada através da aplicação da viscosidade intrínseca sendo utilizado o método da diluição infinita. Os fluidos utilizados para a aplicação deste método foram o tetraetilenoglicol, hexaetilenoglicol, PEG 200, PEG 400, PEG 600 e o etanol.

Para a realização deste método, primeiramente prepara-se a solução com 3% (m/m) de um dos glicóis ou dos polímeros, utilizando-se como solvente etanol, encontra-se em anexo na tabela 1 a massa do soluto, do solvente e quantidade de água presente nas mesmas. Seguidamente coloca-se a solução no microcapilar Ubbelohde 537 10/l e coloca-se este no banho do viscosímetro capilar, deixando-se a termostatar aproximadamente 90 minutos, à temperatura pretendida para a realização dos ensaios (298 K e 308 K), repetindo-se cada um dos ensaios 5 vezes.

Na aplicação deste método é também necessária a determinação da densidade das soluções preparadas e do solvente à pressão atmosférica, utilizando-se o densímetro Anton Paar DMA 5000 de tubo em U. Coloca-se o fluido no densímetro, deixa-se estabilizar a temperatura durante aproximadamente 60 minutos, à temperatura pretendida para a realização dos ensaios (293 K e 313 K).

Na realização dos cálculos para a determinação dos valores da densidade aplica-se um polinómio de segundo grau, determinando-se apenas o valor da densidade à pressão atmosférica (ρ_0), equação (2.12).

$$\rho_0 = \sum_{i=0}^2 b_i T^i \quad (2.12)$$

O densímetro DMA 5000 de Anton Paar, utilizado na determinação das densidades à pressão atmosférica encontra-se descrito no capítulo 3 e o equipamento utilizado na determinação das viscosidades à pressão atmosférica encontra-se descrito no capítulo 4.

2.1.3.3. Espetrometria de massa aplicando ionização por eletrospray (ESI)

Os espectros de massa do PEG 200, PEG 400 e PEG 600 foram realizados através de espectrometria de massa LCQ Fleet (Thermo Scientific, EUA) com uma fonte de ionização de electrospray (ESI).

Os espectros de massa foram realizados num espectrómetro de injeção por eletrospray, o capilar de injeção do fluido encontra-se a 548 K. A aquisição dos espectros de massa foi realizada pelo software Xcalibur da Thermo Tune Plus, os espectros de massa foram adquiridos no intervalo de tempo 100-1000 Da. O acetonitrilo OPTMA LC/MS GRADE (Fisher Chemical) apresenta uma pureza de 99.99% e foi utilizado como solvente, os fluidos foram dissolvidos em acetonitrilo e injetados no espectrómetro de massa utilizando-se uma seringa milimétrica.

2.1.4. Resultados e tratamento de resultados

2.1.4.1. Cromatografia de permeação em gel (GPC)

A partir dos valores obtidos na realização das análises realizadas por cromatografia de permeação em gel, foi possível representar os perfis cromatográficos, estes encontram-se nas figuras 2.1 a 2.3. Estes apresentam o tempo de eluição de cada um dos fluidos analisados e permite verificar para cada fluido em que tempo de retenção se verifica maior intensidade.

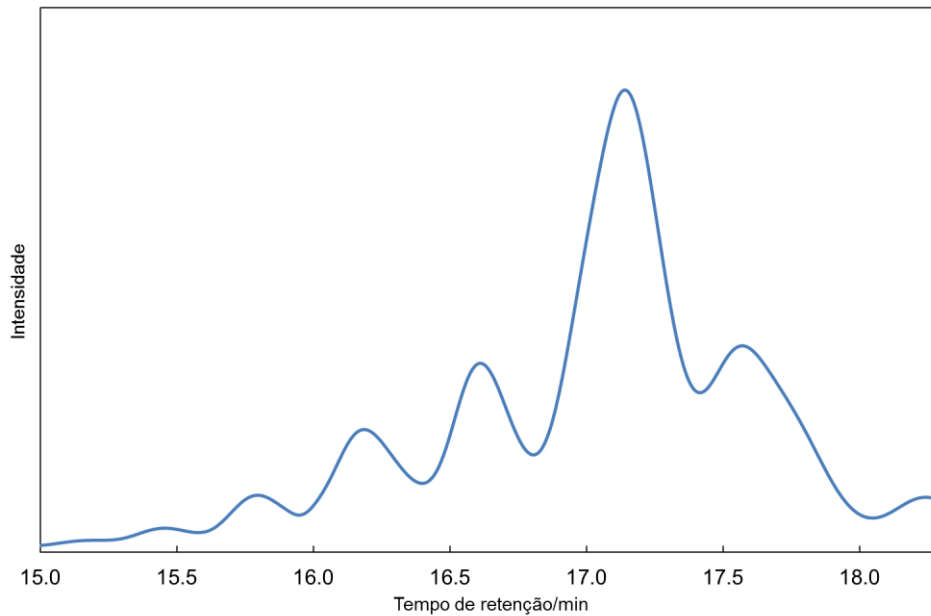


Figura 2.1 - Representação gráfica do tempo de eluição do PEG 200.

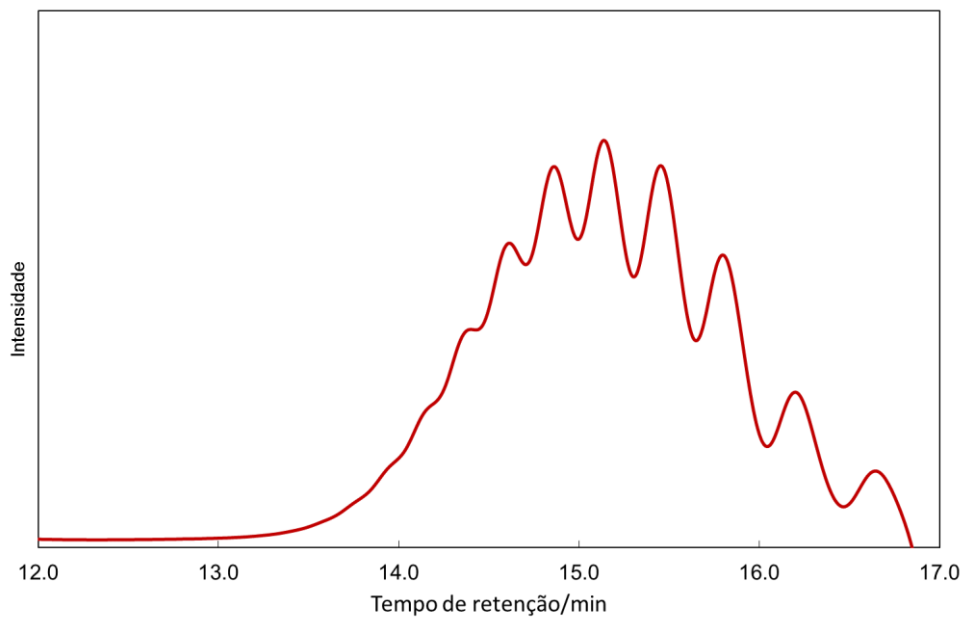


Figura 2.2 - Representação gráfica do tempo de eluição do PEG 400.

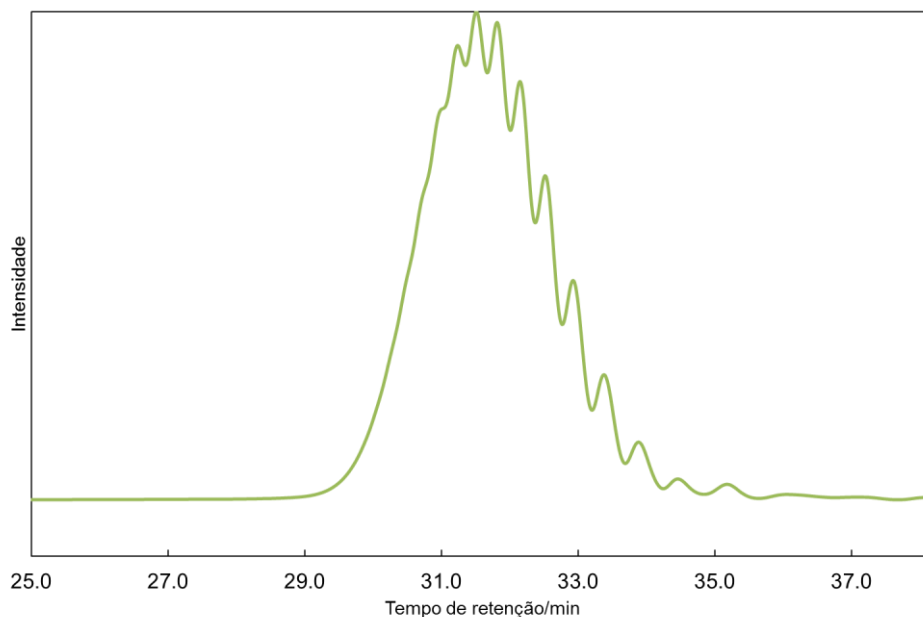


Figura 2.3 - Representação gráfica do tempo de eluição do PEG 600.

A calibração foi realizada utilizando como calibrantes o trietilenoglicol, tetraetilenoglicol e hexaetilenoglicol. Optou-se por utilizar os glicóis como padrões uma vez que, o PEG 200, PEG 400 e PEG 600 tem uma massa molar relativamente pequena e sendo os glicóis compostos por unidades de repetição etano tal como os polietilenoglicóis, e visto que possuem a massa molar mais bem definida optou-se por utilizar estes pois iriam levar à obtenção de uma reta de calibração mais adequada.

Analisando-se os gráficos das figuras 2.1, 2.2 e 2.3 e tendo-se em conta os tempos de eluição dos padrões utilizados foi possível determinar-se a massa molar numérica média (M_n), a massa molar ponderal média (M_w) e o índice de heterogeneidade do PEG 600. Foi também possível a determinação da massa molar ponderal média (M_w) do PEG 200 e PEG 400.

A massa molar numérica média do PEG 600 obtida foi de $595.00 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, a massa molar ponderal média obtida foi de $632.00 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ e o índice de heterogeneidade obtido é de 1.06. O índice de heterogeneidade encontra-se muito próximo de um, isto permite verificar que o polietilenoglicol 600 é constituído por cadeias carbonadas de tamanhos muito próximos. A massa molar ponderal média do PEG 200 é de $193.00 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ e do PEG 400 é de $405.00 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

2.1.4.2. Viscosidade intrínseca

A tabela 2.3 apresenta os valores médios de temperatura T/K , tempo t/s e viscosidade $\eta/(mPa.s)$ dos ensaios realizados as soluções e ao solvente. Estes valores foram obtidos após a estabilização da temperatura.

Tabela 2.3 - Valores médios da temperatura T/K , tempo t/s e viscosidade $\eta/(mPa.s)$ dos ensaios realizados nas soluções a diluição infinita e ao solvente.

Soluções	T/K	t/s	$\eta/(mPa.s)$
PEG200 +Etanol	298.32	140.49	1.157
	308.25	118.10	0.962
PEG 400 + Etanol	298.31	141.94	1.167
	308.24	119.43	0.973
PEG 600 + Etanol	298.25	143.04	1.177
	308.26	120.18	0.978
Tetraetilenoglicol + Etanol	298.24	139.52	1.148
	308.24	117.318	0.955
Hexaetilenoglicol + Etanol	298.26	140.74	1.158
	308.31	118.12	0.962
Etanol	298.32	133.28	1.086
	308.25	112.33	0.905

Os valores das temperaturas da realização das medidas das densidades e das densidades obtidas em cada uma das soluções preparadas e no solvente encontram-se indicadas na tabela 2.4.

Capítulo 2 - Caracterização dos Polímeros

Tabela 2.4 - Valores médios da temperatura T/K e densidade $\rho/(kg.m^{-3})$ dos ensaios realizados nas soluções a diluição infinita e ao solvente.

Soluções	T/K	$\rho/(kg.m^{-3})$	Soluções	T/K	$\rho/(kg.m^{-3})$
	293.150	797.626		293.151	797.032
PEG200 + Etanol	298.151	793.349	Tetraetilenoglicol + Etanol	298.151	792.758
	303.152	789.048		303.152	788.457
	308.151	784.717		308.151	784.123
	313.151	780.346		313.151	779.753
	293.149	794.417		293.149	797.347
PEG 400 + Etanol	298.151	793.136	Hexaetilenoglicol + Etanol	298.150	793.07
	303.153	788.832		303.151	788.768
	308.152	784.495		308.149	784.436
	313.150	780.125		313.151	780.063
	293.149	796.987		293.150	789.473
PEG 600 + Etanol	298.152	792.706	Etanol	298.151	785.195
	303.151	788.402		303.150	780.889
	308.151	784.067		308.153	776.549
	313.151	779.693		313.151	772.171

O método das viscosidades intrínsecas é um método que requer a determinação das densidades das soluções a diluição infinita e do solvente, sendo necessária a determinação dos parâmetros do polinómio de segundo grau aplicado na determinação das densidades à pressão atmosférica (equação (2.12)). Na tabela 2.5 encontram-se os parâmetros do polinómio para cada uma das soluções a diluição infinita e para o solvente.

Caracterização de poli (etileno glicóis) - PEGs

Tabela 2.5 - Parâmetros do polinómio de segundo grau, aplicado na determinação das densidades à pressão atmosférica para as soluções a diluição infinita e solvente.

Soluções	Parâmetros		Soluções	Parâmetros	
PEG200 +Etanol	$b_0/(kg.m^{-3})$	992.789	Tetraetilenoglicol + Etanol	$b_0/(kg.m^{-3})$	990.805
	$b_1/(kg.m^{-3}.K^{-1})$	-0.4803		$b_1/(kg.m^{-3}.K^{-1})$	-0.4711
	$b_2/(kg.m^{-3}.K^{-2})$	-0.00063		$b_2/(kg.m^{-3}.K^{-2})$	-0.00064
PEG 400 + Etanol	$b_0/(kg.m^{-3})$	-618.309	Hexaetilenoglicol + Etanol	$b_0/(kg.m^{-3})$	992.560
	$b_1/(kg.m^{-3}.K^{-1})$	10.0296		$b_1/(kg.m^{-3}.K^{-1})$	-0.4805
	$b_2/(kg.m^{-3}.K^{-2})$	-0.01777		$b_2/(kg.m^{-3}.K^{-2})$	-0.00063
PEG 600 + Etanol	$b_0/(kg.m^{-3})$	992.376	Etanol	$b_0/(kg.m^{-3})$	981.202
	$b_1/(kg.m^{-3}.K^{-1})$	-0.4812		$b_1/(kg.m^{-3}.K^{-1})$	-0.4566
	$b_2/(kg.m^{-3}.K^{-2})$	-0.00063		$b_2/(kg.m^{-3}.K^{-2})$	-0.00067

A partir dos parâmetros obtidos determinou-se a densidade de cada uma das soluções e do solvente, para as temperaturas em estudo (298 K e 308 K), aplicando-se a equação (2.13), os valores obtidos encontram-se indicados na tabela 2.6.

Tabela 2.6 – Temperatura T/K e densidade das soluções a diluição infinita e solvente $\rho/(kg.m^{-3})$ à pressão atmosférica.

Soluções	T/K	$\rho/(kg.m^{-3})$	Soluções	T/K	$\rho/(kg.m^{-3})$
PEG200 +Etanol	298.15	793.20	Tetraetilenoglicol + Etanol	298.15	792.76
	308.25	784.63		308.15	784.12
PEG 400 + Etanol	298.15	792.37	Hexaetilenoglicol + Etanol	298.15	793.07
	308.15	784.92		308.15	784.43
PEG 600 + Etanol	298.15	792.71	Etanol	298.15	785.20
	308.15	784.07		308.15	776.55

Na aplicação do método da determinação da massa molar através da viscosidade intrínseca começou-se por realizar uma calibração para se determinar as constantes K e α , constantes do sistema polimérico solvente e temperatura, da equação de Mark-Houwink. Usou-se para tal, o tetraetilenoglicol o hexaetilenoglicol e o PEG 600 como padrões, os dois primeiros foram utilizados devido à sua massa molar bem definida e o PEG 600 porque não existem glicóis puros com massa molar superior à dos PEGs em estudo. Foi possível a utilização do PEG 600 como padrão uma vez que já se tinha determinado a massa molar deste, por cromatografia de permeação em gel ($632.00 \text{ g.mol}^{-1}$), evitando-se deste modo a realização de extrapolações na realização da determinação das constantes do sistema polimérico solvente e temperatura.

Para a realização deste ajuste foi necessário a obtenção previa dos valores da viscosidade relativa (equação (2.9)) e a viscosidade específica (equação (2.10)). Posteriormente determinou-se os valores da viscosidade intrínseca das soluções aplicando a equação (2.8). Os valores obtidos encontram-se indicados na tabela 2.7.

Tabela 2.7 - Valores da concentração de soluto $c/(\text{g.cm}^{-3})$, viscosidade relativa η_{rel} , viscosidade específica η_{sp} e viscosidade intrínseca das soluções que contem os padrões $[\eta]/(\text{cm}^3/\text{g}^{-1})$, às temperaturas de 298.15 K e 308.15 K.

Soluções	T/K	$c/(\text{g.cm}^{-3})$	η_{rel}	η_{sp}	$[\eta]/(\text{cm}^3/\text{g}^{-1})$
PEG 600	298.15	0.02406	1.082	0.082	3.330
+ Etanol	308.15	0.02380	1.080	0.080	3.291
Tetraetilenoglicol	298.15	0.02342	1.056	0.056	2.329
+ Etanol	308.15	0.02316	1.054	0.054	2.302
Hexaetilenoglicol	298.15	0.02443	1.065	0.065	2.624
+ Etanol	308.15	0.02416	1.063	0.063	2.562

Os parâmetros de K e α da equação de Mark-Houwink para as temperaturas em estudo encontram-se indicados na tabela 2.8.

Tabela 2.8 - Parâmetros K e α da equação de Mark-Houwink determinados para a temperatura de 298.15 K e 308.15 K.

T/K	K	α
298.15	0.48	0.30
308.15	0.46	0.31

Caracterização de poli (etileno glicóis) - PEGs

Sabendo-se os parâmetros da equação de Mark-Houwink, é possível a determinação da massa molar dos PEG 200 e PEG 400, previamente partir da viscosidade intrínseca $[\eta]$ de cada um (equação (2.8)). A concentração de soluto, a viscosidade relativa, e a viscosidade intrínseca foram determinadas aplicando-se a equação (2.9) e (2.10), respetivamente, os valores obtidos encontram-se indicados na tabela 2.9.

Tabela 2.9 - Valores da concentração de soluto $c/(g.cm^{-3})$, viscosidade relativa η_{rel} , viscosidade específica η_{sp} e viscosidade intrínseca das soluções que contem o PEG 200 e PEG 400 $[\eta]/(cm^3/g^{-1})$, às temperaturas de 298.15 K e 308.15 K.

Fluido	T/K	$c/(g.cm^{-3})$	η_{rel}	η_{sp}	$[\eta]/(cm^3/g^{-1})$
PEG200	298.15	0.02496	1.065	0.065	2.551
	308.15	0.02469	1.062	0.062	2.475
PEG 400	298.15	0.02444	1.075	0.075	2.988
	308.15	0.02421	1.075	0.075	3.010

As massas molares médias obtidas para o PEG 200 e PEG 400, pela aplicação da equação (2.7) para cada uma das temperaturas em estudo encontra-se na tabela 2.10.

Tabela 2.10 - Valores da massa molar dos PEG 200 e PEG 400 $M_w/(g.mol^{-1})$ às temperaturas de 298.15 K e 308.15 K.

Fluidos	T/K	$M_w/(g.mol^{-1})$
PEG200	298.15	260.41
	308.15	249.08
PEG 400	298.15	440.02
	308.15	473.00

2.1.4.3. Espectrometria de massa aplicando ionização por eletrospray (ESI)

Nas figuras 2.4, 2.5 e 2.6 encontram-se representados os espectros de massa obtidos para o PEG 200, PEG 400 e PEG 600, respetivamente, aplicando-se ionização por electro spray, estes espectros foram obtidos utilizando-se acetonitrilo como solvente.

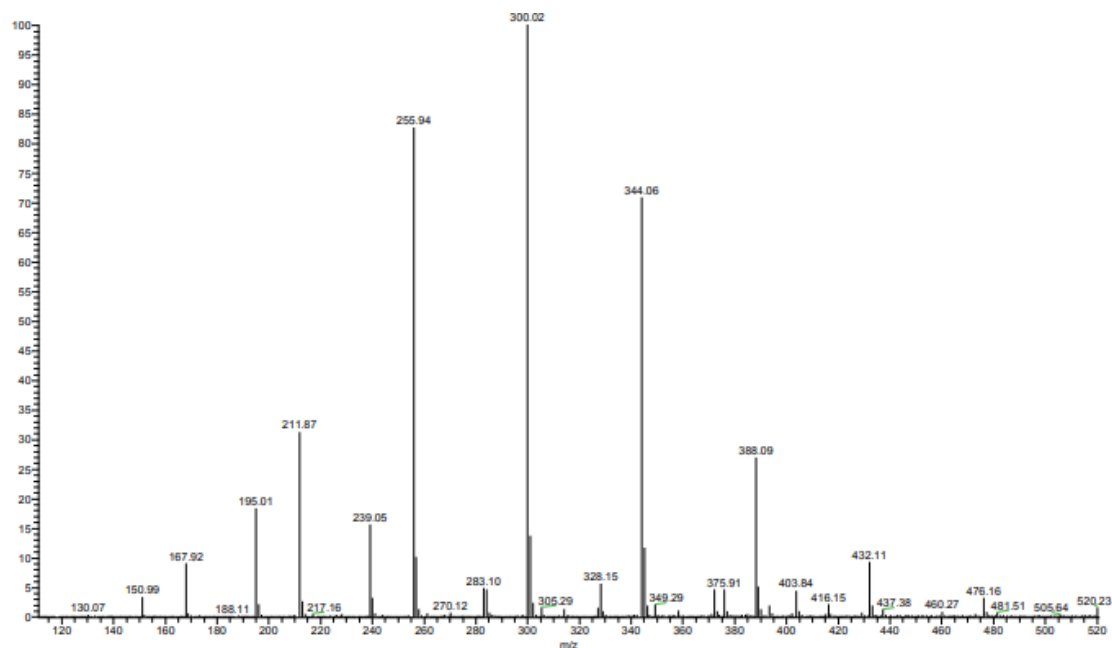


Figura 2.4 - Espectro de massa do PEG 200 dissolvido em acetonitrilo, realizado por espectrometria de electro spray.

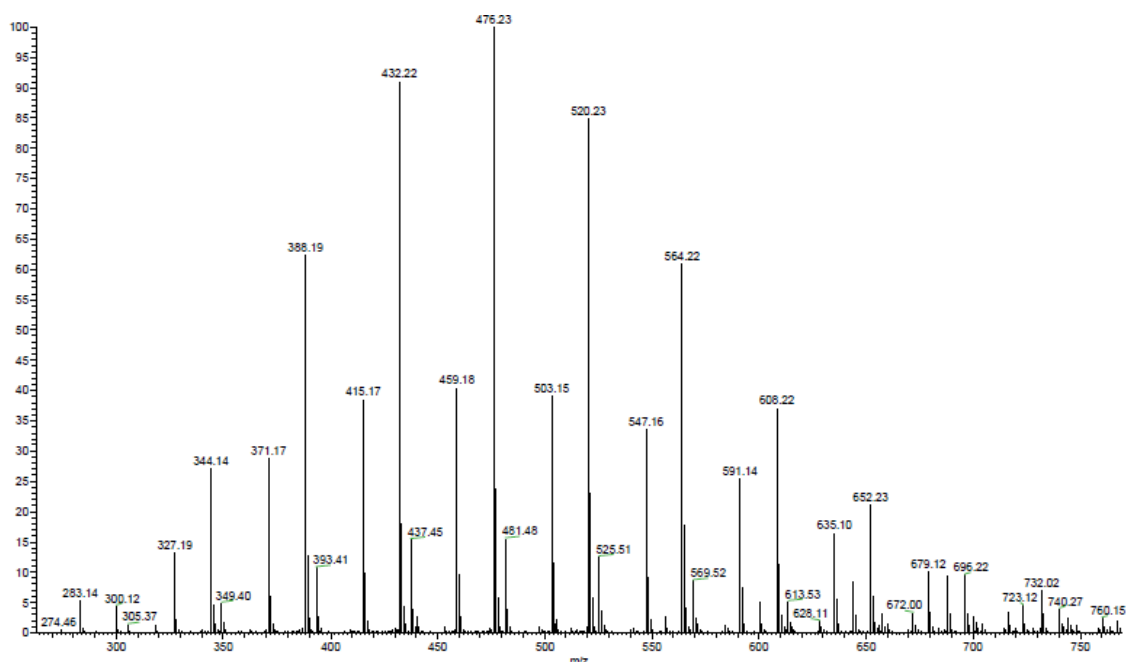


Figura 2.5 - Espectro de massa do PEG 400 dissolvido em acetonitrilo, realizado por espectrometria de electro spray.

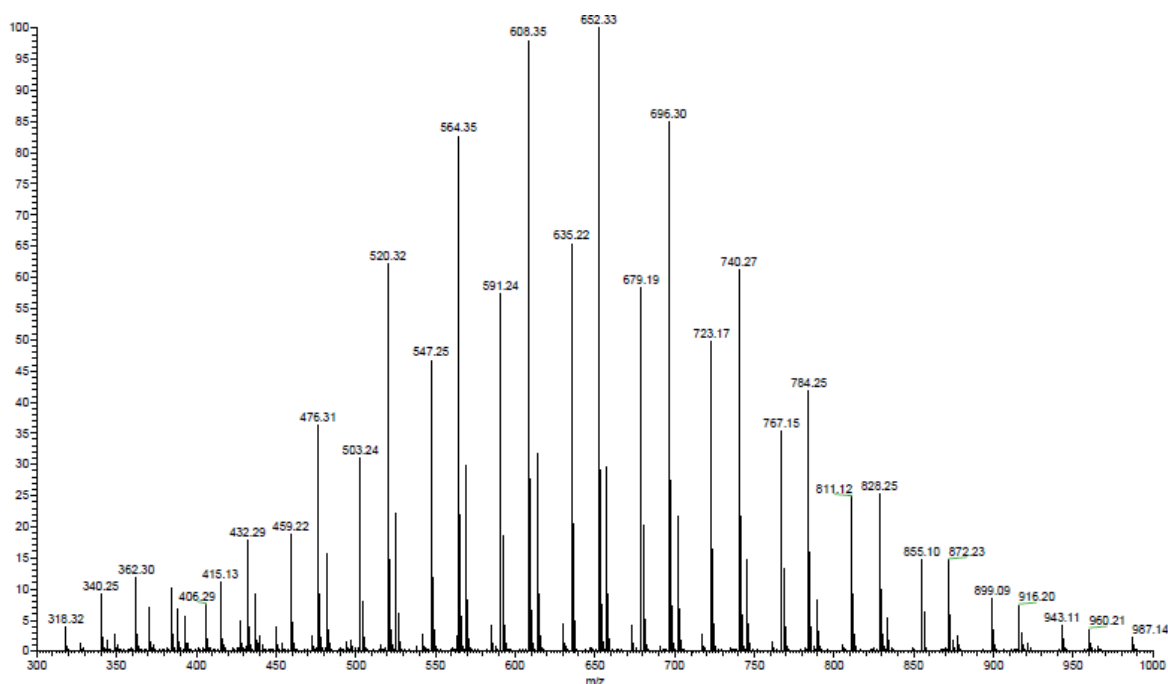


Figura 2.6 - Espectro de massa do PEG 600 dissolvido em acetonitrilo, realizado por espectrometria de electropray.

Analisando-se os espectros representados nas figuras 2.4 a 2.6, verificou-se a presença de vários envelopes nos espectros de massa obtidos, verificou-se também que para o PEG 200 o espectro apresentava dois envelopes de picos e para o PEG 400 e PEG 600 os espectros apresentavam três envelopes de picos, realizou-se a determinação da massa molar numérica média (M_n), da massa molar ponderal média (M_w) e o índice de heterogeneidade dos polímeros em estudo referentes a cada um dos envelopes de picos presentes nos espectros, aplicando-se as equações (2.1), (2.3) e (2.5), respetivamente. Os espectros apresentam três envelopes de picos distintos, correspondente ao próton (H^+), à água (H_2O) e ao sódio (Na^+). O espectro de massa do PEG 200 contém picos no envelope do próton e da água, no espectro de massa do PEG 400 e PEG 600 contém pico no envelope do próton, da água e do sódio. Os resultados obtidos para cada um dos polímeros em estudo encontra-se indicado na tabela 2.11.

Tabela 2.11 - Massa molar numérica média M_n /(g.mol⁻¹), massa molar ponderal média M_w /(g.mol⁻¹) e índice de heterogeneidade M_n/M_w , obtidos por espectrometria de massa, dos PEG 200, PEG 400 e PEG 600.

Envelope de picos		PEG 200	PEG 400	PEG 600
	M_n /(g.mol ⁻¹)	265.52	456.17	607.97
Água	M_w /(g.mol ⁻¹)	278.35	472.14	626.85
	M_n/M_w	1.05	1.04	1.03
	M_n /(g.mol ⁻¹)	217.68	466.40	628.19
Protão (H ⁺)	M_w /(g.mol ⁻¹)	227.08	487.31	648.85
	M_n/M_w	1.04	1.04	1.03
	M_n /(g.mol ⁻¹)	_____	438.87	570.51
Sódio (Na ⁺)	M_w /(g.mol ⁻¹)	_____	451.65	589.73
	M_n/M_w	_____	1.03	1.03

O índice de heterogeneidade do PEG 200, PEG 400 e PEG 600 encontram-se muito próximo de um, isto permite verificar que estes são constituídos por cadeias carbonadas de tamanhos muito próximos, sendo de 1.05, 1.04 e 1.03 para o PEG 200, PEG 400 e PEG 600, respetivamente, envelope de picos da água, de 1.04 para o PEG 200 e PEG 400 e de 1.03 para o PEG 600 no envelope de picos do protão, e de 1.03 para o PEG 400 e PEG 600, no envelope de picos do sódio.

2.1.5. Comparação dos Resultados

Realizou-se a determinação da massa molar numérica média, e da massa molar ponderal média para o PEG 600 e da massa molar ponderal média, para o PEG 200 e PEG 400, por cromatografia de permeação em gel. Determinou-se também a massa molar ponderal média aplicando-se o método das viscosidades intrínsecas e determinou-se a massa molar numérica média e a massa molar ponderal média por espectrometria de massa. A tabela 2.12 indica os valores de massa molar numérica média e a massa molar ponderal média obtida para cada um dos PEGs em estudo através da aplicação de cada um dos métodos.

Caracterização de poli (etileno glicóis) - PEGs

Tabela 2.12 – Massa molar numérica média, M_n (g.mol⁻¹) e massa molar ponderal média, M_w (g.mol⁻¹) obtida por cada um dos métodos de determinação da massa molar aplicados aos três PEGs em estudo.

Método de obtenção da massa molar		PEG 200	PEG 400	PEG 600
Cromatografia de permeação em gel	M_n (g.mol ⁻¹)	_____	_____	595.00
	M_w (g.mol ⁻¹)	193.00	405.00	632.00
Viscosidade intrínseca	M_w (g.mol ⁻¹) a 298.15 K	260.41	440.02	_____
	M_w (g.mol ⁻¹) a 308.15 K	249.08	473.00	_____
Espectrometria de massa envelope de água	M_n (g.mol ⁻¹)	265.52	456.17	607.97
	M_w (g.mol ⁻¹)	278.35	472.14	626.85
Espectrometria de massa envelope de protão	M_n (g.mol ⁻¹)	217.68	466.40	628.19
	M_w (g.mol ⁻¹)	227.08	487.31	648.85
Espectrometria de massa envelope de sódio	M_n (g.mol ⁻¹)	_____	438.87	570.51
	M_w (g.mol ⁻¹)	_____	451.65	589.73

A massa molar numérica média, a massa molar ponderal média e o índice de heterogeneidade do PEG 600 obtida por cromatografia de permeação em gel foi de 595.00 g.mol⁻¹, 632.00 g.mol⁻¹ e 1.06, respetivamente. Na espectrometria de massa, a massa molar numérica média varia entre 628.19 g.mol⁻¹ e 570.51 g.mol⁻¹, a massa ponderal média 648.85 g.mol⁻¹ e 589.73 g.mol⁻¹ e o índice de heterogeneidade é de 1.03 nos vários envelopes de picos. Verifica-se que os valores obtidos por cromatografia de permeação e gel e por espectrometria de massa são concordantes, sendo os valores obtidos por cromatografia de permeação em gel mais próximos dos valores do envelope correspondente à água na espectrometria de massa.

O valor da massa molar ponderal média do PEG 200 obtida por cromatografia de permeação em gel é ligeiramente inferior aos valores obtidos pelo método da viscosidade intrínseca e por espectrometria de massa, sendo o que mais se aproxima deste o valor obtido por espectrometria de massa para o protão. A massa molar ponderal média deste obtida pela aplicação do método da viscosidade intrínseca foi de 260.41 g.mol⁻¹ a 298.15 K e de 249.08 g.mol⁻¹ a 308.15 K, os valores de massa molar ponderal média obtida por espectrometria de massa foram de 278.35 g.mol⁻¹ e 227.08 g.mol⁻¹. Pode-se verificar pela comparação destes valores que os resultados obtidos por

espetrometria de massa encontram-se próximos dos resultados obtidos pela aplicação do método das viscosidades intrínsecas, no entanto os valores do espectro de massa do envelope de picos correspondente à água são mais próximos dos valores obtidos pelo método da viscosidade intrínseca a 298.15 K. Os valores obtidos no espectro de massa no envelope de picos correspondente ao protão são mais próximos dos valores obtidos pelo método da viscosidade intrínseca a 308.15 K.

Para o PEG 400 verificou-se que o valor da massa molar ponderal média obtida por cromatografia de permeação em gel é ligeiramente inferior aos valores obtidos pelo método da viscosidade intrínseca e por espetrometria de massa. A massa molar ponderal média obtida pela aplicação do método das viscosidades intrínsecas foi de 440,02 g.mol⁻¹ a 298.15 K e de 473.00 g.mol⁻¹ a 308.15 K, a massa molar ponderal média deste obtida por espetrometria de massa para os envelopes de picos correspondente à água, ao protão e o sódio, foram de 472.14 g.mol⁻¹, 487.31 g.mol⁻¹ e 451.65 g.mol⁻¹, respetivamente. Este valor encontra-se próximos dos valores obtidos pela aplicação do método da viscosidade intrínseca, encontrando-se ligeiramente mais próximo do valor obtido a 298.15 K.

2.2 Tensão superficial

O efeito da tensão superficial verifica-se quando se observa os seguintes fenómenos, pequenas gotas de líquido com forma quase esféricas mesmo sob a influência da gravidade, gotas de grandes dimensões são distorcidas não apresentando um aspeto esférico devido à gravidade, isto é, existe uma força que atua sobre as partículas que se torna mais pronunciada à medida que estas se tornam menores, à medida que as partículas têm menores dimensões a sua área superficial aumenta (Tropea & Yarin, 2007). Sabe-se também que a área superficial de uma esfera que contem raio R é proporcional à sua área, a R^2 e que o seu volume é proporcional a R^3 , portanto, a relação entre a área da superfície e o volume é proporcional a $1/R$, o que aumenta fortemente à medida que o raio diminui, deste modo pode dizer-se que a força que atua sobre partículas pequenas é associada às suas interfaces (Tropea & Yarin, 2007).

Estudos indicam que, a força que atua na superfície da molécula é diferente da que atua no seu interior, deste modo a energia que a molécula tem à superfície deve diferir daquela que tem no interior. Gibbs desenvolveu um modelo que define a energia superficial como a diferença entre a energia real de um sistema e a soma das energias dos seus componentes (Tropea & Yarin, 2007). A tensão superficial é a energia à superfície de um líquido por uma unidade de área em contacto com vapor (com um gás) (Tropea & Yarin, 2007).

As interfaces fluidas podem ser líquido-líquido ou gás-líquido, apresentando um papel importante em várias áreas da física e da química (Korenko, 2010). Para as interfaces gás-líquido verifica-se que quando a temperatura aumenta a tensão superficial do líquido diminui (Tropea & Yarin, 2007).

A tensão superficial de um líquido pode ser determinada através de vários métodos distintos, métodos de medição direta usando uma microbalança, métodos de medição da pressão capilar, métodos baseados na análise entre as forças capilares e de gravidade, métodos baseados na análise de distorção de gota devido à força de gravidade e métodos baseados na distorção forçada da gota (Korenko, 2010).

Dentro dos métodos de medição direta usando uma microbalança, existe o método de Wilhelmy Place e o de Du Nouya Ring. Nos métodos de medição da pressão capilar, existem o método da pressão máxima da bolha e da gota crescente. Os métodos baseados na análise entre as forças capilares e de gravidade são constituídos pelo método ascensão no capilar e método do volume da gota. Nos métodos baseados na análise de distorção de gota devido à força de gravidade existe o método da gota suspensa e da gota séssil. Os métodos baseados na distorção forçada da gota são o

método da gota giratória e da micropipeta (Korenko, 2010). No presente trabalho a determinação da tensão superficial foi realizada pela aplicação do método da gota suspensa.

O método da gota suspensa é um método que avalia a tensão superficial do fluido, através da análise da sua forma da gota. Este tem como principais vantagens, necessidade de uma pequena quantidade de fluido, fácil manuseamento, permite o estudo da tensão superficial em diferentes condições de temperatura ou pressão, não dependem de parâmetros de ajuste e permite a determinação da tensão superficial de diferentes compostos, como líquidos orgânicos, solventes puros, e soluções concentradas (Hoorfar, Kurz, & Neumann, 2005; Hoorfar & W. Neumann, 2006).

O equilíbrio entre a tensão superficial e as forças externas, como a gravidade pode traduzir-se pela equação de Laplace (equação (2.13)), esta equação indica o equilíbrio mecânico para dois fluidos homogêneos separados por uma interface. Relaciona a diferença de pressão através de uma interface curva, a tensão superficial e a curvatura da interface (Hoorfar et al., 2005; Hoorfar & W. Neumann, 2006).

$$\gamma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) = \Delta P \quad (2.13)$$

Onde, γ é a tensão na interface, R_1 e R_2 são os raios principais da curvatura e ΔP é a diferença de pressões na interface. Se não existirem forças externas para além da gravidade a serem exercidas na gota a variação da pressão é descrita pela equação (2.14) (Hoorfar & W. Neumann, 2006).

$$\Delta P = \Delta P_0 + (\Delta \rho)gz \quad (2.14)$$

Onde, ΔP_0 é a diferença de pressão num plano de referência, $\Delta \rho$ é a diferença de densidade num plano de referência, g é a força gravítica e z é a coordenada vertical da queda da gota medida a partir do ponto de referência. Deste modo é possível determinar o valor da tensão de interface a partir da forma da gota (Hoorfar & W. Neumann, 2006).

2.2.1. Descrição do equipamento

A tensão superficial dos fluidos em estudo, foi determinada através da utilização do método da gota pendente. As imagens da queda são obtidas por uma câmara com dispositivo de carga acoplado (CCD), esta encontra-se acoplada a um microscópio ótico e as imagens são gravadas num computador através um sistema de aquisição de imagens, para melhor visualização das gotas estas são iluminadas por trás usando-se uma lâmpada de tungstênio com intensidade variável e um difusor ótico (Morgado et al., 2016). A análise dos perfis de queda da gota é realizada através de um método de análise da gota assimétrica (ADSA), desenvolvido por Hoofar e Neumann (Hoofar & W. Neumann, 2006). O software de análise de imagem requer a aquisição de uma fotografia de uma grelha quadrada gravada em vidro (fornecida pela Graticules Ltd.), para calibrar o tamanho dos pixéis e corrigir eventuais distorções óticas, as gotas são formadas dentro de uma célula opticamente plana, que se encontra dentro de uma célula termostática de alumínio com janelas óticas, um suporte de aço inoxidável especialmente construído para ser utilizado neste equipamento (com 3 mm de diâmetro) é usado para suspender as gotas, para se obter perfis maiores e uma menor incerteza experimental. A célula termostática é mantida a uma temperatura constante usando-se um banho (LAUDA, edition 2000) circulante. A temperatura é medida o mais próximo possível da zona onde a gota se encontra suspensa, através da utilização de um termómetro de resistência de platina devidamente calibrado (Morgado et al., 2016).

2.2.2. Aplicação do método

O método de determinação da tensão superficial aplicado na presente dissertação foi anteriormente aplicado por Morgado et al. (Morgado et al., 2016).

Na determinação da tensão superficial do PEG 200, PEG 400 e PEG 600, pelo método da gota pendente, estes fluidos foram previamente secos com peneiros moleculares de 4 Å (ativados na estufa a 423 K). A quantidade de água dos fluidos em estudo encontra-se indicada na tabela 2.13, a quantidade de água presente nos fluidos foi determinada utilizando-se um Karl Fisher, a marca e pureza dos fluidos utilizados encontra-se indicada na tabela 2.1.

Tabela 2.13 - Quantidade de água H₂O/(mg.kg⁻¹) presente nos fluidos utilizados na determinação da tensão superficial.

Fluido	H ₂ O/(mg.kg ⁻¹)
PEG200	337.6
PEG 400	155.3
PEG 600	218.4

Primeiramente insere-se o fluido no equipamento de determinação da tensão superficial, após a inserção do fluido através de uma seringa deixa-se a temperatura estabilizar aproximadamente duas horas, para se garantir que esta se encontra estável. Seguidamente procede-se à formação da uma gota, deixa-se a gota estabilizar durante três minutos, e passado este tempo fotografa-se a mesma de um em um minuto, tirando-se cerca de dez fotos a cada uma das gotas, repete-se este procedimento três vezes para cada uma das temperaturas em estudo.

2.2.3. Resultados

Os valores de tensão superficial determinados a partir captações efetuadas a cada uma das gotas, quando estas se encontravam suspensas, e a temperatura correspondente encontram-se indicada nas tabelas 2.14 a 2.16.

Tabela 2.14 - Valores da tensão superficial σ /(mJ.m⁻²) do PEG 200 obtidos através da aplicação do método da gota suspensa e temperaturas correspondentes T/K.

T/K	σ /(mJ.m ⁻²)	T/K	σ /(mJ.m ⁻²)	T/K	σ /(mJ.m ⁻²)	T/K	σ /(mJ.m ⁻²)	T/K	σ /(mJ.m ⁻²)
304.18	37.11	311.26	36.88	321.20	36.13	329.04	36.00	339.74	35.37
	37.21		36.69		36.07		35.98		35.15
	37.10		36.74		36.02		36.02		35.20
	37.15		36.75		36.03		35.93		35.27
	37.09		36.84		36.00		36.08		35.31
	37.00		36.75		36.05		36.02		35.28
	37.06		36.80		36.14		36.07		35.31
	36.92		36.71		35.92		36.07		35.29
	36.85		36.67		36.00		35.92		35.10
	37.10		36.64		35.98		36.02		35.19
	37.00		36.89		35.95		36.05		35.17
	37.07		36.91		36.17		35.98		35.19
	37.27		36.83		36.01		35.84		35.30
	37.12		36.82		36.08		36.04		35.24
	37.15		36.87		36.16		35.90		35.21
	37.10		36.92		36.08		35.91		35.16
	37.07		36.94		36.11		35.93		35.17
	37.16		36.89		36.07		35.87		35.15
	37.16		36.86		36.07		36.11		35.29
	37.16		36.87		36.20		36.03		35.27
	37.18		36.97		36.29		35.65		35.29
	37.09		36.93		36.23		35.85		35.31
	37.22		37.04		36.18		35.93		35.25
	37.03		36.99		36.43		35.88		35.21
	37.08		36.83		36.14		35.79		35.04
	37.10		36.94		36.15		35.87		35.07
	37.02		36.85		36.26		35.86		35.24

Caracterização de poli (etileno glicóis) - PEGs

37.08	36.87	36.08	35.91	35.12
37.03	36.89	36.17	36.05	35.22

Tabela 2.15 - Valores da tensão superficial σ /(mJ.m⁻²) do PEG 400 obtidos através da aplicação do método da gota suspensa e temperaturas correspondentes T/K.

T/K	σ /(mJ.m ⁻²)	T/K	σ /(mJ.m ⁻²)	T/K	σ /(mJ.m ⁻²)	T/K	σ /(mJ.m ⁻²)	T/K	σ /(mJ.m ⁻²)
304.24	41.88	309.34	41.23	320.70	40.33	331.29	39.16	339.67	38.15
	42.03		41.32		40.02		39.18		38.17
	42.11		41.47		40.26		39.46		38.19
	42.02		41.42		40.38		39.46		38.16
	42.15		41.31		40.34		39.32		38.17
	41.94		41.36		40.25		39.29		38.32
	42.12		41.19		40.07		39.26		38.20
	42.17		41.56		40.53		39.24		36.90
	42.20		41.45		40.54		39.37		38.25
	41.95		41.44		40.26		39.43		38.27
	42.06		41.20		40.39		39.40		38.20
	41.92		41.34		40.43		39.19		38.13
	42.17		41.49		40.50		39.34		37.96
	42.10		41.22		40.46		39.26		38.08
	42.05		41.33		40.29		39.26		38.19
	42.01		41.30		40.45		39.26		38.21
	42.21		41.30		40.35		39.29		36.99
	42.01		41.23		40.32		39.17		38.02
	42.15		41.07		40.27		39.14		38.15
	41.98		41.31		40.27		39.40		38.10

Tabela 2.16 - Valores da tensão superficial σ /(mJ.m⁻²) do PEG 600 obtidos através da aplicação do método da gota suspensa e temperaturas correspondentes T/K.

T/K	σ /(mJ.m ⁻²)	T/K	σ /(mJ.m ⁻²)	T/K	σ /(mJ.m ⁻²)	T/K	σ /(mJ.m ⁻²)	T/K	σ /(mJ.m ⁻²)
304.22	42.82	314.06	41.64	322.52	40.56	331.56	39.98	340.97	39.22
	42.66		41.68		40.51		39.98		39.12
	42.65		41.70		40.65		39.95		39.11
	42.61		42.08		40.71		39.96		38.99
	42.59		42.04		40.66		40.02		39.10
	42.60		42.07		40.75		39.98		38.99
	42.69		42.00		40.71		39.95		38.98
	42.64		41.68		40.82		40.00		38.98
	42.66		41.70		40.75		39.93		38.97
	42.74		41.68		40.78		40.00		38.98
	42.64		41.69		40.79		39.98		38.97
	42.63		41.79		40.73		39.89		38.99
	42.69		41.75		40.68		39.86		38.98

42.87	41.90	40.72	39.91	38.96
42.72	41.86	40.69	39.86	38.91
42.81	41.87	40.70	39.84	38.90
42.81	41.88	40.73	39.87	38.87
42.77	41.90	40.61	39.90	38.92
42.64	41.89	40.70	39.82	39.05
42.68	41.85	40.80	39.94	39.04

2.2.4. Tratamento de Resultados

Os valores de tensão superficial obtidos para o PEG 200, PEG 400, PEG 600 determinados para cada fotografia tirada encontra-se na tabela 2.14 a 2.16. A partir destes valores realizou-se a determinação dos valores médios da tensão superficial correspondentes a cada uma das temperaturas em estudo, estes encontram-se indicados na tabela 2.17 e as representações gráficas destes nas figuras 2.7 a 2.9.

Tabela 2.17 – Valores médios da tensão superficial σ /(mJ.m⁻²) obtidos através da aplicação do método da gota suspensa, para temperatura de 303 K a 340 K do PEG 200, PEG 400 e PEG 600.

Fluido	T/K	σ / (mJ.m ⁻²)
PEG 200	304.18	37.09
	311.26	36.87
	321.20	36.11
	329.04	35.94
	339.74	35.20
PEG 400	304.24	42.04
	309.34	41.35
	320.70	40.32
	331.29	39.29
	339.67	38.04
PEG 600	304.22	42.70
	314.06	41.83
	322.52	40.76
	331.56	39.89
	340.97	39.04

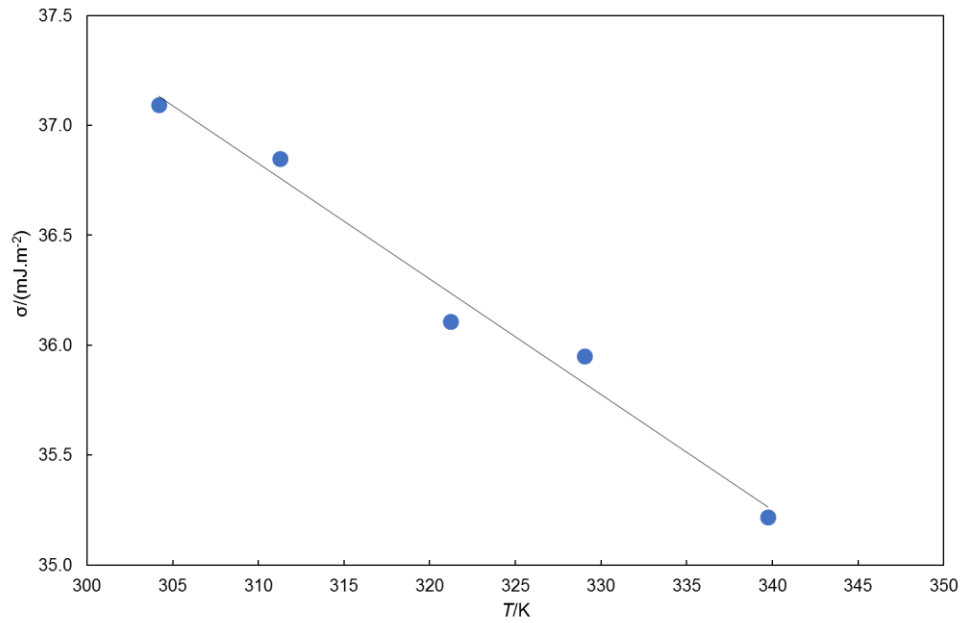


Figura 2.7 - Representação da correlação da tensão superficial σ (mJ.m⁻²) do PEG 200 em função da temperatura T /K, determinada pela aplicação do método da gota suspensa.

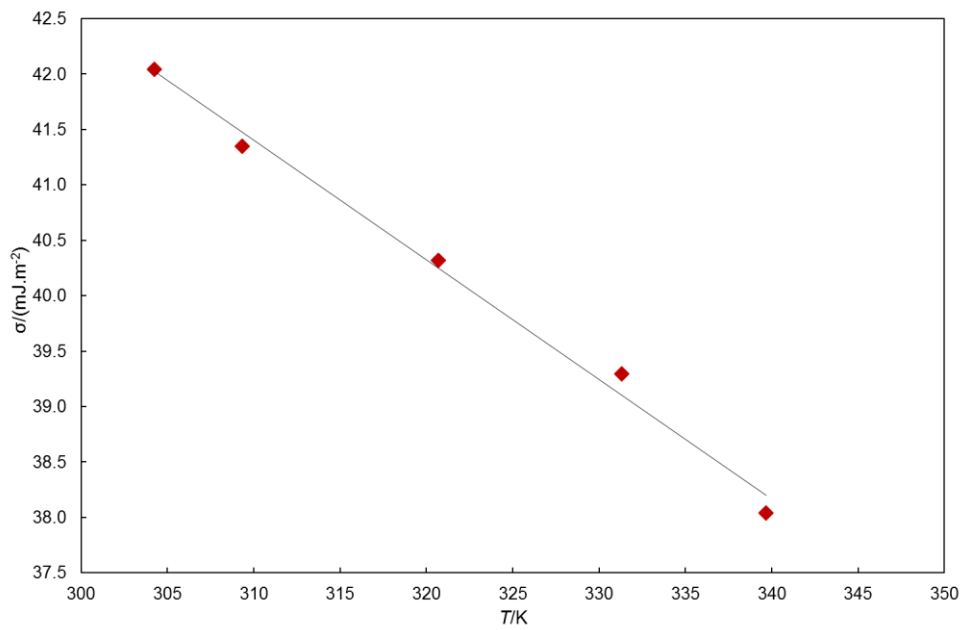


Figura 2.8 - Representação da correlação da tensão superficial σ (mJ.m⁻²) do PEG 400 em função da temperatura T /K, determinada pela aplicação do método da gota suspensa.

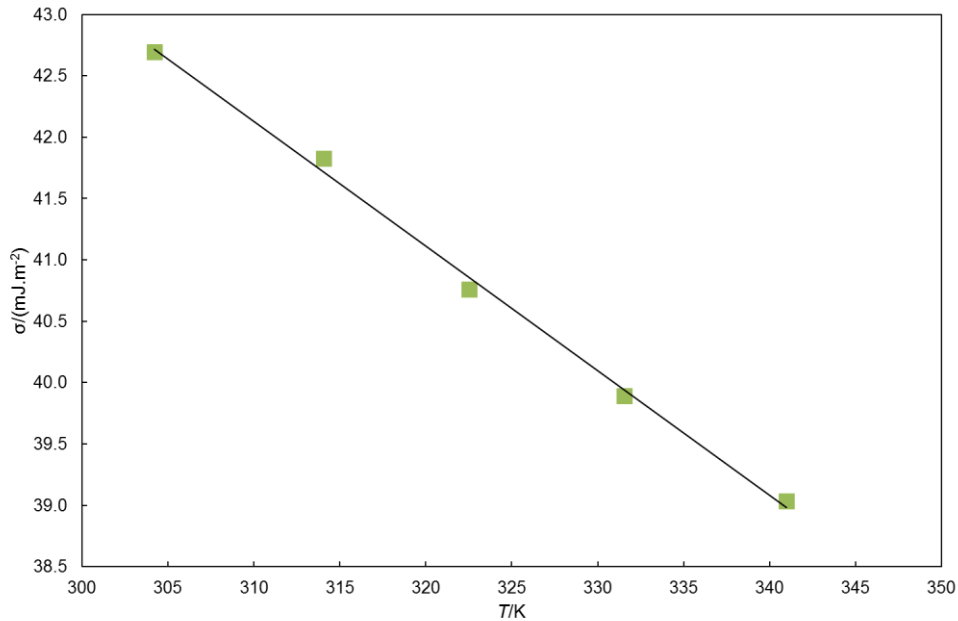


Figura 2.9 - Representação da correlação da tensão superficial σ /(mJ.m⁻²) do PEG 600 em função da temperatura T/K, determinada pela aplicação do método da gota suspensa.

Os dados experimentais da tensão superficial dos PEGs em estudo foram correlacionados em função da temperatura, através da aplicação da equação (2.15) os parâmetros das equações correspondentes a cada um dos PEGs em estudo encontram-se na tabela 2.18.

$$\sigma = a - bT \quad (2.15)$$

Onde σ é a tensão superficial em mJ.m⁻², a e b são os parâmetros de ajuste e T é a temperatura em K.

Os valores dos parâmetros estatísticos dos valores do desvio médio quadrático (RSMD), desvio absoluto médio (AAD) e enviesamento (*bias*), para o PEG 200, PEG 400 e PEG 600, através da aplicação das equações (A.1), (A.2) e (A.3) em apêndice, respetivamente e determinou-se os desvios dos valores obtidos experimentalmente em relação as correlações obtidas pela aplicação da equação (A.4) em apêndice, os valores correspondentes encontram-se indicados na tabela 2.18.

Caracterização de poli (etileno glicóis) - PEGs

Tabela 2.18 – Valores dos parâmetros da equação da tensão superficial e parâmetros estatísticos.

	PEG 200	PEG 400	PEG 600
$a/(\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2})$	53.406	74.849	73.601
$b/(\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1})$	0.0535	0.1079	0.1015
RSMD/%	0.27	0.33	0.18
AAD/%	0.24	0.29	0.16
<i>bias</i> /%	0.003	-0.0008	-0.02
<i>Limite superior dos desvios</i> /%	0.42	0.49	0.24
<i>Limite inferior dos desvios</i> /%	-0.31	-0.42	-0.25
<i>Desvio médio</i> /%	0.22	0.29	0.16

Analisando-se os valores de tensão superficial dos PEGs estudados verifica-se que como a tensão superficial é elevada os valores das viscosidades destes fluidos medidas com o viscosímetro capilar terão de ser corrigidas.

2.3 Estudo Newtoniano

2.3.1. Reologia

O termo reologia surgiu em 1920, foi criado por Eugene Bingham, a sílaba “Reo”, tem origem na palavra grega “*rhein*” que significa fluxo, a palavra reologia foi então criada para definir a teoria do estudo do comportamento mecânico (fluxo de matéria). A reologia permite o estudo dos fluidos quanto ao seu comportamento, Newtonianos ou não-Newtonianos (Irgens, 2014).

Os estudos reológicos podem ser realizados com dois tipos de equipamentos, o viscosímetro rotacional ou com o reómetro. Os viscosímetros rotacionais e os reómetros permitem a determinação da tensão de cisalhamento em função da taxa de cisalhamento, e da viscosidade em função da taxa de cisalhamento (Chhabra & Richardson, 2008). Ambos podem ser de vários tipos como por exemplo, cilindro coaxial, cone rotativo ou de placas (Chhabra & Richardson, 2008; Viswanath, Ghosh, Prasad, Dutt, & Rani, 2007). Os viscosímetros rotacionais permitem que se controle a velocidade de rotação do cone do cilindro ou da placa dependente do tipo de viscosímetro, no caso do reómetro é possível controlar os equipamentos pela taxa de cisalhamento (Chhabra & Richardson, 2008). O reómetro permite a realização de medidas numa gama mais ampla de valores de taxa de cisalhamento, o que não acontece com o viscosímetro rotacional.

Considerando-se um fluido, contido entre duas placas paralelas e separado por uma determinada distância, supondo-se que o sistema se encontra inicialmente em repouso e que uma das placas se começa a mover na direção x a uma velocidade constante. O fluido ganha impulso com o tempo e no estado estacionário, uma força, F , é necessária para manter o movimento da placa inferior, esta força é definida pela equação (2.16) de Newton (Ebewele, 2000).

$$\frac{F}{A} = \eta \frac{dv}{dy} \quad (2.16)$$

Onde, F corresponde à força, A à área da superfície, η à viscosidade e $\frac{dv}{dy}$ ao gradiente de velocidade.

Sendo,

$$\tau = \frac{F}{A} \quad (2.17)$$

Onde, τ corresponde à tensão de cisalhamento, F à força e A à área da superfície.

E,

$$\gamma = \frac{dv}{dy} \quad (2.18)$$

Onde, γ corresponde à taxa de cisalhamento e $\frac{dv}{dy}$ ao gradiente de velocidade (taxa de deformação).

Deste modo, a equação (2.16) pode ser descrita pela equação (2.19).

$$\tau = \eta \times \gamma \quad (2.19)$$

Onde, τ corresponde à tensão de cisalhamento, η à viscosidade e γ corresponde à taxa de cisalhamento.

2.3.1.1. Fluidos Newtonianos

Os fluidos Newtonianos são fluidos que obedecem à lei de Newton (equação (2.20)), isto é, para um fluido Newtoniano incompressível em fluxo laminar, a tensão de cisalhamento resultante será igual ao produto da taxa de cisalhamento e da viscosidade do meio fluido. Neste caso pode-se expressar a taxa de cisalhamento como o gradiente de velocidade na direção perpendicular à da força de cisalhamento, para os fluidos Newtonianos a viscosidade não varia com a tensão de cisalhamento, as figuras 2.10, ilustra este comportamento (Ebewele, 2000; Irgens, 2014).

$$\tau_{yx} = -\eta \frac{dv_x}{dy} \quad (2.20)$$

τ_{yx} é a tensão de cisalhamento na direção x, η é a viscosidade e $\frac{dv_x}{dy}$ é o gradiente de velocidade.

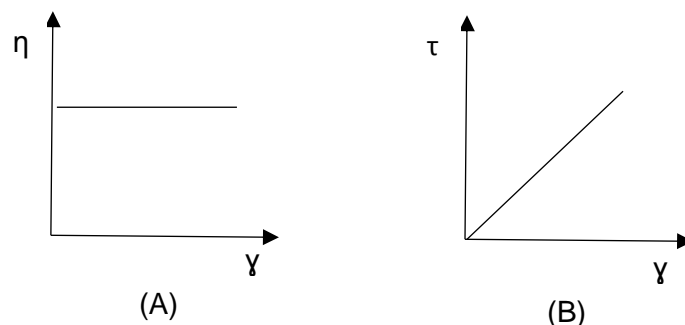


Figura 2.10 - Representação gráfica da viscosidade do fluido (η) em função da taxa de cisalhamento (γ), (A); e da tensão de cisalhamento (τ) em função da taxa de cisalhamento (γ), (B) para os fluidos Newtonianos.

2.3.1.2. Fluidos Não Newtonianos

Nos fluidos não-Newtonianos quando a taxa de corte varia, a tensão de cisalhamento não varia na mesma proporção, ou seja, a viscosidade não é independente da taxa de deformação. Os desvios ao comportamento Newtoniano são de diferentes tipos consoante o material em estudo, sendo estes pseudoplástico, dilatantes e plásticos, estes tipos de comportamento encontram-se representados nas figuras 2.11 a 2.13 (Ebewele, 2000; Gonçalves, 1969; Irgens, 2014).

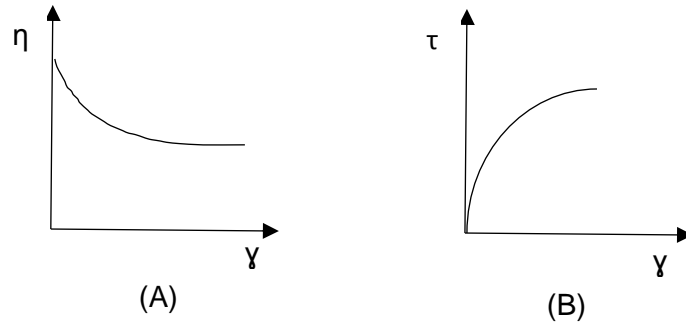


Figura 2.11 - Representação gráfica da viscosidade do fluido (η) em função da taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$), (A); e da tensão de cisalhamento (τ) em função da taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$), (B) para os fluidos pseudoplásticos.

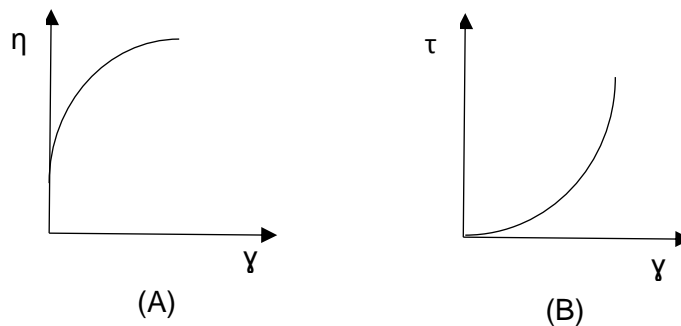


Figura 2.12 - Representação gráfica da viscosidade do fluido (η) em função da taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$), (A); e da tensão de cisalhamento (τ) em função da taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$), (B) para os fluidos dilatantes.

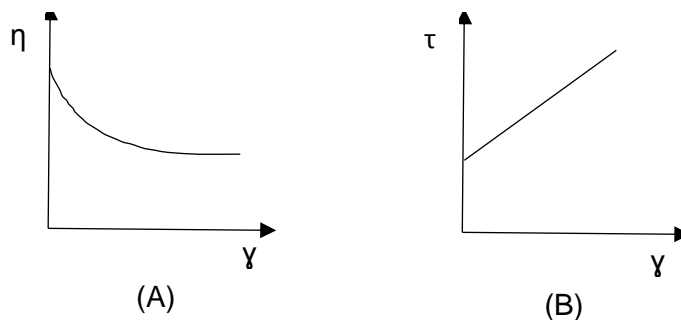


Figura 2.13 - Representação gráfica da viscosidade do fluido (η) em função da taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$), (A); e da tensão de cisalhamento (τ) em função da taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$), (B) para os fluidos plásticos.

2.3.2. Descrição do equipamento

2.3.2.1. Viscosímetro de Brookfield

A realização do estudo Newtoniano dos PEG 200, PEG 400 e PEG 600, foi feita utilizando-se um viscosímetro Brookfield, modelo DV-II+PRO viscometer, o spindle utilizado na determinação das viscosidades foi CPA-40Z.

Para se conseguir controlar a temperatura utilizou-se um banho Julabo MA, com uma unidade de refrigeração Julabo FP 40, com incerteza de temperatura de ± 0.01 K.

2.3.2.2. Reómetro

O estudo Newtoniano do PEG 600 foi também realizado num reómetro, TA Instruments AR 1500ex, com geometria placa/placa. A temperatura foi controlada por um sistema Peltier na placa inferior (100 mm de diâmetro), com incerteza de temperatura de ± 0.01 K, o termómetro encontra-se colocado adjacente ao centro da placa de base, imediatamente abaixo da camada do fluido. A geometria superior é uma placa de aço inoxidável de 40 mm de diâmetro.

2.3.3. Aplicação do método

Realizou-se o estudo Newtoniano, do PEG 200, PEG 400 e PEG 600, estes fluidos foram previamente secos com peneiros moleculares de 4 Å (ativados na estufa a 423 K).

A quantidade de água presente nestes fluidos encontra-se indicada na tabela 2.19, a quantidade de água presente nos fluidos foi determinada utilizando-se um Karl Fisher, a marca e pureza dos fluidos utilizadas encontra-se indicada na tabela 2.1.

Tabela 2.19 - Quantidade de água $H_2O/(mg.kg^{-1})$ presente nos fluidos utilizados na determinação do estudo Newtoniano com o viscosímetro de Brookfield e com o reómetro.

Fluido	$H_2O/(mg.kg^{-1})$	
	Viscosímetro de Brookfield	Reómetro
PEG 200	337.6	_____
PEG 400	155.3	_____
PEG 600	218.4	1453.3

2.3.3.1. Viscosímetro de Brookfield

Na realização do estudo Newtoniano o procedimento realizado foi aplicado de igual modo para os vários fluidos em estudo. Primeiramente insere-se 0.5 mL do fluido em estudo no copo do viscosímetro, seguidamente coloca-se a temperatura a que se pretende realizar as medidas (303.15 K e 323.15 K) e deixa-se estabilizar a temperatura durante aproximadamente 60 minutos. Posteriormente faz-se um estudo prévio de quais são as velocidades adequadas (quando se realiza este estudo deve-se selecionar velocidades em que a percentagem do torque fique entre 10% e 100%). Por fim coloca-se a velocidade em análise e deixa-se estabilizar durante aproximadamente 10 minutos antes de se verificar qual o valor da viscosidade obtida.

2.3.3.2. Reómetro

O estudo Newtoniano do PEG 600 foi também efetuado recorrendo-se a um reómetro, para a realização deste procedeu-se do seguinte modo, inseriu-se o fluido em estudo entre as duas placas do reómetro, colocou-se a temperatura pretendida para a realização das medidas, 303 K, e deixou-se esta estabilizar durante cerca de 30 minutos. Posteriormente realizou-se as medidas de viscosidade, para taxas de cisalhamento entre 0.06 s^{-1} e 1834.38 s^{-1} , com a distância entre as duas placas de $830.006 \mu\text{m}$.

2.3.4. Resultados

2.3.4.1. Viscosímetro de Brookfield

O estudo Newtoniano dos PEGs realizado com o viscosímetro de Brookfield foi realizado para duas temperaturas, 303 K e 322 K, para o PEG 200 realizou-se o estudo para velocidades entre 1.0 rpm e 7.0 rpm a 303 K e entre 2.0 rpm e 17.0 rpm para 323 K, para o PEG 400 este foi realizado para velocidades entre 0.5 rpm e 4.0 rpm a 303 K e entre 1.2 rpm e 10.0 rpm para 323 K e para o PEG 600 realizou-se o estudo para velocidade entre 0.3 rpm e 2.5 rpm a 303 K e entre 0.8 rpm e 6.0 rpm para 323 K.

Os valores da temperatura, taxa de cisalhamento, viscosidade e torque dos fluidos do PEG 200, PEG 400 e PEG 600 encontram-se indicados da tabela 2.20, 2.21 e 2.22, respetivamente.

Caracterização de poli (etileno glicóis) - PEGs

Tabela 2.20 - Valores da temperatura T/K , velocidade de rotação V/rpm , viscosidade $\eta/(mPa.s)$, taxa de cisalhamento $\dot{\gamma}/s^{-1}$, tensão de cisalhamento τ/mPa e torque/%, do PEG 200.

T/K	V/rpm	$\eta/(mPa.s)$	$\dot{\gamma}/s^{-1}$	τ/mPa	torque/%	T/K	V/rpm	$\eta/(mPa.s)$	$\dot{\gamma}/s^{-1}$	τ/mPa	torque/%
302.95	1.0	39.4	7.50	300.0	18.85	322.25	2.0	16.95	15.00	260.0	11.05
	1.1	39.7	8.25	330.0	14.25		2.5	16.95	18.80	320.0	13.85
	1.2	39.5	9.00	360.0	15.45		3.0	17.01	22.50	380.0	16.65
	1.4	39.3	10.50	410.0	17.95		4.0	17.05	30.00	510.0	22.25
	1.5	39.6	11.30	440.0	19.35		5.0	17.00	37.50	640.0	27.70
	1.8	39.9	13.50	540.0	23.40		6.0	17.05	45.00	770.0	33.25
	2.0	39.9	15.00	600.0	26.00		7.5	16.95	56.30	950.0	41.40
	2.5	39.7	18.80	740.0	32.35		8.0	16.95	60.00	1020.0	44.25
	3.0	39.5	22.50	890.0	38.70		10.0	16.95	75.00	1270.0	55.25
	4.0	39.7	30.00	1190.0	51.75		12.0	16.95	90.00	1520.0	66.20
	5.0	39.6	37.50	1480.0	64.60		15.0	16.95	112.00	1900.0	82.85
	6.0	39.7	45.00	1780.0	77.70		17.0	16.95	127.00	2170.0	94.05
	7.0	39.8	56.30	2240.0	97.35						

Tabela 2.21 - Valores da temperatura T/K , velocidade de rotação V/rpm , viscosidade $\eta/(mPa.s)$, taxa de cisalhamento $\dot{\gamma}/s^{-1}$, tensão de cisalhamento τ/mPa e torque/%, do PEG 400.

T/K	V/rpm	$\eta/(mPa.s)$	$\dot{\gamma}/s^{-1}$	τ/mPa	torque/%	T/K	V/rpm	$\eta/(mPa.s)$	$\dot{\gamma}/s^{-1}$	τ/mPa	torque/%
302.95	0.5	69.9	3.75	260.0	11.40	323.15	1.2	28.4	9.00	260.0	11.05
	0.6	70.5	4.50	320.0	13.80		1.4	28.4	10.50	300.0	12.95
	0.7	70.8	5.25	370.0	16.10		1.5	28.3	11.30	320.0	13.85
	0.8	70.8	6.00	430.0	18.50		1.8	28.5	13.50	390.0	16.75
	0.9	71.0	6.75	480.0	20.85		2.0	28.6	15.00	430.0	18.75
	1.0	71.1	7.50	530.0	23.20		2.5	28.4	18.80	530.0	23.25
	1.1	71.3	8.25	590.0	25.60		3.0	28.3	22.50	640.0	27.65
	1.2	71.3	9.00	640.0	27.90		4.0	28.5	30.00	850.0	37.20
	1.4	71.3	10.50	750.0	32.65		5.0	28.5	37.50	1070.0	46.50
	1.5	71.4	11.30	800.0	35.00		6.0	28.7	45.00	1280.0	56.00
	1.8	71.6	13.50	970.0	41.95		7.5	28.7	56.30	1610.0	70.35
	2.0	71.9	15.00	1070.0	46.85		8.0	28.8	60.00	1720.0	75.05
	2.5	71.5	18.80	1340.0	58.55		10.0	28.8	75.00	2160.0	93.70
	3.0	71.5	22.50	1610.0	70.05						
	4.0	71.7	30.00	2150.0	93.45						

Capítulo 2 - Caracterização dos Polímeros

Tabela 2.22 - Valores da temperatura T/K , velocidade de rotação V/rpm , viscosidade $\eta/(mPa.s)$, taxa de cisalhamento $\dot{\gamma}/s^{-1}$, tensão de cisalhamento τ/mPa e torque/%, do PEG 600.

T/K	V/rpm	$\eta/(mPa.s)$	$\dot{\gamma}/s^{-1}$	τ/mPa	torque/%	T/K	V/rpm	$\eta/(mPa.s)$	$\dot{\gamma}/s^{-1}$	τ/mPa	torque/%
303.15	0.3	106.3	0.24	225.0	10.4	323.15	0.8	44.3	0.27	600.0	11.6
	0.4	105.8	0.32	300.0	13.8		0.9	44.1	0.30	675.0	13.0
	0.5	106.0	0.40	375.0	17.3		1.0	44.4	0.33	750.0	14.5
	0.6	106.1	0.48	450.0	20.9		1.1	44.3	0.37	825.0	15.9
	0.7	106.0	0.56	525.0	24.2		1.2	44.3	0.40	900.0	17.4
	0.8	106.5	0.64	600.0	27.8		1.4	44.5	0.46	1050.0	20.3
	0.9	106.8	0.72	675.0	31.4		1.5	44.4	0.50	1130.0	21.8
	1.0	106.7	0.80	750.0	34.8		1.8	44.5	0.61	1350.0	26.4
	1.1	106.5	0.88	825.0	38.2		2.0	44.9	0.67	1500.0	29.1
	1.2	106.1	0.96	900.0	41.5		2.5	44.7	0.84	1880.0	37.2
	1.4	106.1	1.11	1050.0	48.4		3.0	44.7	1.00	2250.0	43.8
	1.5	106.2	1.19	1130.0	51.8		4.0	45.0	1.35	3000.0	58.7
	1.8	106.4	1.44	1350.0	62.4		5.0	44.7	1.68	3750.0	72.9
	2	106.1	1.59	1500.0	69.8		6.0	44.9	2.02	4500.0	87.8
	2.5	106.2	2.00	1880.0	86.3						

2.3.4.2. Reómetro

O estudo Newtoniano do PEG 600 realizado com o reómetro foi efetuado à temperatura de 303 K para taxas de cisalhamento entre $0.06 s^{-1}$ e $1834.38 s^{-1}$. Os valores da temperatura, taxa de cisalhamento, viscosidade encontram-se indicados na tabela 2.23.

Tabela 2.23 - Valores da temperatura T/K , viscosidade $\eta/(mPa.s)$, taxa de cisalhamento $\dot{\gamma}/s^{-1}$, tensão de cisalhamento τ/mPa e torque/%, do PEG 600.

T/K	$\eta/(mPa.s)$	$\dot{\gamma}/s^{-1}$	τ/mPa	T/K	$\eta/(mPa.s)$	$\dot{\gamma}/s^{-1}$	τ/mPa
303.15	121.9	0.06	7.8	303.15	106.8	14.51	1549.4
	114.6	0.09	9.8		106.7	18.28	1950.5
	115.4	0.11	12.3		106.6	23.04	2455.5
	111.0	0.14	15.5		106.5	29.01	3091.2
	110.2	0.18	19.5		106.4	36.57	3891.5
	108.9	0.23	24.6		106.4	46.04	4899.1
	109.2	0.28	30.9		106.3	58.02	6167.4
	109.6	0.36	38.9		106.3	73.05	7764.2
	109.1	0.45	49.0		106.3	91.94	9774.6
	109.1	0.57	61.7		106.3	115.75	12305.6
	108.9	0.71	77.7		106.4	145.66	15492.0
	108.4	0.90	97.8		106.4	183.27	19503.6
	108.7	1.13	123.1		106.4	230.86	24553.3
	108.0	1.43	155.0		106.3	290.67	30910.5
	108.1	1.81	195.1		106.4	365.88	38913.9

107.7	2.28	245.6	106.2	461.19	48989.3
107.6	2.87	309.2	106.3	580.09	61674.1
107.4	3.62	389.3	106.4	729.82	77644.5
107.4	4.56	490.0	106.5	917.95	97751.6
107.2	5.75	616.9	106.4	1156.11	123061.0
107.1	7.25	776.6	106.2	1459.16	154911.0
107.0	9.14	977.7	105.8	1834.38	194079.0
106.8	11.52	1230.8			

2.3.5. Tratamento de Resultados

2.3.5.1. Viscosímetro de Brookfield

Os valores obtidos na realização do estudo Newtoniano foram representados graficamente, as representações gráficas apresentam os valores da viscosidade em função da taxa de cisalhamento e os valores da tensão de cisalhamento em função da taxa de cisalhamento à temperatura de 303 K e 323 K.

A representação gráfica dos valores da viscosidade em função da taxa de cisalhamento e os valores da tensão de cisalhamento em função da taxa de cisalhamento do PEG 200 à temperatura de 303 K e 323 K, encontram-se na figura 2.14 e 2.15, respetivamente.

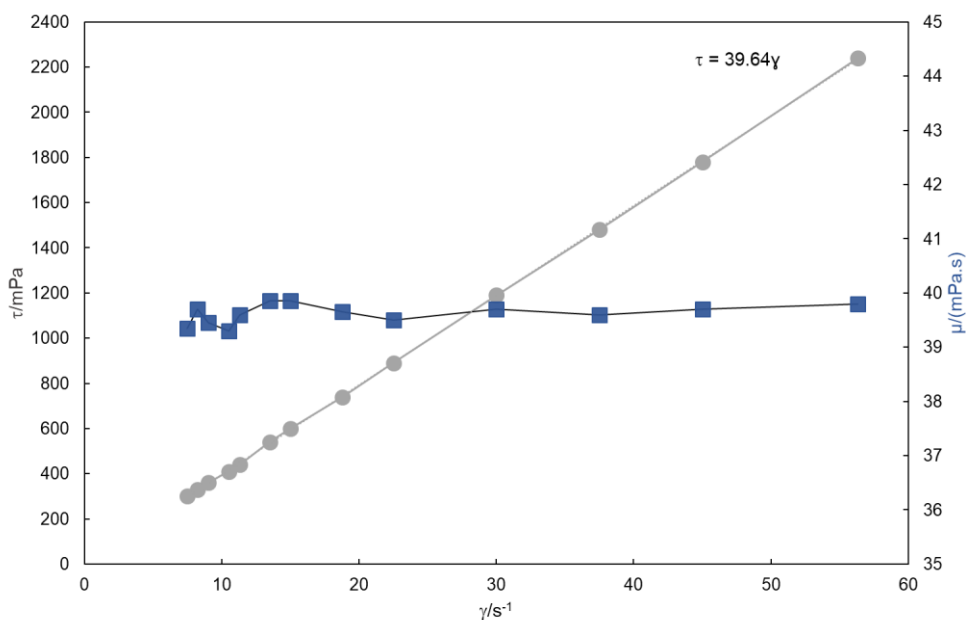


Figura 2.14 - Representação gráfica dos valores da viscosidade do fluido, $\mu/(mPa.s)$ em função da taxa de cisalhamento, γ/s^{-1} ; e da tensão de cisalhamento, τ/mPa em função da taxa de cisalhamento, γ/s^{-1} do PEG 200 a 303 K.

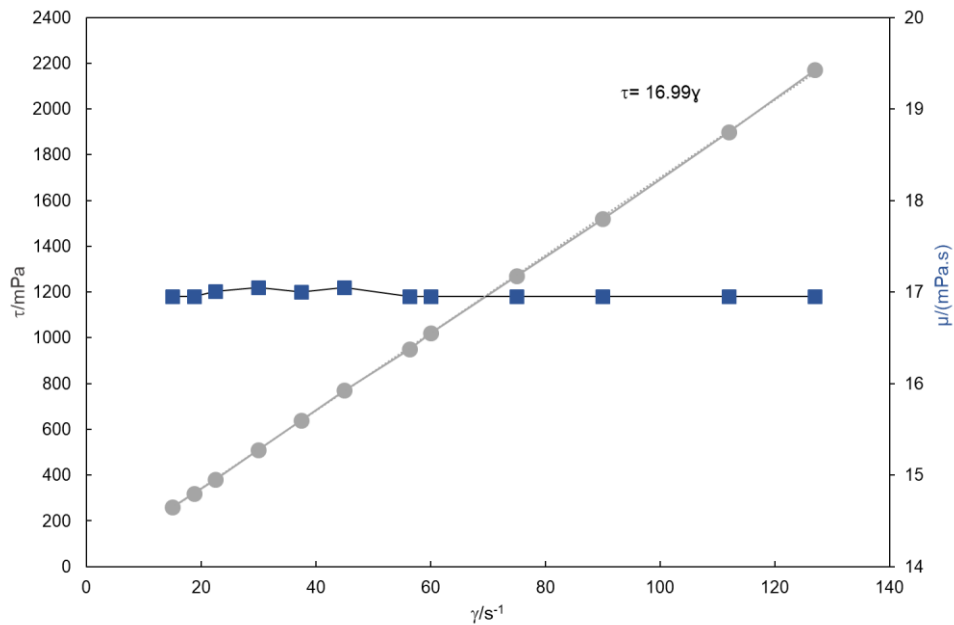


Figura 2.15 - Representação gráfica dos valores da viscosidade do fluido, μ /(mPa.s) em função da taxa de cisalhamento, $\dot{\gamma}$ / s^{-1} ; e da tensão de cisalhamento, τ /mPa em função da taxa de cisalhamento, $\dot{\gamma}$ / s^{-1} do PEG 200 a 323 K.

Analisando-se os gráficos da figura 2.14 e 2.15, verificou-se que os declives das retas que representam a tensão de cisalhamento em função da taxa de cisalhamento a 303 e 323 K são respetivamente 39.64 mPa.s e 16.99 mPa.s que correspondem aos valores de viscosidade obtidos pelo viscosímetro rotacional a estas temperaturas. Analisando-se o valor das viscosidades em função da taxa de cisalhamento verifica-se que esta é praticamente constante exceto para taxa de cisalhamento mais baixas. A viscosidade do PEG 200 a 303 K e 323 K determinados pelo viscosímetro capilar foram de aproximadamente 39 mPa.s e 17 mPa.s, estes valores encontram-se concordantes com os valores obtidos pelo viscosímetro de Brookfield.

Caracterização de poli (etileno glicóis) - PEGs

No gráfico da figura 2.16 e 2.17 encontram-se as representações gráficas dos valores da viscosidade em função da taxa de cisalhamento e os valores da tensão de cisalhamento em função da taxa de cisalhamento do PEG 400 à temperatura de 303 K e 323 K.

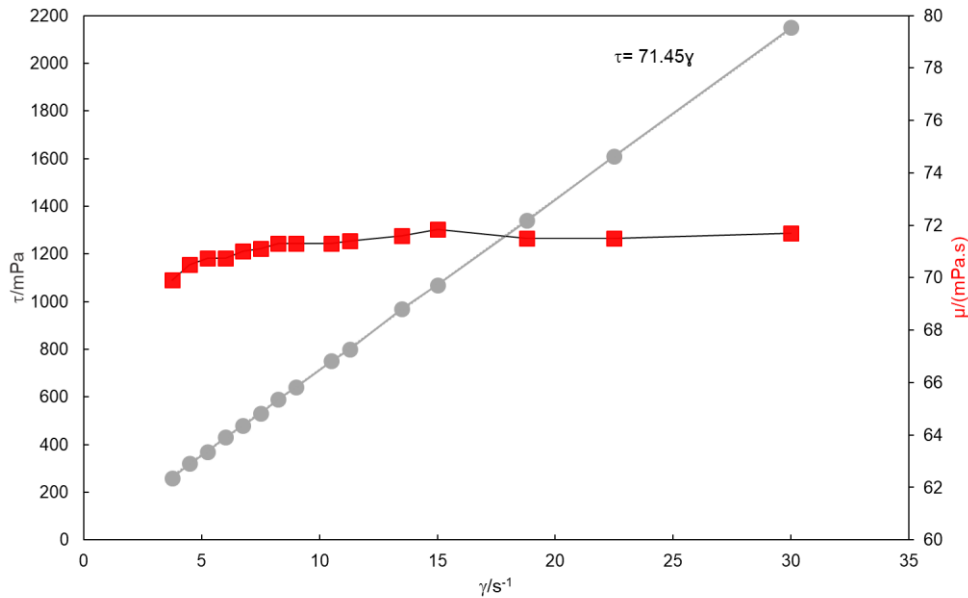


Figura 2.16 - Representação gráfica dos valores da viscosidade do fluido, $\mu/(\text{mPa}\cdot\text{s})$ em função da taxa de cisalhamento, $\dot{\gamma}/\text{s}^{-1}$; e da tensão de cisalhamento, τ/mPa em função da taxa de cisalhamento, $\dot{\gamma}/\text{s}^{-1}$ do PEG 400 a 303 K.

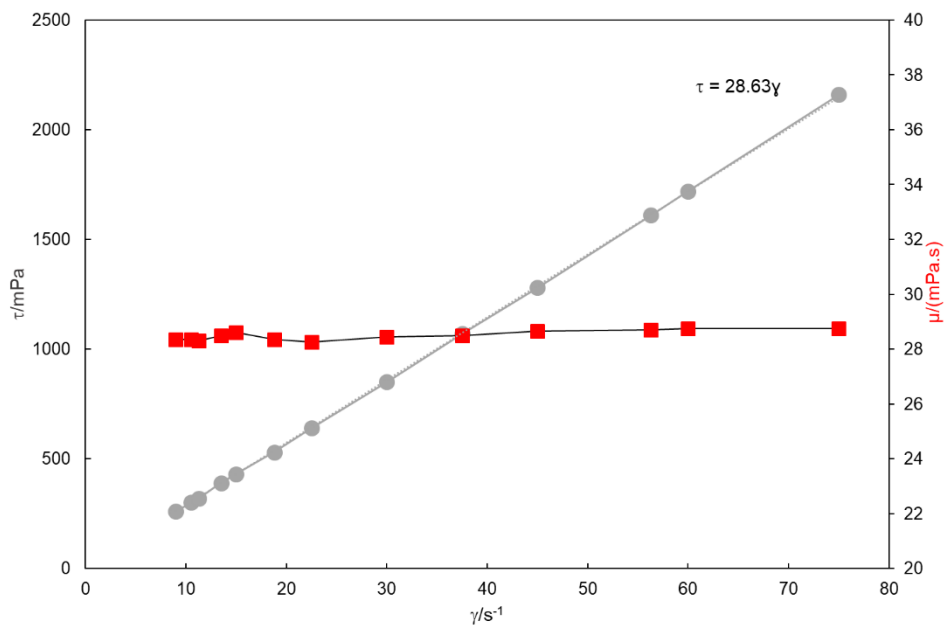


Figura 2.17 - Representação gráfica dos valores da viscosidade do fluido, $\mu/(\text{mPa}\cdot\text{s})$ em função da taxa de cisalhamento, $\dot{\gamma}/\text{s}^{-1}$; e da tensão de cisalhamento, τ/mPa em função da taxa de cisalhamento, $\dot{\gamma}/\text{s}^{-1}$ do PEG 400 a 323 K.

Verificou-se pela análise dos gráficos 2.16 e 2.17, que os declives das retas que representam a tensão de cisalhamento em função da taxa de cisalhamento a 303 K e 323 K do PEG 400 são respetivamente 71.45 mPa.s e 28.63 mPa.s, estes valores encontram-se concordantes com os valores obtidos da viscosidade em função da taxa de cisalhamento. Verificou-se novamente que a viscosidade é constante com a variação da taxa de cisalhamento, exceto quando esta apresentava valores mais baixos. Comparativamente com os valores de viscosidade obtidos pelo viscosímetro capilar a 303 K e 323 K que são de aproximadamente 70 mPa.s e 30 mPa.s, respetivamente, verifica-se que os valores se encontram bastante próximos.

Os valores encontram-se nas representações gráficas dos valores da viscosidade em função da taxa de cisalhamento e os valores da tensão de cisalhamento em função da taxa de cisalhamento do PEG 600 à temperatura de 303 K e 323 K encontram-se representados graficamente nas figuras 2.18 e 2.19.

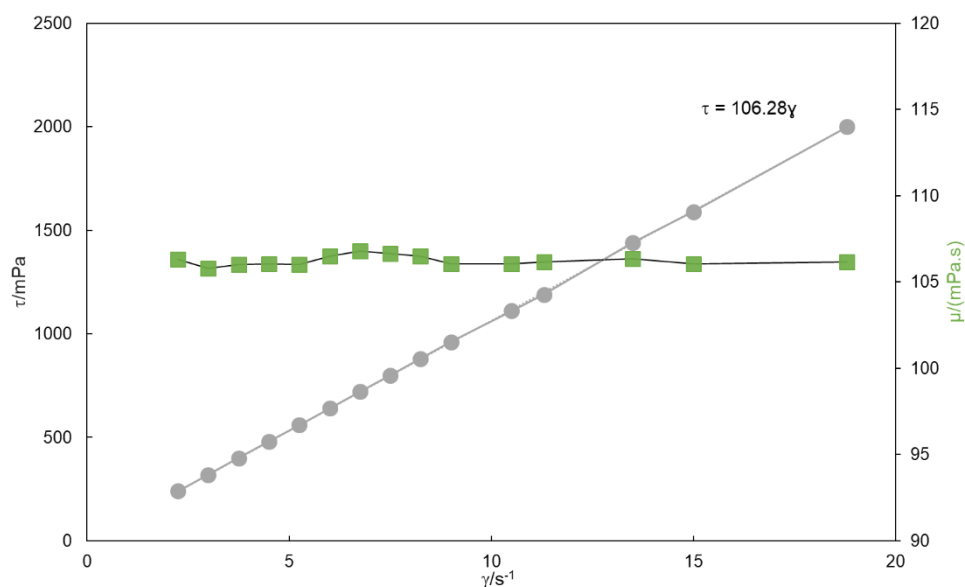


Figura 2.18 - Representação gráfica dos valores da viscosidade do fluido, $\mu/(mPa.s)$ em função da taxa de cisalhamento, $\dot{\gamma}/s^{-1}$; e da tensão de cisalhamento, τ /mPa em função da taxa de cisalhamento, $\dot{\gamma}/s^{-1}$ do PEG 600 a 303 K.

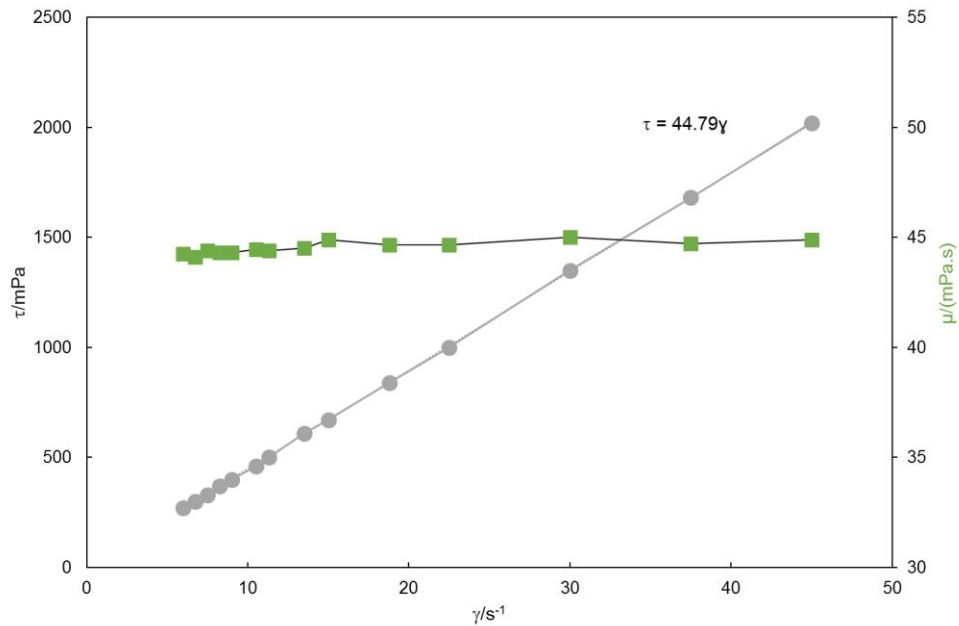


Figura 2.19 - Representação gráfica dos valores da viscosidade do fluido, $\mu/(mPa.s)$ em função da taxa de cisalhamento, γ/s^{-1} ; e da tensão de cisalhamento, τ/mPa em função da taxa de cisalhamento, γ/s^{-1} do PEG 600 a 323 K.

Analisando-se os gráficos da figura 2.18 e 2.19, verificou-se que os declives das retas que representam a tensão de cisalhamento em função da taxa de cisalhamento do PEG 600 a 303 e 323 K são respectivamente 106.28 mPa.s e 44.79 mPa.s que correspondem aos valores de viscosidade obtidos pelo viscosímetro rotacional a estas temperaturas. A viscosidade do PEG 600 a 303 K e 323 K determinados pelo viscosímetro capilar foram de aproximadamente 103 mPa.s e 44 mPa.s, o valor obtido a 303 K pelo viscosímetro de Brookfield é ligeiramente inferior ao valor obtido pelo viscosímetro capilar, no entanto os valores a 323 K obtidos pelo viscosímetro de Brookfield são ligeiramente superiores aos valores obtidos pelo viscosímetro capilar.

2.3.5.2. Reómetro

Os valores obtidos na realização do estudo Newtoniano, com o reómetro foram representados graficamente, as representações gráficas apresentam os valores da viscosidade em função da taxa de cisalhamento e os valores da tensão de cisalhamento em função da taxa de cisalhamento à temperatura de 303 K a figura 2.20.

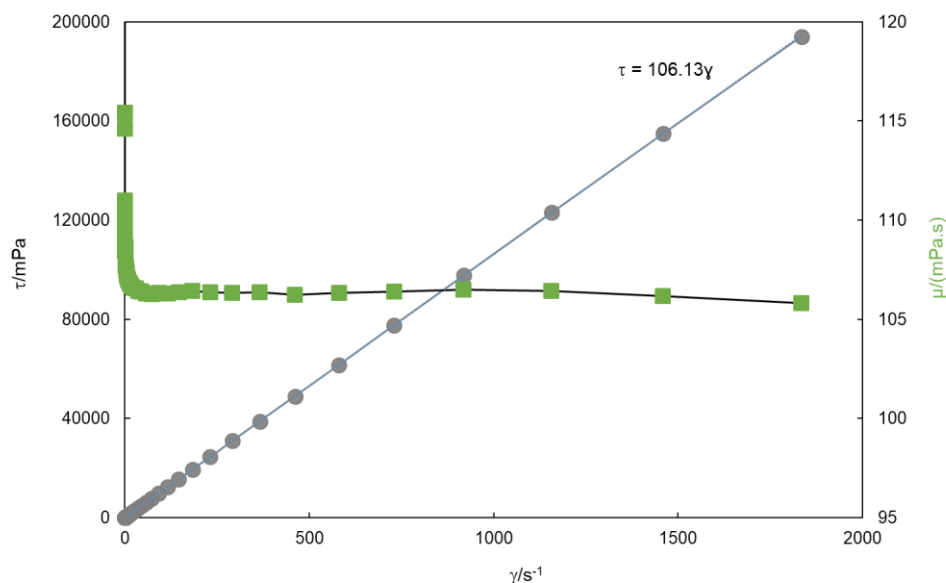


Figura 2.20 - Representação gráfica dos valores da viscosidade do fluido, $\mu/(mPa.s)$ em função da taxa de cisalhamento, $\dot{\gamma}/s^{-1}$; e da tensão de cisalhamento, τ/mPa em função da taxa de cisalhamento, $\dot{\gamma}/s^{-1}$ do PEG 600 a 303 K.

Observando-se o gráfico da figura 2.20, verificou-se que os declives da reta que representam a tensão de cisalhamento em função da taxa de cisalhamento do PEG 600 a 303 é de 106.13 mPa.s, o que corresponde ao valor de viscosidade obtidos pelo reómetro a essa temperatura.

Comparando-se os valores obtidos de viscosidade em função da taxa de cisalhamento verifica-se que os valores obtidos pelo viscosímetro de Brookfield e pelo reómetro são semelhantes e que em ambos os casos se verifica que o PEG 600 apresenta um comportamento Newtoniano.

Verificou-se que o PEG 200, PEG 400 e o PEG 600 apresentam um comportamento Newtoniano.

2.4. Bibliografia

- Bower, D. I. (2002). *An introduction to polymer physics*. Cambridge (Vol. 40).
<https://doi.org/10.1017/CBO9780511801280>
- Braun, D., Ritter, H., Cherdrón, H., Rehahn, M., & Voit, B. (2005). *Polymer Synthesis: Theory and Practice*. *Polymer International* (Vol. 55).
<https://doi.org/10.1002/pi.1938>
- Chhabra, R. P., & Richardson, J. F. (2008). *Now-Newtonian Flow and Applied Rheology*. (ChemE, Ed.) (second).
- Dohmen, M. P. J., Pereira, A. M., Timmer, J. M. K., Benes, N. E., & Keurentjes, J. T. F. (2008). Hydrodynamic radii of polyethylene glycols in different solvents determined from viscosity measurements. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 53(1), 63–65. <https://doi.org/10.1021/je700355n>
- Ebewele, R. O. (2000). *Polymer Science and Technology*. CRC Press Boca Raton New York. [https://doi.org/10.1016/0025-5416\(85\)90434-3](https://doi.org/10.1016/0025-5416(85)90434-3)
- Gonçalves, F. (1969). Problemas da viscosimetria de líquidos, 11(Rev. Port. Quím.), 197–211.
- Hoorfar, M., Kurz, M. A., & Neumann, A. W. (2005). Evaluation of the surface tension measurement of axisymmetric drop shape analysis (ADSA) using a shape parameter. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 260(1–3), 277–285. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2004.08.080>
- Hoorfar, M., & W. Neumann, A. (2006). Recent progress in Axisymmetric Drop Shape Analysis (ADSA). *Advances in Colloid and Interface Science*, 121(1–3), 25–49. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2006.06.001>
- Irgens, F. (2014). *Rheology and Non-Newtonian Fluids*. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-01053-3>
- Koenig, J. L. (1999). *Mass spectrometry of polymers*. *Spectroscopy of Polymers*. <https://doi.org/10.1016/B978-044410031-3/50010-4>
- Korenko, M. (2010). Measurement of Interfacial Tension in Liquid - Liquid High-Temperature Systems, 55(10), 4561–4573.
- Kumar, A., & Gupta, R. K. (2003). *Fundamentals of Polymer Engeneering*. *The Quarterly Review of Biology* (Second Edi, Vol. 80). New York: Marcel Dekker, Inc. <https://doi.org/10.1086/431094>

- Morgado, P., Lobanova, O., Müller, E. A., Jackson, G., Almeida, M., & Filipe, E. J. M. (2016). SAFT- γ force field for the simulation of molecular fluids: 8. Hetero-segmented coarse-grained models of perfluoroalkylalkanes assessed with new vapour–liquid interfacial tension data. *Molecular Physics*, 114(18), 2597–2614. <https://doi.org/10.1080/00268976.2016.1218077>
- Murgasova, R., & Hercules, D. M. (2002). Polymer characterization by combining liquid chromatography with MALDI and ESI mass spectrometry. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 373(6), 481–489. <https://doi.org/10.1007/s00216-002-1332-9>
- Nunes, A. M. (2017). Refinação de Petróleo e Petroquímica Petroquímica das olefinas. *Refinaria de Petróleo E Petroquímica, Instituto Superior de Engenharia de Lisboa, 1º Semestre 2017/2018*.
- Oberlerchner, J. T., Rosenau, T., & Potthast, A. (2015). Overview of methods for the direct molar mass determination of cellulose. *Molecules*, 20(6), 10313–10341. <https://doi.org/10.3390/molecules200610313>
- Sabadini, E., Assano, E. M., & Atvars, T. D. Z. (1997). Molecular Weight of Polyethylene Glycols by Vapor Pressure Osmometry : An Alternative Data Treatment. *Journal of Applied Polymer Science*, 65(July), 595–600.
- Sperling L.H. (2005). *Introduction to physical polymer science. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* (Vol. 31). <https://doi.org/10.1002/pola.1993.080310435>
- Tropea, C., & Yarin, A. L. (2007). *Springer handbook of experimental fluid mechanics* (Vol. 1).
- Viswanath, D. S., Ghosh, T. K., Prasad, D. H. L., Dutt, N. V. K., & Rani, K. Y. (2007). *Viscosity of Liquids*. (Springer, Ed.) (1ª).

Capítulo 3 – Densidades dos Glicóis e dos Polietilenoglicóis

Este capítulo é dedicado às medidas de densidade de glicóis (etilenoglicol, dietilenoglicol, trietilenoglicol, tetraetilenoglicol) e polietilenoglicóis de baixa massa molecular (PEG 200, PEG 400 e PEG 600). As medidas da densidade foram realizadas à pressão atmosférica utilizando-se um densímetro de tubo em U modelo DMA 5000 de Anton Paar. As medidas de densidade a pressões moderadamente altas foram efetuadas para temperaturas entre os 283 K e os 363 K exceto para o PEG 200 que foram de 283 K a 353 K para o PEG 400 entre 288 K e 353 K e para o PEG 600 entre 303 K e 353 K, numa gama de pressões de 0.1 MPa a 70.0 MPa, utilizando-se um densímetro de tubo vibrante em U modelo DMA HP de Anton Paar.

3.1. Densidade

A densidade, ρ , é uma propriedade termofísica bastante importante, sendo a precisão das suas medidas, bastante relevante. O conhecimento dos valores da densidade a diferentes pressões e temperaturas é deveras relevante a nível industrial (dimensionamento de equipamentos e no processo de otimização das condições operatórias) (Segovia et al., 2009).

Alguns dos métodos de determinação da densidade à pressão atmosférica são o hidrómetro, picnómetro, balança hidrostática e densímetros de tubo vibrante em U ou V (Assael et al., 2006). Os métodos de determinação da densidade a alta pressão podem ser Piezométricos (êmbolo de mercúrio, pistão e fole), volumétricos (picnómetro, métodos isocóricos, densímetros de tubo vibrante em U ou V), de pesagem hidrostática (flutuação, pesagem indireta, pesagem direta), métodos indiretos (constante dielétrica e índice de refração e velocidade do som) e de fio vibrante (Goodwin, Marsh, & Wakeham, 2003).

Destacando-se para a realização destas medidas, a utilização do densímetro de tubo vibrante, devido à sua precisão, o facto de ser uma técnica que permite a determinação das medidas de modo relativamente rápido e não ser necessário um grande volume de fluido. (Blencoe, Drummond, Seitz, & Nesbitt, 1996; Hynek, Hnědkovský, & Cibulka, 1997; Segovia et al., 2009).

O funcionamento do densímetro de tubo vibrante baseia-se, na oscilação mecânica de um tubo de vidro ou metal em forma de U ou V. As oscilações encontram-se próximas do valor da frequência de ressonância do tubo e, estão relacionadas com a massa do tubo, isto é, com a massa do fluido que se encontra no seu interior (Blencoe et al., 1996; Hynek et al., 1997). O modelo teórico do densímetro é baseado na suposição de

oscilações harmónicas que o tubo fornece de modo linear entre o quadrado do período de oscilação do tubo e a densidade do fluido no seu interior, sendo isto aplicado matematicamente pela equação (3.1) (Fitzgerald et al., 2000; Hynek et al., 1997).

$$\tau_p = 2\pi \sqrt{\frac{m_t - \rho V_t}{k}} \quad (3.1)$$

Onde, τ_p é a oscilação periódica, m_t a massa do tubo, ρ a densidade, V_t o volume do tubo e k a constante de força do tubo. A constante k depende da forma e do tamanho do tubo, sendo proporcional ao módulo Young do material que constitui o tubo. (Fitzgerald et al., 2000).

Segundo o manual do densímetro DMA HP de Anton Paar de alta pressão utilizado, o ajuste sobre uma gama alargada de temperaturas e pressões, deve ser efetuado de acordo com a equação (3.2) (Anton Paar, 2005).

$$\rho = \sum_{i,j,k} a_{ijk} P^i T^j p^k \quad (3.2)$$

Onde, ρ é a densidade, P o período de oscilação, T a temperatura, p a pressão absoluta e a são as constantes do aparelho determinadas por calibração (Anton Paar, 2005).

Na equação os termos de $i=1,3,5...$ são normalmente desprezados, sendo frequentemente os termos $i=0$ e $i=2$ termos suficientes. Quando a gama de densidades é larga pode ser necessário utilizar-se $i=4$, os termos $j=0$ e $j=3$ podem ser necessários e o mesmo aplica-se para os termos em k (Brito, Avelino, Caetano, & Fareleira, 2010).

As densidades podem ser correlacionadas pela aplicação da equação de Tait modificada, equação (3.3) (Dymond & Malhotra, 1988):

$$\rho = \rho_0(T) \left(1 - C \ln \frac{D(T)+p}{D(T)+p_0}\right)^{-1} \quad (3.3)$$

Onde, $\rho_0(T)$ representa a densidade a pressão 0.1 MPa, e é descrita pelo polinómio representado pela equação (3.4) (Dymond & Malhotra, 1988).

$$\rho_0 = \sum_{i=0}^2 b_i T^i \quad (3.4)$$

Onde, D , C e b_i , são parâmetros de ajuste. Sendo C independente da temperatura e $D(T)$ dependente da temperatura e descrito pela equação (3.5) (Dymond & Malhotra, 1988).

$$D = \sum_{i=0}^2 d_i T^i \quad (3.5)$$

A equação de Tait, permite a obtenção de resultados fidedignos mesmo quando se extrapolam densidades para valores de pressões elevadas.

A viscosidade pode afetar as medidas da densidade, uma vez que a viscosidade do fluido influencia o período de ressonância do tubo. Este efeito tem maior influência em fluidos muito viscosos, levando à necessidade da correção dos valores da densidade dos mesmos determinada com o densímetro de tubo vibrante DMA HP de Anton Paar (Diogo, Avelino, Caetano, & Fareleira, 2014). O densímetro DMA 5000 de Anton Paar tem em conta o efeito da viscosidade quando são realizadas as medidas de densidade (Brito et al., 2010).

O efeito da viscosidade na densidade foi determinado por Diogo et al (Diogo et al., 2014) para o densímetro DMA HP de Anton Paar, sendo dado pela seguinte equação (3.6).

$$\Delta\rho_{corr,calc} = \frac{\eta^{1/2}}{c_0 + c_1\eta^{1/2}} \quad (3.6)$$

Onde, $\Delta\rho_{corr,calc}$ é a correção da densidade em kg.m^{-3} , η é a viscosidade em mPa.s e c_0 e c_1 são parâmetros de ajuste c_0 em $\text{m}^3\text{kg}^{-1}(\text{mPa.s})^{0.5}$ e c_1 em m^3kg^{-1} , determinados anteriormente por (Diogo et al., 2014), tendo em conta as correções para os fluidos padrões de referência 20 AW e 200 GW, os valores de ajuste obtidos e os valores de RSMD e do *bias* encontram-se indicados na tabela 3.1.

Tabela 3.1 - Parâmetros de ajuste da equação (3.6) obtidos a partir dos resultados tabelados dos padrões de referência 20 AW e 200 GW, e valores de RSMD/% e *bias*/% determinados.

$c_0/(\text{m}^3\text{kg}^{-1}(\text{mPa.s})^{0.5})$	5.297
$c_1/(\text{m}^3\text{kg}^{-1})$	0.0847
RMSD/%	5.2
<i>bias</i> /%	0.3

Para se determinar a densidade corrigida aplica-se a equação (3.7).

$$\Delta\rho_{corr,exp} = \rho_{HP} - \rho_{ref} \quad (3.7)$$

Onde, $\Delta\rho_{corr,exp}$ é a correção da densidade em kg.m^{-3} , ρ_{HP} é a densidade obtida experimentalmente em kg.m^{-3} e ρ é a densidade corrigida em kg.m^{-3} .

3.2. Determinação das Densidades à pressão atmosférica

A determinação das densidades à pressão atmosférica foi realizada com um densímetro de tubo vibrante em U, Anton Paar modelo DMA 5000. A repetibilidade dos resultados da densidade é, de $1 \times 10^{-5} \text{ g.cm}^{-3}$ e a incerteza das medidas da densidade é de $\pm 0.2\%$, a temperatura foi medida com uma incerteza de $\pm 0.05 \text{ K}$.

3.2.1. Metodologia experimental

Realizou-se a determinação das densidades à pressão atmosférica do dietilenoglicol, trietilenoglicol, tetraetilenoglicol e do PEG 200, PEG 400 e PEG 600, estes fluidos foram previamente secos com peneiros moleculares de 4 \AA (ativados na estufa a 423 K).

A marca dos fluidos utilizados bem como a sua pureza encontra-se indicada na tabela 3.2. A quantidade de água presente nos fluidos foi determinada utilizando-se o método coulométrico usando um Karl Fisher, encontra-se indicada na tabela 3.3.

Tabela 3.2 - Caracterização dos fluidos utilizadas neste trabalho.

Fluido	Marca	Massa Molar/(g.mol ⁻¹) ^a	Pureza/fração massica ^b
PEG200	<i>Alfa Aesar</i>	190-210	-
PEG 400	<i>Alfa Aesar</i>	380-420	-
PEG 600	<i>Alfa Aesar</i>	570-630	-
Etilenoglicol	<i>Alfa Aesar</i>	62.07	0.990
Dietilenoglicol	<i>Sigma Aldrich</i>	106.12	0.990
Trietilenoglicol	<i>Alfa Aesar</i>	150.17	0.990
Tetraetilenoglicol	<i>Alfa Aesar</i>	194.23	0.990
Hexaetilenoglicol	<i>Aldrich</i>	282.33	0.970
Etanol	<i>Merck</i>	46.07	0.995

^a) Massa Molar referida pelo fornecedor.

^b) Pureza em fração mássica referida pelo fornecedor.

Tabela 3.3 - Quantidade de água $H_2O/(mg.kg^{-1})$, presente nos fluidos utilizadas na determinação da densidade.

Fluido	$H_2O/(mg.kg^{-1})$
Etilenoglicol	1204.4
Dietilenoglicol	412.0
Trietenoglicol	452.3
Tetraetenoglicol	172.5
PEG 200	326.8
PEG 400	369.5
PEG 600	217.4

Na determinação da densidade à pressão atmosférica, procedeu-se do mesmo modo para todos os fluidos em estudo. Começou-se por colocar o fluido no densímetro, deixou-se estabilizar a temperatura durante aproximadamente 60 minutos, à temperatura pretendida para a realização dos ensaios (293 K a 323 K de 10 em 10 K, exceto para o PEG 400 e PEG 600).

3.2.2. Resultados experimentais e tratamento dos resultados

Os valores das densidades obtidas à pressão atmosférica e das temperaturas correspondentes para os vários fluidos em estudo encontram-se indicadas na tabela 3.4 e representadas graficamente na figura 3.1 e 3.2. para os glicóis e PEGs, respetivamente.

Tabela 3.4 - Valores médios da temperatura T/K e densidade $\rho/(kg.m^{-3})$ dos ensaios realizados nos glicóis e nos PEGs.

Fluido	T/K	$\rho/(kg.m^{-3})$
Etilenoglicol	293.15	1113.2
	303.15	1106.2
	313.15	1099.2
	323.15	1092.0
Dietilenoglicol	293.15	1116.4
	303.15	1109.3
	313.15	1102.1
	323.15	1094.9

Capítulo 3 - Densidades dos Glicóis e dos Polietilenoglicóis

	293.15	1123.5
Trietilenoglicol	303.15	1115.8
	313.15	1108.0
	323.15	1100.3
	293.15	1123.8
Tetraetilenoglicol	303.15	1115.8
	313.15	1107.9
	323.15	1099.9
	293.15	1124.8
PEG 200	303.15	1116.8
	313.15	1108.8
	323.15	1100.9
	303.15	1117.8
PEG 400	313.15	1109.6
	323.15	1101.5
	303.15	1117.6
PEG 600	313.15	1109.4
	323.15	1101.2
	333.15	1093.1
	343.15	1085.0

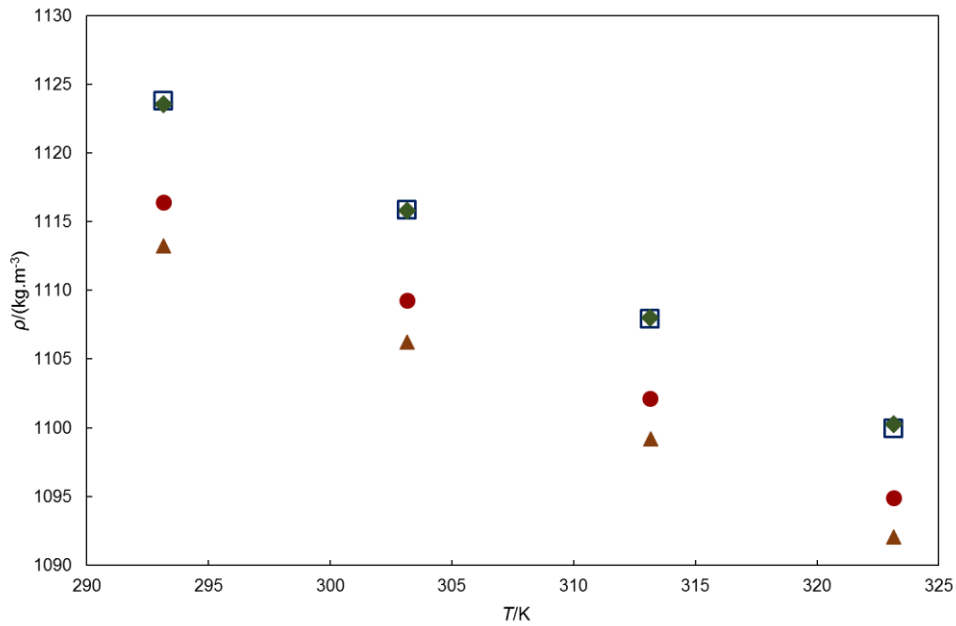


Figura 3.1 - Representação dos valores da densidade $\rho/(\text{kg}\cdot\text{m}^{-3})$ em função da temperatura T/K , \blacktriangle , etilenoglicol; \bullet , dietilenoglicol; \blacklozenge , trietilenoglicol; \square , tetraetilenoglicol.

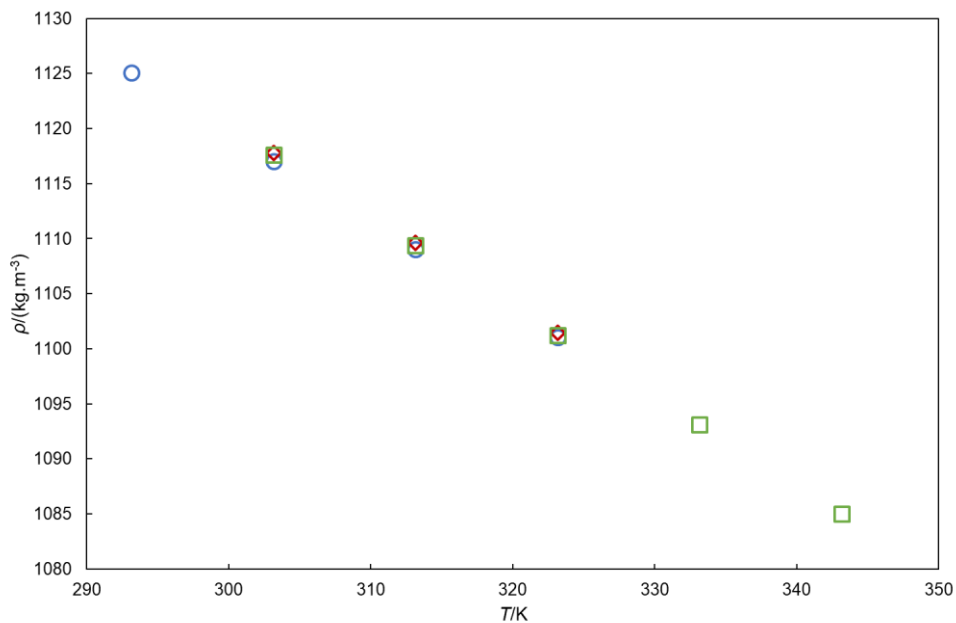


Figura 3.2 - Representação dos valores da densidade $\rho/(\text{kg}\cdot\text{m}^{-3})$ em função da temperatura T/K , \circ , PEG 200; \blacklozenge , PEG 400; \square , PEG 600.

Observando-se a figura 3.1 verifica-se que os valores das densidades do etilenoglicol dietilenoglicol à pressão atmosférica encontra-se mais distantes que os valores do trietilenoglicol e do tetraetilenoglicol que se encontram bastante próximas entre si, chegando mesmo o tetraetilenoglicol a apresentar valores mais baixos que o trietilenoglicol, comportamento que não se estava à espera. Este comportamento

também foi verificado nas medidas realizadas a alta pressão com o densímetro DMA HP, o gráfico da figura 3.3 representa as densidades dos glicóis determinadas à pressão atmosférica utilizando-se o densímetro de alta pressão. Este comportamento já foi verificado por outros autores, Crespo et al. (Crespo et al., 2017), obteve um comportamento semelhante ao determinar as densidades dos glicóis. Ao analisar-se a figura 3.2 verifica-se que os valores das densidades dos polietilenoglicóis encontram-se bastante próximas entre si, pode-se deste modo constatar que quanto maiores são as moléculas menor é o efeito dos grupos terminais hidróxido, passado a ser os grupos etileno que exercem uma maior influencia dos valores da densidade (Crespo et al., 2017).

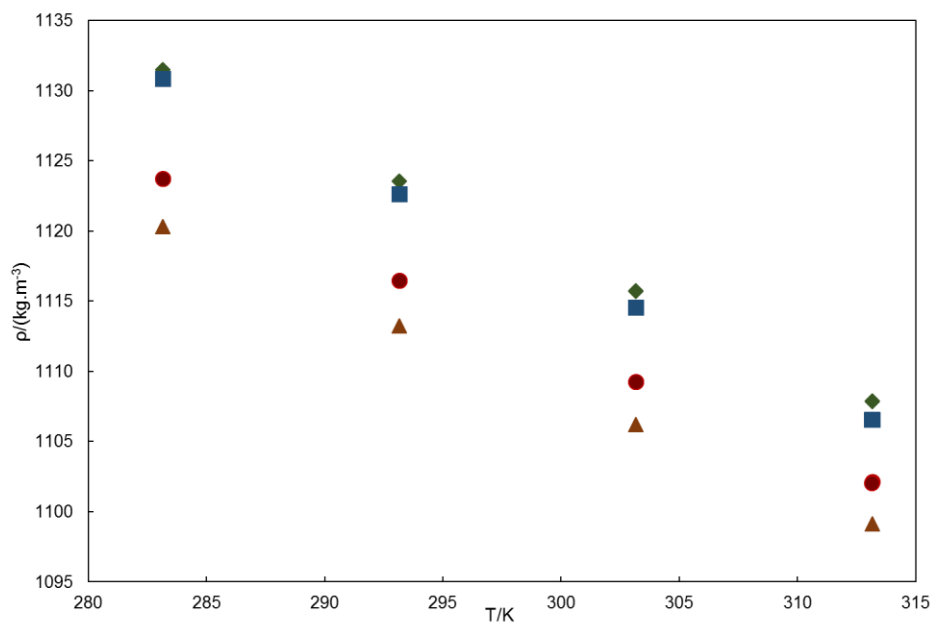


Figura 3.3 - Representação dos valores da densidade $\rho/(\text{kg.m}^{-3})$ medidas com o densímetro DMA HP à pressão atmosférica em função da temperatura T/K , ▲, etilenoglicol; ●, dietilenoglicol; ◆, trietilenoglicol; ■, tetraetilenoglicol.

Os valores obtidos para os vários fluidos foram correlacionados por um polinômio de segundo grau, (equação (3.4)), como existem menos dados experimentais para o PEG 400 optou-se por utilizar um polinômio de primeiro grau. Na tabela 3.3 encontram-se indicados os parâmetros da equação para cada um dos fluidos em estudo.

Foram determinados os valores do RSMD, AAD e *bias* através da aplicação da equação (A.1), (A.2) e (A.3) em apêndice, os valores obtidos encontram-se indicados na tabela 3.5.

Caracterização de poli (etileno glicóis) - PEGs

Tabela 3.5 - Parâmetros do ajuste à pressão atmosférica e parâmetros estatísticos.

Fluido	<i>Parâmetros</i>		<i>Parâmetros Estatísticos</i>	
Etilenoglicol	$b_0/(kg.m^{-3})$	1287.221	RMSD/%	2.34×10^{-4}
	$b_1/(kg.m^{-3}.K^{-1})$	-0.4917	AAD/%	2.62×10^{-4}
	$b_2/(kg.m^{-3}.K^{-2})$	-0.00035	BIAS/%	0
Dietilenoglicol	$b_0/(kg.m^{-3})$	1298.621	RMSD/%	2.86×10^{-6}
	$b_1/(kg.m^{-3}.K^{-1})$	-0.5358	AAD/%	2.56×10^{-6}
	$b_2/(kg.m^{-3}.K^{-2})$	-0.00029	BIAS/%	0
Trietilenoglicol	$b_0/(kg.m^{-3})$	1348.277	RMSD/%	6.37×10^{-4}
	$b_1/(kg.m^{-3}.K^{-1})$	-0.7583	AAD/%	6.24×10^{-4}
	$b_2/(kg.m^{-3}.K^{-2})$	-0.00003	BIAS/%	-2.42×10^{-8}
Tetraetilenoglicol	$b_0/(kg.m^{-3})$	1353.730	RMSD/%	3.88×10^{-5}
	$b_1/(kg.m^{-3}.K^{-1})$	-0.7761	AAD/%	3.47×10^{-5}
	$b_2/(kg.m^{-3}.K^{-2})$	-0.00003	BIAS/%	0
PEG200	$b_0/(kg.m^{-3})$	1368.493	RMSD/%	1.59×10^{-3}
	$b_1/(kg.m^{-3}.K^{-1})$	-0.8649	AAD/%	1.42×10^{-3}
	$b_2/(kg.m^{-3}.K^{-2})$	0.00011	BIAS/%	1.50×10^{-7}
PEG 400	$b_0/(kg.m^{-3})$	1365.048	RMSD/%	5.04×10^{-4}
	$b_1/(kg.m^{-3}.K^{-1})$	-0.8157	AAD/%	5.03×10^{-4}
	_____	_____	BIAS/%	1.39×10^{-4}
PEG 600	$b_0/(kg.m^{-3})$	1380.611	RMSD/%	7.85×10^{-5}
	$b_1/(kg.m^{-3}.K^{-1})$	-0.9141	AAD/%	3.92×10^{-5}
	$b_2/(kg.m^{-3}.K^{-2})$	0.00015	BIAS/%	-3.05×10^{-5}

3.3. Densidades dos Glicóis e dos Polietilenoglicóis a pressões moderadamente altas

As medidas de densidade a pressões moderadas foram realizadas com o densímetro de tubo vibrante Anton Paar DMA HP, usando o densímetro DMA 5000 de Anton Paar como dispositivo de leitura. A repetibilidade dos resultados da densidade é, de 1×10^{-5} g.cm⁻³ com uma incerteza de $\pm 0.2\%$ (Brito et al., 2010).

A calibração do densímetro foi realizada com água e tolueno, numa gama de temperaturas de 273.15 K a 368.15 K e para pressão de 0.1 MPa até 70.0 MPa por Brito et al. (Brito et al., 2010). A calibração foi testada com água utilizando os dados de Wagner et al. (Wagner & Pruß, 2002).

A temperatura foi medida com uma incerteza de ± 0.05 K. A pressão foi criada por um compressor (equipamento de alta pressão, cuja pressão máxima é de 414.0 MPa), medida usando um transdutor Setra Systems Inc., modelo 280E 0 a 70.0 MPa, com uma incerteza de 0.11% (Brito et al., 2010). A figura 3.4 representa o equipamento de medida das densidades a pressões moderadas.

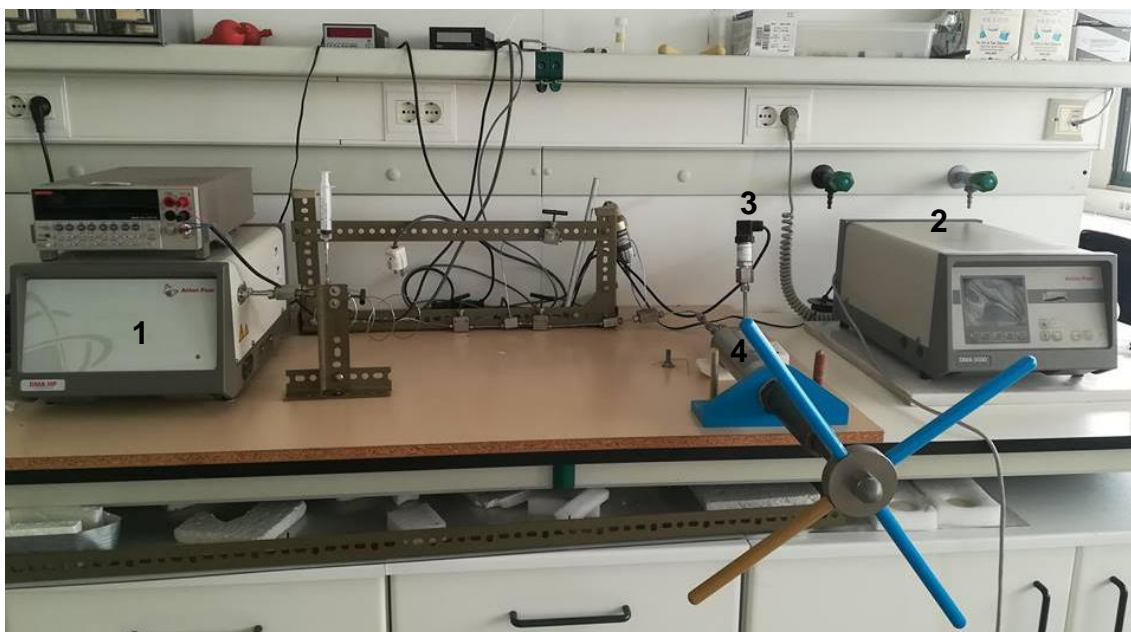


Figura 3.4 - Representação do equipamento das medidas da densidade a pressão moderada, 1- densímetro de tubo vibrante Anton Paar DMA HP; 2- densímetro DMA 5000; 3- manômetro; 4- compressor.

3.3.1. Metodologia experimental

Determinou-se densidades a pressões moderadamente altas do etilenoglicol, dietilenoglicol, trietilenoglicol, tetraetilenoglicol e do PEG 200, PEG 400 e PEG 600, estes fluidos foram previamente secos com peneiros moleculares de 4 Å (ativados na estufa a 423 K).

Na tabela 3.6 encontra-se indicada a água presente em cada fluido, esta foi determinada utilizando-se o Karl Fisher. A marca e a pureza dos fluidos encontram-se indicados na tabela 3.2.

Tabela 3.6 - Quantidade de água $H_2O/(mg.kg^{-1})$, presente nos fluidos utilizadas na determinação da densidade.

Fluido	$H_2O/(mg.kg^{-1})$
PEG200	115.7
PEG 400	52.9
PEG 600	263.3
Etilenoglicol	1598.4
Dietilenoglicol	279.9
Trietilenoglicol	322.6
Tetraetilenoglicol	318.2

Procedeu-se do mesmo modo para se determinar a densidade de todos os fluidos em estudo. Primeiramente inseriu-se o fluido na linha do densímetro, deixou-se estabilizar a temperatura no valor pretendido durante aproximadamente duas horas, de modo a garantir que esta se encontra estável.

Seguidamente procedeu-se à variação da pressão com o auxílio do compressor, deixou-se estabilizar a pressão, para se garantir que o valor do período obtido corresponde à temperatura e pressão estáveis.

As medidas de densidade dos glicóis a pressões moderadamente altas foram realizadas para valores de pressão entre 0.1 MPa e 70.0 MPa e para temperaturas entre os 283 K e os 363 K. Para o PEG 200 a gama de temperaturas foi de 283 K a 353 K, do PEG 400 entre 288K a 353 K. Para PEG 600, devido às suas propriedades físicas, nomeadamente ao seu alto ponto de solidificação, as medidas foram realizadas entre 303 K e 353 K, sendo que para a temperatura de 303 K a pressão variou entre 0.1 MPa e 20.0 MPa e para a temperatura de 313 K a pressão variou entre 0.1 MPa e 40.0 MPa.

3.3.2. Resultados

Nas figuras de 3.5 a 3.8 encontra-se a representação gráfica dos valores das densidades dos glicóis obtidas pelo densímetro DMA HP, não corrigidos, em função da pressão, estes valores foram obtidos após a estabilização da temperatura e da pressão, estes encontram-se na tabela 3.10 a 3.13, (estas não se encontram de seguida porque também contêm os valores da viscosidade e da densidade corrigida, de modo evitar a duplicação de tabelas optou-se por colocar estes valores numa só tabela referente a cada um dos fluidos).

Cerca de metade dos valores foram obtidos na pressurização e os restantes na despressurização dos fluidos, para se verificar se existiam ou não indícios de histerese nas medidas efetuadas, a determinação da densidade dos fluidos à pressão atmosférica foi realizada no início e no fim da realização das restantes pressões com o objetivo de se verificar a repetibilidades dos ensaios realizados. Os resultados obtidos não apresentam indícios de histerese, e verificou-se a repetibilidade dos resultados com a determinação do valor da densidade à pressão atmosférica no início e no fim das restantes pressões em cada temperatura.

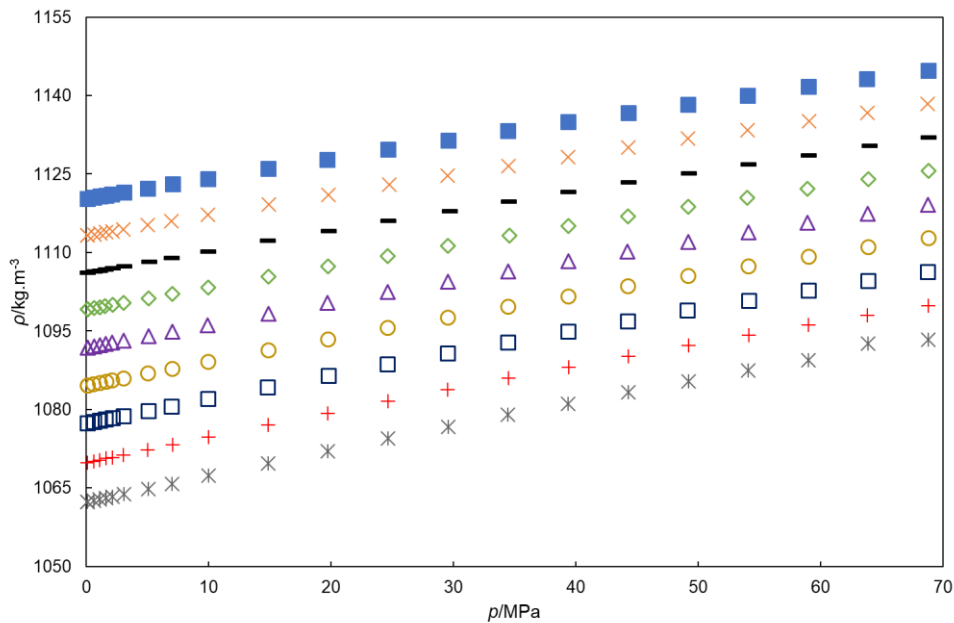


Figura 3.5 - Densidade ρ /($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$), do etilenoglicol obtida com o densímetro Anton Paar DMA HP em função da pressão p /MPa, ■, 283.15 K; ×, 293.15 K; -, 303.15 K; ◇, 313.15 K; △, 323.15 K; ○, 333.15 K; □, 343.15 K; +, 353.15 K; *, 363.15 K.

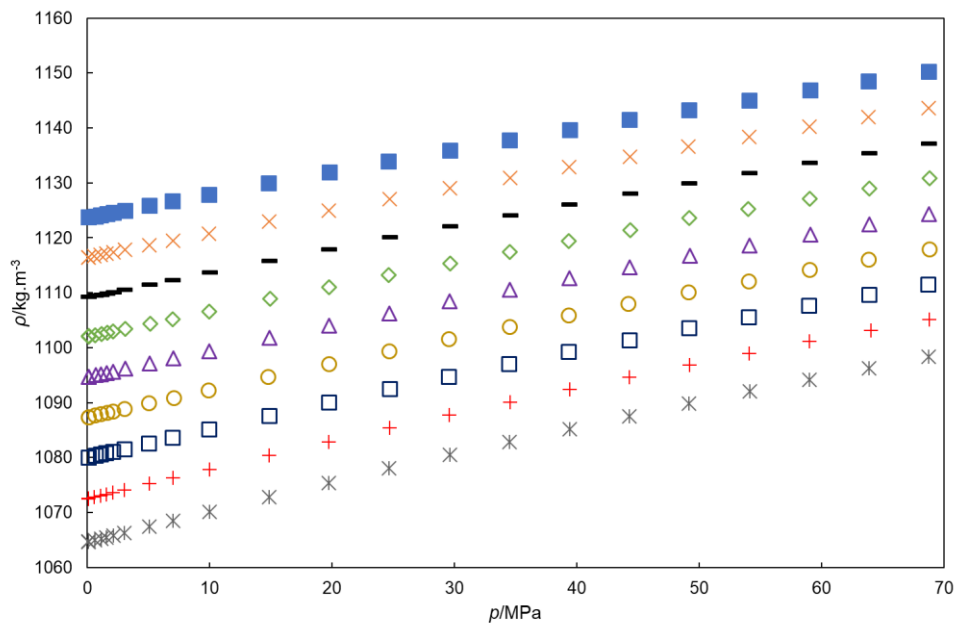


Figura 3.6 - Densidade ρ /(kg.m⁻³), do dietilenoglicol obtida com o densímetro Anton Paar DMA HP em função da pressão p /MPa, ■, 283.15 K; ×, 293.15 K; -, 303.15 K; ◇, 313.15 K; △, 323.15 K; ○, 333.15 K; □, 343.15 K; +, 353.15 K; *, 363.15 K.

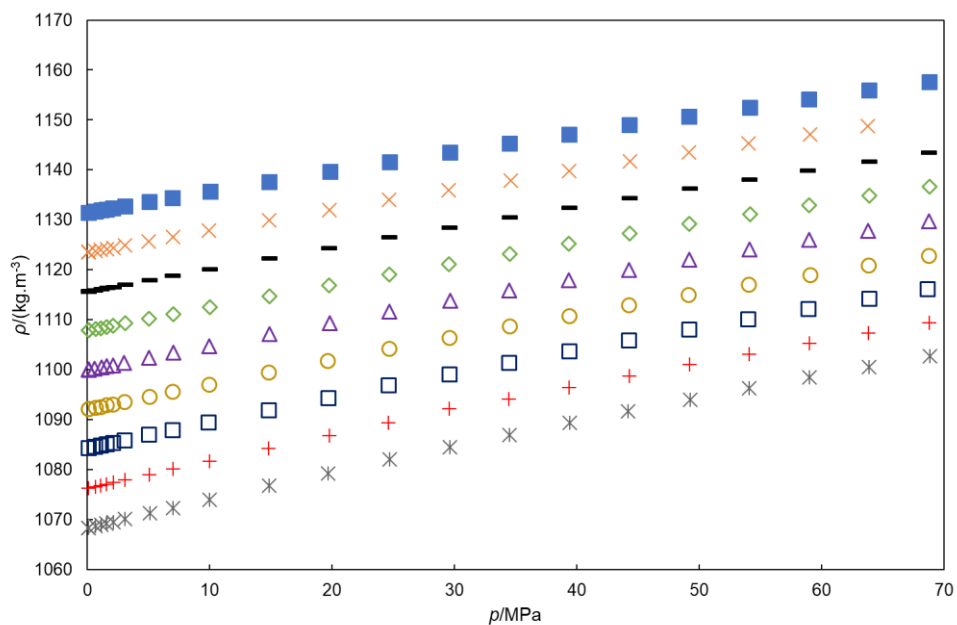


Figura 3.7 - Densidade ρ /(kg.m⁻³), do trietenoglicol obtida com o densímetro Anton Paar DMA HP em função da pressão p /MPa, ■, 283.15 K; ×, 293.15 K; -, 303.15 K; ◇, 313.15 K; △, 323.15 K; ○, 333.15 K; □, 343.15 K; +, 353.15 K; *, 363.15 K.

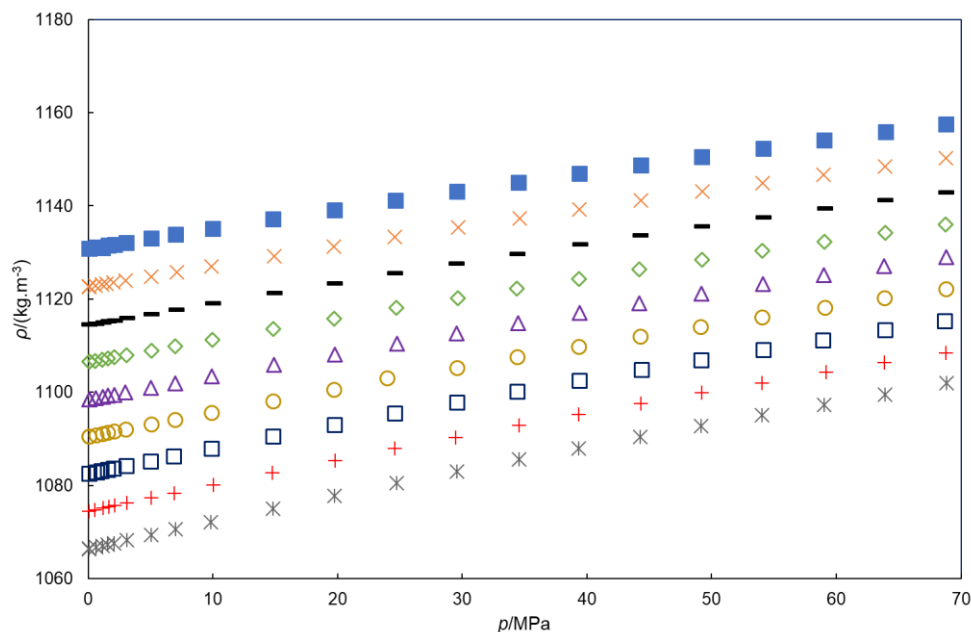


Figura 3.8 - Densidade $\rho/(\text{kg.m}^{-3})$, do tetraetilenoglicol obtida com o densímetro Anton Paar DMA HP em função da pressão p/MPa , ■, 283.15 K; ×, 293.15 K; -, 303.15 K; ◇, 313.15 K; △, 323.15 K; ○, 333.15 K; □, 343.15 K; +, 353.15 K; *, 363.15 K.

Nas figuras de 3.9 a 3.11 encontram-se representados graficamente os valores das densidades dos PEGs obtidas em função da pressão, estes valores foram obtidos após a estabilização da temperatura e da pressão. Na tabela de 3.7 a 3.9 encontram-se os valores da densidade obtidos, bem como a pressão e a temperatura correspondentes, os resultados da densidade dos polietilenoglicóis não se encontram corrigidos, devido à inexistência de dados da viscosidade que permitam a realização desta correção. Na literatura não foram encontrados valores da viscosidade dos PEGs a pressões acima da atmosfera e não foram ainda realizadas as medidas de viscosidade destes fluidos neste trabalho experimental, essas medidas serão realizadas futuramente.

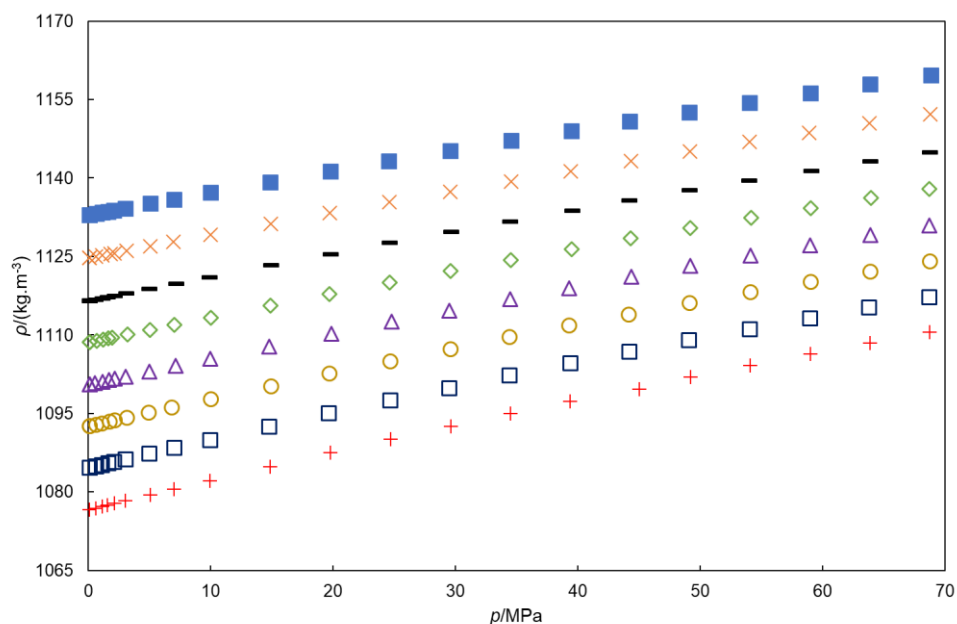


Figura 3.9 - Densidade ρ /(kg.m⁻³), do PEG 200 obtida com o densímetro Anton Paar DMA HP em função da pressão p /MPa, ■, 283.15 K; ×, 293.15 K; -, 303.15 K; ◇, 313.15 K; △, 323.15 K; ○, 333.15 K; □, 343.15 K; +, 353.15 K.

Tabela 3.7 - Dados da temperatura T /K, pressão p /MPa e densidade ρ_{HP} /(kg.m⁻³) do PEG 200 obtidos com o densímetro Antoon Paar DMA HP, correspondente a cada ensaio.

T /K	p /MPa	ρ_{HP} (kg.m ⁻³)	T /K	p /MPa	ρ_{HP} (kg.m ⁻³)	T /K	p /MPa	ρ_{HP} (kg.m ⁻³)
283.15	0.10	1133.0		39.5	1133.8		6.83	1096.1
	0.10	1133.0		44.16	1135.7		9.99	1097.7
	0.64	1133.2		49.1	1137.7		14.92	1100.2
	1.16	1133.4		53.96	1139.6		19.72	1102.6
	1.59	1133.6		59.03	1141.4		24.68	1105.0
	2.10	1133.8		63.89	1143.2		29.61	1107.3
	3.04	1134.2		68.72	1145.0		34.41	1109.6
	5.07	1135.1	313.15	0.10	1108.6		39.28	1111.8
	6.99	1135.9		0.10	1108.6		44.16	1113.9
	9.97	1137.2		0.66	1108.9		49.16	1116.1
	14.87	1139.2		1.19	1109.1		54.11	1118.2
	19.79	1141.3		1.62	1109.3		59.03	1120.2
	24.53	1143.2		1.92	1109.5		63.89	1122.1
	29.55	1145.2		3.18	1110.1		68.78	1124.1
	34.53	1147.1		5.05	1111.0	343.15	0.10	1084.7
	39.46	1149.0		7.03	1111.9		0.10	1084.7
	44.21	1150.8		10.02	1113.3		0.61	1084.9
	49.08	1152.6		14.87	1115.6		1.09	1085.2
	54.04	1154.4		19.71	1117.8		1.62	1085.5
	59.02	1156.2		24.64	1120.0		2.12	1085.7
	63.86	1157.9		29.62	1122.2		3.02	1086.2

Capítulo 3 - Densidades dos Glicóis e dos Polietilenoglicóis

	68.84	1159.6		34.53	1124.3		5.00	1087.3
293.15	0.10	1124.8		39.48	1126.4		7.03	1088.4
	0.10	1124.8		44.29	1128.4		9.94	1089.9
	0.62	1125.0		49.2	1130.4		14.79	1092.5
	1.12	1125.2		54.14	1132.4		19.64	1095.0
	1.81	1125.5		59.02	1134.3		24.70	1097.5
	2.14	1125.6		63.94	1136.1		29.51	1099.9
	3.10	1126.1		68.72	1138.0		34.43	1102.2
	5.08	1127.0	323.15	0.10	1100.6		39.37	1104.6
	6.95	1127.8		0.10	1100.6		44.23	1106.8
	9.96	1129.1		0.55	1100.8		49.07	1109.0
	14.88	1131.2		1.14	1101.1		54.04	1111.1
	19.71	1133.3		1.69	1101.4		58.96	1113.2
	24.58	1135.3		2.14	1101.6		63.81	1115.2
	29.58	1137.4		3.07	1102.1		68.73	1117.3
	34.53	1139.4		4.99	1103.0	353.14	0.10	1076.7
	39.44	1141.3		7.13	1104.1		0.10	1076.7
	44.31	1143.2		9.95	1105.5		0.59	1076.9
	49.16	1145.1		14.75	1107.8		1.11	1077.2
	54.01	1146.9		19.85	1110.2		1.58	1077.5
	58.88	1148.7		24.76	1112.5		2.15	1077.8
	63.84	1150.4		29.48	1114.7		3.01	1078.3
	68.79	1152.2		34.46	1116.9		5.06	1079.4
303.15	0.10	1116.6		39.29	1119.0		7.01	1080.5
	0.10	1116.6		44.37	1121.2		9.91	1082.2
	0.57	1116.8		49.17	1123.2		14.84	1084.8
	1.12	1117.1		54.11	1125.2		19.77	1087.5
	1.57	1117.3		59.00	1127.2		24.70	1090.1
	2.14	1117.6		63.88	1129.1		29.60	1092.6
	3.06	1118.0		68.73	1131.0		34.48	1095.0
	4.93	1118.8	333.15	0.10	1092.6		39.36	1097.4
	7.15	1119.9		0.10	1092.6		45.02	1099.6
	9.87	1121.1		0.64	1092.9		49.20	1102.0
	14.92	1123.4		1.12	1093.1		54.10	1104.2
	19.76	1125.5		1.71	1093.5		59.00	1106.4
	24.59	1127.7		2.13	1093.7		63.89	1108.5
	29.62	1129.7		3.14	1094.2		68.75	1110.5
	34.44	1131.8		4.94	1095.1			

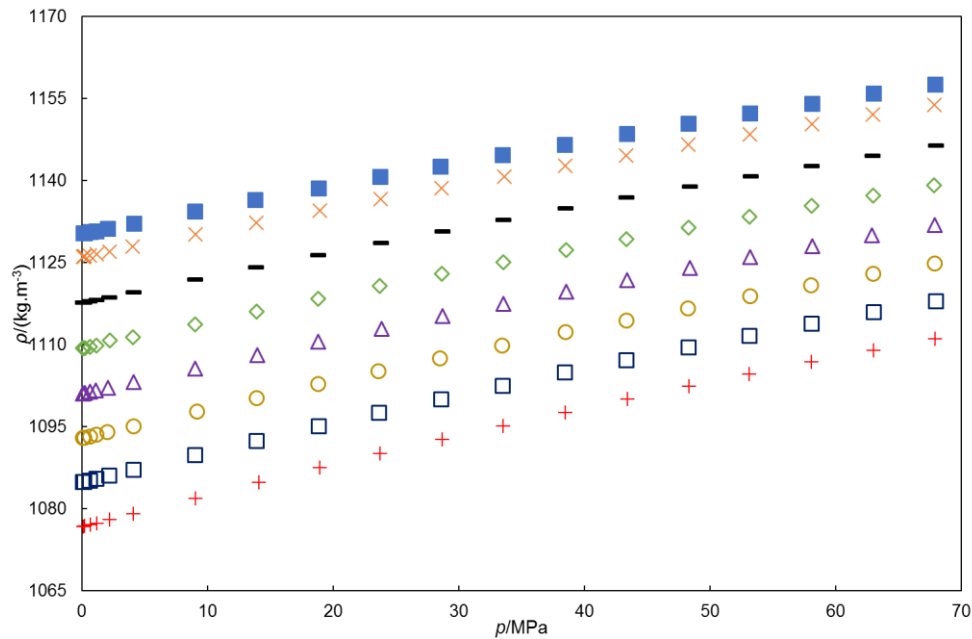


Figura 3.10 - Densidade ρ /(kg.m⁻³), do PEG 400 obtida com o densímetro Anton Paar DMA HP em função da pressão p /MPa, \blacksquare , 288.15 K; \times , 293.15 K; $-$, 303.15 K; \blacklozenge , 313.15 K; \blacktriangle , 323.15 K; \circ , 333.15 K; \square , 343.15 K; $+$, 353.15 K.

Tabela 3.8 - Dados da temperatura T /K, pressão p /MPa e densidade ρ_{HP} /(kg.m⁻³) do PEG 400 obtidos com o densímetro Antoon Paar DMA HP, correspondente a cada ensaio.

T /K	p /MPa	ρ_{HP} /(kg.m ⁻³)	T /K	p /MPa	ρ_{HP} /(kg.m ⁻³)	T /K	p /MPa	ρ_{HP} /(kg.m ⁻³)
288.15	0.10	1130.4	313.15	43.35	1136.9	343.15	13.93	1100.3
	0.10	1130.4		48.38	1138.9		18.83	1102.7
	0.20	1130.4		53.22	1140.8		23.61	1105.1
	0.67	1130.6		58.07	1142.7		28.52	1107.5
	1.15	1130.8		62.94	1144.5		33.43	1109.9
	2.04	1131.2		67.96	1146.4		38.50	1112.2
	4.14	1132.2		0.10	1109.4		43.35	1114.4
	9.01	1134.3		0.10	1109.4		48.24	1116.7
	13.81	1136.5		0.23	1109.4		53.21	1118.8
	18.84	1138.6		0.65	1109.6		58.03	1120.8
	23.73	1140.7		1.15	1109.9		62.95	1122.9
	28.53	1142.6		2.22	1110.8		67.85	1124.8
	33.49	1144.7		4.06	1111.3		0.10	1084.8
	38.43	1146.6		9.02	1113.7		0.10	1084.8
	43.35	1148.6		13.9	1116.1		0.20	1084.8
	48.25	1150.4		18.82	1118.4		0.66	1085.1
53.15	1152.3	23.73	1120.7	1.19	1085.4			
58.09	1154.1	28.65	1122.9	2.19	1086.0			
62.98	1155.9	33.57	1125.1	4.11	1087.0			
67.89	1157.6	38.55	1127.3	9.02	1089.8			
293.15	0.10	1126.1	43.36	1129.3	13.91	1092.4		
	0.10	1126.1	48.30	1131.4	18.87	1095.1		
	0.22	1126.1	53.13	1133.3	23.64	1097.5		

Capítulo 3 - Densidades dos Glicóis e dos Polietilenoglicóis

	0.61	1126.3		58.08	1135.3		28.60	1100.0
	1.18	1126.6		62.96	1137.2		33.49	1102.5
	2.20	1127.0		67.81	1139.1		38.45	1104.9
	4.04	1127.9	323.15	0.10	1101.1		43.35	1107.2
	9.02	1130.1		0.10	1101.1		48.31	1109.5
	13.88	1132.3		0.22	1101.1		53.15	1111.6
	18.94	1134.5		0.66	1101.4		58.07	1113.8
	23.80	1136.6		1.12	1101.6		63.02	1115.9
	28.65	1138.7		2.10	1102.1		67.97	1118.0
	33.61	1140.7		4.12	1103.2	353.16	0.10	1076.7
	38.47	1142.7		9.01	1105.6		0.10	1076.8
	43.31	1144.6		13.97	1108.1		0.20	1076.8
	48.25	1146.5		18.79	1110.5		0.66	1077.0
	53.15	1148.4		23.86	1112.9		1.18	1077.4
	58.12	1150.3		28.69	1115.2		2.20	1078.0
	62.94	1152.1		33.53	1117.4		4.10	1079.1
	67.83	1153.8		38.52	1119.7		9.06	1081.9
303.15	0.10	1117.7		43.40	1121.8		14.11	1084.8
	0.10	1117.7		48.37	1124.0		18.94	1087.4
	0.19	1117.7		53.16	1126.0		23.74	1090.0
	0.63	1117.9		58.12	1128.0		28.67	1092.6
	1.18	1118.2		62.88	1129.9		33.53	1095.1
	2.20	1118.6		67.89	1131.9		38.49	1097.6
	4.10	1119.5	333.15	0.10	1093.0		43.41	1100.0
	9.03	1121.9		0.10	1093.0		48.32	1102.4
	13.86	1124.1		0.18	1093.0		53.10	1104.6
	18.82	1126.4		0.65	1093.2		58.07	1106.8
	23.81	1128.6		1.16	1093.5		62.99	1109.0
	28.69	1130.7		2.06	1094.0		67.88	1111.1
	33.55	1132.8		4.12	1095.1			
	38.50	1134.9		9.16	1097.8			

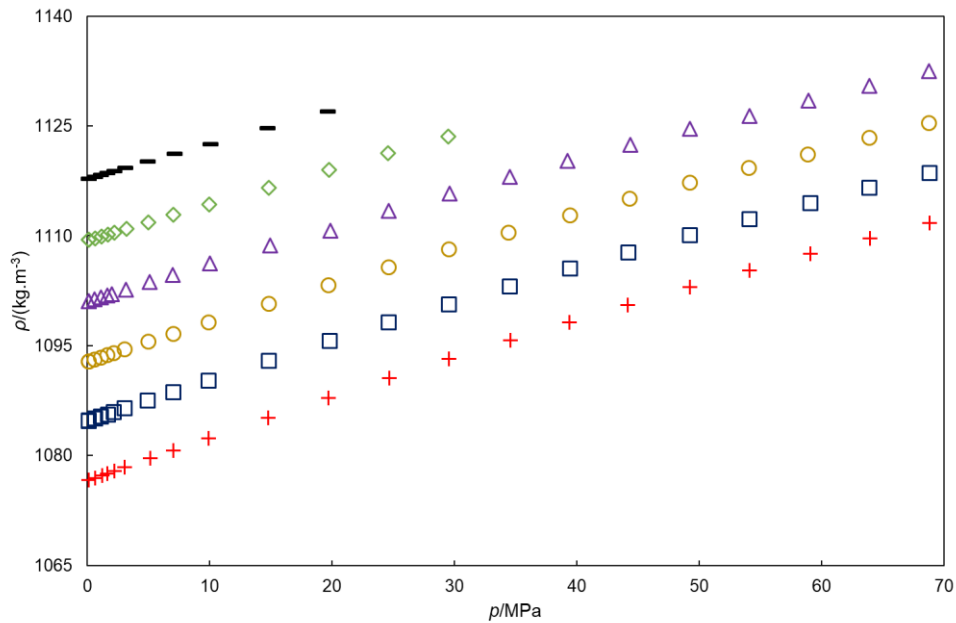


Figura 3.11 - Densidade ρ /(kg.m⁻³), do PEG 600 obtida com o densímetro Anton Paar DMA HP em função da pressão p /MPa, -, 303.15 K; \diamond , 313.15 K; \triangle , 323.15 K; \circ , 333.15 K; \square , 343.15 K; $+$, 353.15 K.

Tabela 3.9 - Dados da temperatura T /K, pressão p /MPa e densidade ρ_{HP} /(kg.m⁻³) do PEG 600 obtidos com o densímetro Antoon Paar DMA HP, correspondente a cada ensaio.

T /K	p /MPa	ρ_{HP} /(kg.m ⁻³)	T /K	p /MPa	ρ_{HP} /(kg.m ⁻³)	T /K	p /MPa	ρ_{HP} /(kg.m ⁻³)
303.15	0.10	1117.8	333.15	19.86	1110.7	353.15	3.06	1086.4
	0.10	1117.8		24.62	1113.4		4.92	1087.5
	0.61	1118.0		29.58	1115.8		7.03	1088.6
	1.12	1118.3		34.51	1118.1		9.91	1090.2
	1.62	1118.5		39.23	1120.2		14.84	1093.0
	2.19	1118.8		44.34	1122.5		19.82	1095.6
	3.08	1119.2		49.25	1124.6		24.63	1098.1
	4.92	1120.1		54.11	1126.3		29.55	1100.7
	7.12	1121.2		58.91	1128.4		34.52	1103.1
	10.04	1122.5		63.90	1130.5		39.43	1105.5
14.73	1124.7	68.79	1132.5	44.19	1107.7			
19.62	1127.0	0.10	1092.9	49.24	1110.1			
313.15	0.10	1109.4	0.10	1092.9	54.09	1112.3		
	0.10	1109.4	0.58	1093.1	59.10	1114.5		
	0.64	1109.7	1.10	1093.4	63.90	1116.5		
	1.16	1109.9	1.64	1093.7	68.83	1118.6		
	1.69	1110.2	2.16	1094.0	0.10	1076.7		
	2.19	1110.5	3.04	1094.5	0.10	1076.7		
	3.19	1111.0	4.97	1095.5	0.62	1077.0		
	4.98	1111.8	7.04	1096.6	1.19	1077.3		
7.03	1112.9	9.93	1098.2	1.61	1077.5			

Capítulo 3 - Densidades dos Glicóis e dos Polietilenoglicóis

	9.97	1114.3		14.82	1100.7	2.19	1077.9
	14.81	1116.5		19.71	1103.2	3.03	1078.4
	19.76	1119.0		24.64	1105.7	5.13	1079.6
	24.59	1121.3		29.55	1108.1	7.00	1080.7
	29.50	1123.5		34.40	1110.5	9.88	1082.4
	34.45	1125.7		39.42	1112.8	14.80	1085.2
	39.37	1133.0		44.29	1115.1	19.68	1087.9
323.15	0.10	1101.1		49.23	1117.3	24.69	1090.6
	0.10	1101.1		54.06	1119.2	29.52	1093.2
	0.61	1101.3		58.88	1121.1	34.56	1095.8
	1.11	1101.6		63.88	1123.3	39.41	1098.2
	1.61	1101.9		68.79	1125.4	44.17	1100.6
	2.01	1102.1	343.15	0.10	1084.8	49.21	1103.0
	3.15	1102.7		0.10	1084.8	54.10	1105.3
	5.11	1103.7		0.63	1085.0	59.06	1107.5
	6.99	1104.7		1.13	1085.3	63.95	1109.7
	9.99	1106.2		1.67	1085.6	68.83	1111.7
	14.91	1108.7		2.14	1085.9		

3.3.3. Tratamento de Resultados

3.3.3.1. Glicóis

Os valores de densidade obtidos experimentalmente têm de ser corrigidos como referido no ponto 3.1., o facto de existirem dados de viscosidade permite efetuar a correção das densidades. A correção das densidades dos fluidos foi realizada através da aplicação das equações (3.6) e (3.7), estas equações permitem corrigir o valor da densidade obtida com o densímetro de tubo em U, tendo em conta o valor das viscosidades calculadas na mesma gama de temperatura e pressão. Assim sendo, é necessário calcular a viscosidade para o mesmo par, pressão e temperatura, em que a densidade foi medida.

Os valores das densidades obtidas experimentalmente (ρ_{HP}), das viscosidades (η) e das densidades corrigidas (ρ) dos glicóis encontram-se indicados nas tabelas de 3.10 a 3.13. A viscosidade do etilenoglicol e do dietilenoglicol indicadas na tabela 3.10 e 3.11, foram valores previstos pela aplicação da equação de Andrade's modificada (equação (3.8)). (Sagdeev, Fomina, Mukhamedzyanov, & Abdulagatov, 2012).

$$\ln \eta(T) = \ln \eta_{\infty} + D_0(p) \frac{T_0}{(T-T_0)} + D_1(p) \frac{T_0^2}{(T-T_0)^2} \quad (3.8)$$

Onde, $\ln(\eta_{\infty})$, D_0 , D_1 , encontram-se em função da pressão, T é a temperatura e T_0 um parâmetro que depende da temperatura.

Sagdeev *et al*, determinou os parâmetros $\ln(\eta_{\infty})$, D_0 , D_1 , utilizando as equações (3.9) a (3.11), para o etilenoglicol e dietilenoglicol através dos valores obtidos experimentalmente com os componentes puros, com valor do desvio absoluto médio (AAD) de 1.69% e 0.77%, respetivamente (Sagdeev et al., 2012).

$$\ln \eta_{\infty} = \eta_0 + \eta_1 p + \eta_2 p^2 \quad (3.9)$$

$$D_0 = d_0 + d_1 p \quad (3.10)$$

$$D_1 = d_2 + d_3 p + d_4 p^2 \quad (3.11)$$

As densidades do trietilenoglicol e do tetraetilenoglicol foram corrigidas tendo em conta os valores de viscosidade determinados experimentalmente do presente trabalho, tendo-se utilizado para tal as viscosidades correlacionadas pela equação de Vogel-Fulcher-Tammann (equação 4.14).

Capítulo 3 - Densidades dos Glicóis e dos Polietilenoglicóis

Tabela 3.10 - Dados da temperatura T/K , pressão p/MPa , densidade do etilenoglicol obtidos com o densímetro Antoon Paar DMA HP $\rho_{HP}/(kg.m^{-3})$, densidade corrigida $\rho/(kg.m^{-3})$ e viscosidade $\eta/(mPa.s)$, de cada ensaio.

T/K	p/MPa	$\rho_{HP}/(kg.m^{-3})$	$\eta/(mPa.s)$	$\rho/(kg.m^{-3})$	T/K	p/MPa	$\rho_{HP}/(kg.m^{-3})$	$\eta/(mPa.s)$	$\rho/(kg.m^{-3})$
283.15	0.10	1120.3	34.46	1119.8		19.69	1100.3	7.56	1100.0
	0.10	1120.3	34.46	1119.8		24.60	1102.4	7.71	1102.0
	0.61	1120.5	34.54	1120.0		29.54	1104.4	7.86	1104.0
	1.12	1120.7	34.63	1120.2		34.47	1106.4	8.01	1106.0
	1.60	1120.9	34.70	1120.4		39.41	1108.3	8.17	1107.9
	2.06	1121.1	34.78	1120.5		44.23	1110.2	8.32	1109.8
	3.05	1121.5	34.95	1120.9		49.18	1112.1	8.48	1111.7
	5.00	1122.2	35.28	1121.6		54.11	1113.9	8.65	1113.5
	7.05	1123.0	35.64	1122.5		58.92	1115.7	8.81	1115.3
	9.94	1124.1	36.14	1123.5		63.82	1117.4	8.97	1117.0
	14.86	1126.0	37.01	1125.5		68.78	1119.2	9.15	1118.8
	19.66	1127.8	37.87	1127.2	333.15	0.10	1084.6	5.19	1084.3
	24.66	1129.7	38.79	1129.1		0.10	1084.6	5.19	1084.3
	29.59	1131.5	39.72	1130.9		0.61	1084.9	5.20	1084.5
	34.46	1133.2	40.66	1132.6		1.10	1085.1	5.21	1084.8
	39.38	1134.9	41.63	1134.3		1.61	1085.3	5.22	1085.0
	44.28	1136.7	42.61	1136.1		2.12	1085.6	5.23	1085.3
	49.17	1138.3	43.62	1137.7		3.04	1086.0	5.25	1085.7
	54.02	1140.0	44.63	1139.4		5.01	1086.9	5.29	1086.6
	59.01	1141.7	45.70	1141.0		7.04	1087.8	5.33	1087.5
	63.76	1143.2	46.75	1142.6		9.95	1089.1	5.39	1088.8
	68.78	1144.8	47.87	1144.2		14.88	1091.3	5.50	1091.0
293.15	0.10	1113.2	21.48	1112.7		19.77	1093.4	5.60	1093.1
	0.10	1113.2	21.48	1112.7		24.61	1095.6	5.71	1095.2
	0.64	1113.5	21.53	1113.0		29.56	1097.6	5.82	1097.3
	1.15	1113.7	21.58	1113.2		34.47	1099.6	5.93	1099.3
	1.63	1113.9	21.63	1113.4		39.39	1101.6	6.04	1101.3
	2.13	1114.1	21.68	1113.6		44.25	1103.6	6.15	1103.2
	3.02	1114.4	21.77	1113.9		49.18	1105.5	6.27	1105.2
	5.02	1115.2	21.97	1114.7		54.10	1107.4	6.38	1107.0
	6.96	1116.0	22.16	1115.5		59.04	1109.2	6.50	1108.9
	9.93	1117.2	22.47	1116.7		63.88	1111.0	6.62	1110.7
	14.89	1119.1	22.98	1118.6		68.81	1112.8	6.74	1112.4
	19.77	1121.0	23.50	1120.5	343.15	0.10	1077.3	3.97	1077.0
	24.74	1122.9	24.04	1122.4		0.10	1077.3	3.97	1077.0
	29.50	1124.7	24.56	1124.2		0.64	1077.6	3.98	1077.3
	34.49	1126.5	25.12	1126.0		1.09	1077.8	3.99	1077.5
	39.37	1128.3	25.68	1127.8		1.58	1078.1	4.00	1077.8
	44.27	1130.0	26.25	1129.5		2.14	1078.3	4.00	1078.0
	49.18	1131.8	26.83	1131.2		3.04	1078.7	4.02	1078.4
	54.02	1133.4	27.42	1132.9		5.07	1079.6	4.05	1079.4
	59.06	1135.2	28.04	1134.6		6.99	1080.6	4.08	1080.3

Caracterização de poli (etileno glicóis) - PEGs

	63.82	1136.8	28.64	1136.2		9.97	1082.0	4.13	1081.7
	68.74	1138.4	29.27	1137.8		14.85	1084.2	4.20	1083.9
303.15	0.10	1106.2	14.13	1105.8		19.81	1086.4	4.28	1086.1
	0.10	1106.2	14.13	1105.8		24.62	1088.6	4.36	1088.3
	0.66	1106.4	14.16	1106.0		29.53	1090.7	4.44	1090.4
	1.05	1106.6	14.19	1106.1		34.47	1092.8	4.53	1092.5
	1.55	1106.8	14.22	1106.4		39.38	1094.9	4.61	1094.6
	2.14	1107.0	14.26	1106.6		44.27	1096.9	4.69	1096.6
	3.07	1107.4	14.31	1107.0		49.16	1098.9	4.78	1098.5
	5.11	1108.2	14.44	1107.8		54.13	1100.8	4.86	1100.5
	6.94	1109.1	14.56	1108.6		59.03	1102.7	4.95	1102.4
	9.95	1110.2	14.75	1109.8		63.88	1104.5	5.04	1104.2
	14.80	1112.3	15.06	1111.8		68.77	1106.3	5.12	1106.0
	19.75	1114.2	15.39	1113.7	353.15	0.10	1069.9	3.13	1069.6
	24.63	1116.1	15.72	1115.7		0.10	1069.9	3.13	1069.6
	29.65	1118.0	16.06	1117.5		0.59	1070.1	3.13	1069.9
	34.47	1119.8	16.40	1119.3		1.07	1070.4	3.14	1070.1
	39.38	1121.6	16.74	1121.2		1.62	1070.6	3.14	1070.4
	44.29	1123.4	17.10	1122.9		2.11	1070.9	3.15	1070.6
	49.22	1125.2	17.46	1124.8		3.00	1071.3	3.16	1071.0
	54.10	1126.9	17.82	1126.5		5.03	1072.3	3.18	1072.0
	58.99	1128.6	18.19	1128.2		7.03	1073.3	3.21	1073.0
	63.97	1130.4	18.57	1129.9		9.98	1074.7	3.25	1074.4
	68.81	1132.0	18.95	1131.5		14.87	1077.0	3.31	1076.8
313.15	0.10	1099.1	9.73	1098.7		19.71	1079.3	3.37	1079.0
	0.10	1099.1	9.73	1098.7		24.66	1081.6	3.43	1081.3
	0.62	1099.4	9.75	1099.0		29.54	1083.8	3.49	1083.5
	1.10	1099.5	9.77	1099.1		34.49	1085.9	3.55	1085.7
	1.51	1099.7	9.79	1099.4		39.41	1088.1	3.62	1087.8
	2.14	1100.0	9.82	1099.6		44.27	1090.1	3.68	1089.9
	3.06	1100.4	9.85	1100.0		49.19	1092.2	3.75	1091.9
	5.06	1101.2	9.94	1100.8		54.14	1094.2	3.81	1093.9
	7.05	1102.1	10.02	1101.7		59.02	1096.1	3.88	1095.8
	9.95	1103.3	10.14	1102.9		63.82	1098.0	3.94	1097.7
	14.86	1105.4	10.35	1105.0		68.82	1099.8	4.01	1099.6
	19.73	1107.3	10.57	1106.9	363.15	0.10	1062.3	2.52	1062.1
	24.61	1109.4	10.78	1109.0		0.10	1062.3	2.52	1062.1
	29.55	1111.3	11.00	1110.9		0.61	1062.5	2.52	1062.3
	34.55	1113.2	11.23	1112.8		1.10	1062.8	2.53	1062.5
	39.39	1115.1	11.45	1114.7		1.58	1063.1	2.53	1062.8
	44.25	1116.9	11.68	1116.5		2.13	1063.3	2.54	1063.1
	49.18	1118.7	11.92	1118.3		3.07	1063.8	2.55	1063.6
	54.01	1120.5	12.15	1120.1		5.05	1064.8	2.57	1064.6
	58.93	1122.2	12.39	1121.8		6.99	1065.8	2.58	1065.6
	63.90	1124.0	12.64	1123.6		10.00	1067.3	2.61	1067.1
	68.81	1125.7	12.89	1125.2		14.87	1069.7	2.66	1069.5

Capítulo 3 - Densidades dos Glicóis e dos Polietilenoglicóis

323.15	0.10	1091.9	6.98	1091.5	19.71	1072.0	2.71	1071.8
	0.10	1091.9	6.98	1091.5	24.66	1074.5	2.76	1074.2
	0.65	1092.1	7.00	1091.8	29.58	1076.7	2.81	1076.5
	1.09	1092.3	7.01	1091.9	34.45	1079.0	2.86	1078.7
	1.57	1092.5	7.02	1092.2	39.37	1081.1	2.91	1080.9
	2.10	1092.7	7.04	1092.4	44.28	1083.3	2.96	1083.0
	3.06	1093.2	7.07	1092.8	49.20	1085.4	3.01	1085.2
	5.09	1094.0	7.12	1093.7	54.11	1087.5	3.06	1087.2
	7.02	1094.9	7.18	1094.6	58.99	1089.5	3.11	1089.2
	9.89	1096.2	7.26	1095.8	63.86	1092.5	3.16	1092.3
	14.88	1098.3	7.41	1098.0	68.81	1093.3	3.22	1093.1

Tabela 3.11 - Dados da temperatura T/K , pressão p/MPa , densidade do dietilenoglicol obtidos com o densímetro Antoon Paar DMA HP $\rho_{HP}/(kg.m^{-3})$, densidade corrigida $\rho/(kg.m^{-3})$ e viscosidade $\eta/(mPa.s)$, de cada ensaio.

T/K	p/MPa	$\rho_{HP}/(kg.m^{-3})$	$\eta/(mPa.s)$	$\rho/(kg.m^{-3})$	T/K	p/MPa	$\rho_{HP}/(kg.m^{-3})$	$\eta/(mPa.s)$	$\rho/(kg.m^{-3})$
283.15	0.10	1123.7	62.6	1123.1	19.77	1104.0	11.8	1103.6	
	0.10	1123.7	62.6	1123.1	24.68	1106.3	12.2	1105.8	
	0.64	1124.0	62.8	1123.3	29.60	1108.4	12.5	1108.0	
	1.08	1124.1	63.1	1123.5	34.53	1110.6	12.9	1110.1	
	1.59	1124.4	63.3	1123.7	39.36	1112.6	13.3	1112.2	
	2.14	1124.6	63.6	1123.9	44.29	1114.7	13.7	1114.2	
	3.05	1125.0	64.1	1124.3	49.26	1116.7	14.1	1116.3	
	5.05	1125.8	65.1	1125.2	54.10	1118.7	14.5	1118.2	
	6.93	1126.7	66.1	1126.0	59.06	1120.6	14.9	1120.2	
	9.93	1127.9	67.8	1127.2	63.88	1122.5	15.3	1122.0	
	14.81	1130.0	70.5	1129.3	68.77	1124.3	15.8	1123.8	
	19.76	1132.0	73.4	1131.3	333.15	0.10	1087.4	7.6	1087.0
	24.61	1133.9	76.3	1133.3		0.10	1087.4	7.6	1087.0
	29.60	1135.9	79.4	1135.2		0.66	1087.6	7.6	1087.3
	34.50	1137.8	82.5	1137.1		1.12	1087.9	7.6	1087.5
	39.42	1139.7	85.8	1139.0		1.63	1088.1	7.6	1087.8
	44.30	1141.5	89.2	1140.8		2.10	1088.4	7.7	1088.0
	49.18	1143.3	92.6	1142.6		3.07	1088.9	7.7	1088.5
	54.06	1145.1	96.3	1144.3		5.06	1089.9	7.8	1089.5
	59.03	1146.8	100.1	1146.1		7.05	1090.9	7.9	1090.5
	63.81	1148.6	103.9	1147.8		9.93	1092.3	8.0	1091.9
	68.76	1150.2	107.9	1149.5		14.78	1094.6	8.2	1094.3
293.15	0.10	1116.5	36.4	1115.9		19.77	1097.0	8.5	1096.6
	0.10	1116.5	36.4	1115.9		24.66	1099.3	8.7	1099.0
	0.57	1116.7	36.5	1116.1		29.54	1101.5	9.0	1101.2
	1.08	1116.9	36.7	1116.3		34.50	1103.8	9.2	1103.4
	1.53	1117.1	36.8	1116.5		39.33	1105.9	9.5	1105.5
	2.11	1117.4	37.0	1116.8		44.23	1108.0	9.8	1107.6

Caracterização de poli (etileno glicóis) - PEGs

	3.08	1117.8	37.2	1117.2		49.13	1110.1	10.0	1109.7
	5.04	1118.7	37.8	1118.1		54.06	1112.1	10.3	1111.7
	6.99	1119.5	38.3	1118.9		59.02	1114.1	10.6	1113.7
	9.94	1120.8	39.2	1120.2		63.84	1116.1	10.9	1115.6
	14.84	1122.9	40.7	1122.3		68.83	1117.9	11.2	1117.5
	19.74	1124.9	42.2	1124.3	343.15	0.10	1080.0	5.7	1079.7
	24.68	1127.0	43.7	1126.4		0.10	1080.0	5.7	1079.7
	29.60	1129.0	45.3	1128.4		0.67	1080.3	5.7	1080.0
	34.53	1131.0	47.0	1130.3		1.10	1080.5	5.7	1080.2
	39.36	1132.9	48.7	1132.2		1.52	1080.8	5.7	1080.4
	44.32	1134.8	50.5	1134.1		2.12	1081.1	5.7	1080.7
	49.12	1136.6	52.3	1136.0		3.06	1081.6	5.8	1081.2
	54.09	1138.4	54.2	1137.8		5.04	1082.6	5.8	1082.3
	58.99	1140.2	56.1	1139.6		6.97	1083.6	5.9	1083.3
	63.82	1142.0	58.1	1141.3		9.95	1085.1	6.0	1084.8
	68.75	1143.7	60.1	1143.0		14.87	1087.6	6.2	1087.3
303.15	0.10	1109.3	22.7	1108.8		19.74	1090.0	6.3	1089.6
	0.10	1109.3	22.7	1108.8		24.71	1092.4	6.5	1092.1
	0.68	1109.5	22.8	1109.0		29.56	1094.7	6.7	1094.4
	1.13	1109.7	22.9	1109.2		34.49	1097.0	6.9	1096.6
	1.58	1109.9	23.0	1109.4		39.35	1099.2	7.1	1098.8
	2.12	1110.2	23.1	1109.7		44.29	1101.4	7.2	1101.0
	3.03	1110.6	23.2	1110.1		49.18	1103.5	7.4	1103.1
	5.04	1111.5	23.5	1111.0		54.07	1105.6	7.6	1105.2
	6.95	1112.4	23.8	1111.9		58.98	1107.6	7.8	1107.2
	9.96	1113.7	24.4	1113.2		63.91	1109.6	8.0	1109.3
	14.84	1115.9	25.2	1115.4		68.72	1111.5	8.2	1111.2
	19.74	1118.0	26.1	1117.5	353.15	0.10	1072.5	4.4	1072.2
	24.68	1120.1	27.0	1119.6		0.10	1072.5	4.4	1072.2
	29.61	1122.2	27.9	1121.6		0.56	1072.8	4.4	1072.5
	34.52	1124.2	28.8	1123.6		1.09	1073.1	4.4	1072.8
	39.38	1126.1	29.8	1125.6		1.55	1073.3	4.4	1073.0
	44.35	1128.1	30.8	1127.5		2.08	1073.6	4.4	1073.3
	49.14	1130.0	31.8	1129.4		3.04	1074.1	4.4	1073.8
	54.09	1131.8	32.9	1131.3		5.06	1075.2	4.5	1074.9
	58.99	1133.7	34.0	1133.1		7.02	1076.3	4.5	1076.0
	63.85	1135.5	35.1	1134.9		9.97	1077.8	4.6	1077.5
	68.76	1137.2	36.2	1136.6		14.83	1080.4	4.7	1080.1
313.15	0.10	1102.2	15.0	1101.7		19.74	1082.9	4.9	1082.6
	0.10	1102.0	15.0	1101.6		24.68	1085.4	5.0	1085.1
	0.64	1102.3	15.1	1101.8		29.56	1087.8	5.1	1087.4
	1.14	1102.5	15.1	1102.1		34.55	1090.1	5.3	1089.8
	1.64	1102.7	15.2	1102.3		39.42	1092.4	5.4	1092.1
	2.10	1103.0	15.2	1102.5		44.28	1094.7	5.5	1094.3
	3.09	1103.4	15.3	1103.0		49.23	1096.9	5.7	1096.5
	5.13	1104.4	15.5	1103.9		54.11	1099.0	5.8	1098.7

Capítulo 3 - Densidades dos Glicóis e dos Polietilenoglicóis

	6.96	1105.2	15.7	1104.8		59.02	1101.1	6.0	1100.8
	9.96	1106.6	16.0	1106.1		64.01	1103.2	6.1	1102.9
	14.94	1108.9	16.6	1108.4		68.77	1105.1	6.3	1104.8
	19.75	1111.0	17.1	1110.6	363.15	0.10	1064.8	3.5	1064.5
	24.64	1113.2	17.6	1112.7		0.10	1064.7	3.5	1064.4
	29.64	1115.3	18.2	1114.8		0.62	1064.9	3.5	1064.7
	34.51	1117.4	18.8	1116.9		1.11	1065.2	3.5	1065.0
	39.34	1119.4	19.4	1118.9		1.57	1065.5	3.5	1065.2
	44.34	1121.4	20.0	1120.9		2.10	1065.8	3.5	1065.5
	49.19	1123.7	20.6	1123.2		3.02	1066.3	3.5	1066.0
	54.02	1125.2	21.2	1124.7		5.07	1067.5	3.6	1067.2
	59.03	1127.2	21.9	1126.7		7.00	1068.5	3.6	1068.3
	63.88	1129.0	22.6	1128.5		9.97	1070.1	3.7	1069.9
	68.82	1130.8	23.3	1130.3		14.84	1072.8	3.7	1072.6
323.15	0.10	1094.7	10.4	1094.3		19.75	1075.4	3.8	1075.1
	0.10	1094.7	10.4	1094.3		24.66	1078.0	3.9	1077.7
	0.68	1095.0	10.5	1094.6		29.61	1080.5	4.0	1080.2
	1.13	1095.2	10.5	1094.8		34.48	1082.9	4.1	1082.6
	1.57	1095.4	10.5	1095.0		39.40	1085.2	4.3	1084.9
	2.10	1095.6	10.6	1095.2		44.29	1087.5	4.4	1087.2
	3.08	1096.1	10.6	1095.7		49.16	1089.8	4.5	1089.5
	5.08	1097.1	10.8	1096.7		54.11	1092.0	4.6	1091.7
	7.00	1098.0	10.9	1097.6		58.99	1094.2	4.7	1093.9
	9.95	1099.4	11.1	1099.0		63.88	1096.3	4.8	1096.0
	14.89	1101.8	11.5	1101.4		68.76	1098.3	4.9	1098.0

Tabela 3.12 - Dados da temperatura T/K , pressão p/MPa , densidade do trietilenoglicol obtidos com o densímetro Anton Paar DMA HP $\rho_{HP}/(kg.m^{-3})$, densidade corrigida $\rho/(kg.m^{-3})$ e viscosidade $\eta/(mPa.s)$, de cada ensaio.

T/K	p/MPa	$\rho_{HP}/(kg.m^{-3})$	$\eta/(mPa.s)$	$\rho/(kg.m^{-3})$	T/K	p/MPa	$\rho_{HP}/(kg.m^{-3})$	$\eta/(mPa.s)$	$\rho/(kg.m^{-3})$
283.15	0.10	1131.5	84.98	1130.8		24.70	1111.6	15.46	1111.2
	0.10	1131.5	84.96	1130.8		29.65	1113.8	16.00	1113.3
	0.66	1131.7	85.45	1131.0		34.47	1115.9	16.55	1115.4
	1.15	1131.9	85.88	1131.2		39.34	1118.0	17.11	1117.5
	1.57	1132.1	86.25	1131.4		44.25	1120.0	17.70	1119.5
	2.09	1132.3	86.71	1131.6		49.17	1122.1	18.31	1121.6
	3.09	1132.7	87.59	1132.0		54.08	1124.0	18.93	1123.5
	5.06	1133.6	89.34	1132.9		58.97	1126.0	19.58	1125.5
	6.94	1134.4	91.03	1133.7		63.80	1127.8	20.25	1127.3
	10.02	1135.6	93.82	1134.9		68.78	1129.7	20.96	1129.2
	14.85	1137.6	98.30	1136.9	333.15	0.10	1092.1	9.29	1091.7
	19.83	1139.6	103.01	1138.9		0.10	1092.1	9.29	1091.7
	24.70	1141.6	107.76	1140.8		0.66	1092.4	9.33	1092.0
	29.60	1143.4	112.65	1142.7		1.11	1092.6	9.36	1092.2
	34.51	1145.3	117.69	1144.6		1.60	1092.8	9.39	1092.4

Caracterização de poli (etileno glicóis) - PEGs

	39.36	1147.2	122.83	1146.4		2.10	1093.1	9.43	1092.7
	44.29	1149.0	128.20	1148.2		3.07	1093.6	9.49	1093.2
	49.18	1150.8	133.72	1150.0		5.06	1094.6	9.63	1094.2
	54.11	1152.5	139.51	1151.7		6.98	1095.6	9.76	1095.2
	58.97	1154.2	145.45	1153.4		9.97	1097.0	9.96	1096.6
	63.86	1156.0	151.66	1155.2		14.84	1099.4	10.31	1099.0
	68.79	1157.6	158.19	1156.8		19.66	1101.7	10.65	1101.3
293.15	0.10	1123.6	47.38	1122.9		24.67	1104.1	11.01	1103.7
	0.10	1123.5	47.38	1122.9		29.61	1106.4	11.38	1106.0
	0.64	1123.7	47.62	1123.1		34.53	1108.6	11.76	1108.2
	1.09	1124.0	47.82	1123.4		39.40	1110.8	12.14	1110.3
	1.60	1124.2	48.05	1123.6		44.28	1112.9	12.53	1112.5
	2.14	1124.4	48.29	1123.8		49.11	1114.9	12.94	1114.5
	3.08	1124.9	48.72	1124.2		54.04	1117.0	13.36	1116.5
	5.03	1125.7	49.61	1125.1		59.06	1119.0	13.81	1118.6
	7.01	1126.6	50.53	1125.9		63.83	1120.9	14.26	1120.5
	9.95	1127.8	51.89	1127.2		68.77	1122.8	14.74	1122.4
	14.85	1129.9	54.21	1129.3	343.15	0.10	1084.3	6.94	1083.9
	19.77	1131.9	56.59	1131.3		0.10	1084.3	6.94	1083.9
	24.66	1134.0	59.01	1133.3		0.64	1084.5	6.97	1084.2
	29.51	1135.9	61.47	1135.2		1.12	1084.8	6.99	1084.4
	34.61	1137.9	64.13	1137.2		1.60	1085.1	7.02	1084.7
	39.37	1139.8	66.69	1139.1		2.11	1085.3	7.04	1084.9
	44.32	1141.7	69.44	1141.0		3.04	1085.8	7.08	1085.5
	49.13	1143.5	72.19	1142.8		5.04	1087.0	7.18	1086.6
	54.05	1145.3	75.10	1144.6		6.96	1087.9	7.27	1087.5
	59.06	1147.1	78.18	1146.4		9.92	1089.4	7.42	1089.0
	63.78	1148.7	81.21	1148.1		14.81	1091.9	7.66	1091.6
303.15	0.10	1115.7	28.81	1115.2		19.68	1094.3	7.90	1093.9
	0.10	1115.7	28.80	1115.1		24.62	1096.8	8.16	1096.4
	0.63	1116.0	28.94	1115.4		29.58	1099.1	8.42	1098.7
	1.13	1116.2	29.06	1115.6		34.46	1101.4	8.68	1101.0
	1.62	1116.4	29.19	1115.9		39.37	1103.7	8.95	1103.3
	2.14	1116.6	29.32	1116.1		44.24	1105.8	9.23	1105.4
	3.07	1117.1	29.56	1116.5		49.16	1108.0	9.52	1107.6
	5.08	1117.9	30.08	1117.4		54.02	1110.1	9.82	1109.7
	6.96	1118.8	30.56	1118.3		58.94	1112.1	10.13	1111.7
	9.96	1120.1	31.35	1119.6		63.89	1114.2	10.45	1113.8
	14.84	1122.3	32.64	1121.7		68.68	1116.1	10.78	1115.7
	19.75	1124.4	33.98	1123.8	353.15	0.10	1076.3	5.36	1076.0
	24.67	1126.5	35.34	1125.9		0.10	1076.3	5.36	1076.0
	29.57	1128.5	36.73	1127.9		0.65	1076.6	5.38	1076.2
	34.50	1130.5	38.17	1129.9		1.10	1076.8	5.39	1076.5
	39.36	1132.5	39.63	1131.9		1.55	1077.1	5.41	1076.7
	44.30	1134.4	41.16	1133.8		2.10	1077.4	5.43	1077.1
	49.19	1136.3	42.72	1135.7		3.05	1077.9	5.46	1077.6

Capítulo 3 - Densidades dos Glicóis e dos Polietilenoglicóis

	54.09	1138.2	44.34	1137.6		5.04	1079.0	5.53	1078.6
	58.85	1139.9	45.97	1139.3		7.01	1080.1	5.60	1079.8
	63.89	1141.8	47.77	1141.2		9.96	1081.6	5.70	1081.3
	68.75	1143.5	49.57	1142.9		14.81	1084.3	5.88	1084.0
313.15	0.10	1107.9	18.75	1107.4		19.78	1086.8	6.06	1086.5
	0.10	1107.9	18.75	1107.4		24.61	1089.3	6.24	1089.0
	0.67	1108.1	18.84	1107.6		29.56	1092.2	6.43	1091.9
	1.13	1108.3	18.91	1107.8		34.45	1094.1	6.63	1093.8
	1.60	1108.6	18.98	1108.1		39.37	1096.5	6.82	1096.1
	2.08	1108.8	19.06	1108.3		44.27	1098.8	7.03	1098.4
	3.10	1109.3	19.22	1108.8		49.20	1101.0	7.24	1100.6
	5.03	1110.2	19.52	1109.7		54.09	1103.1	7.46	1102.8
	7.01	1111.1	19.83	1110.6		59.01	1105.3	7.68	1104.9
	10.01	1112.5	20.30	1112.0		63.82	1107.3	7.92	1107.0
	14.88	1114.7	21.09	1114.2		68.80	1109.3	8.17	1109.0
	19.75	1116.9	21.89	1116.4	363.149	0.10	1068.4	4.24	1068.1
	24.68	1119.1	22.72	1118.6		0.10	1068.3	4.24	1068.0
	29.56	1121.1	23.55	1120.6		0.66	1068.7	4.26	1068.4
	34.51	1123.2	24.42	1122.7		1.12	1069.0	4.27	1068.7
	39.33	1125.2	25.30	1124.7		1.56	1069.2	4.28	1068.9
	44.29	1127.2	26.22	1126.7		2.13	1069.5	4.30	1069.2
	49.18	1129.2	27.16	1128.6		3.05	1070.1	4.32	1069.8
	54.16	1131.1	28.15	1130.6		5.09	1071.2	4.37	1070.9
	59.00	1133.0	29.15	1132.4		6.99	1072.3	4.42	1072.0
	63.91	1134.8	30.20	1134.2		9.98	1074.0	4.50	1073.7
	68.84	1136.6	31.31	1136.0		14.88	1076.7	4.64	1076.4
323.15	0.10	1100.0	12.90	1099.6		19.68	1079.3	4.77	1079.0
	0.10	1100.0	12.90	1099.5		24.72	1082.0	4.91	1081.7
	0.59	1100.3	12.95	1099.8		29.63	1084.5	5.06	1084.2
	1.14	1100.5	13.01	1100.0		34.49	1086.9	5.20	1086.6
	1.60	1100.7	13.05	1100.3		39.43	1089.4	5.35	1089.0
	2.08	1100.9	13.10	1100.5		44.20	1091.7	5.50	1091.4
	3.02	1101.4	13.20	1101.0		49.24	1094.0	5.66	1093.7
	5.05	1102.4	13.40	1101.9		54.10	1096.3	5.83	1095.9
	7.00	1103.4	13.60	1102.9		59.01	1098.4	6.00	1098.1
	9.97	1104.7	13.90	1104.3		63.88	1100.6	6.17	1100.2
	14.87	1107.1	14.41	1106.7		68.83	1102.6	6.36	1102.3
	19.78	1109.3	14.93	1108.9					

Caracterização de poli (etileno glicóis) - PEGs

Tabela 3.13 - Dados da temperatura T/K , pressão p/MPa , densidade do tetraetilenoglicol obtidos com o densímetro Antoon Paar DMA HP $\rho_{HP}/(kg.m^{-3})$, densidade corrigida $\rho/(kg.m^{-3})$ e viscosidade $\eta/(mPa.s)$, de cada ensaio.

T/K	p/MPa	$\rho_{HP}/(kg.m^{-3})$	$\eta/(mPa.s)$	$\rho/(kg.m^{-3})$	T/K	p/MPa	$\rho_{HP}/(kg.m^{-3})$	$\eta/(mPa.s)$	$\rho/(kg.m^{-3})$
283.15	0.10	1130.8	109.30	1130.1		19.77	1108.1	17.36	1107.6
	0.10	1130.9	109.29	1130.1		24.76	1110.4	18.08	1110.0
	0.63	1131.1	110.01	1130.3		29.53	1112.6	18.78	1112.1
	1.17	1131.0	110.74	1130.2		34.47	1114.8	19.51	1114.4
	1.64	1131.5	111.38	1130.8		39.44	1117.0	20.28	1116.5
	2.11	1131.7	112.01	1131.0		44.18	1119.1	21.03	1118.6
	3.06	1132.1	113.30	1131.4		49.20	1121.1	21.85	1120.6
	5.06	1133.0	116.04	1132.2		54.10	1123.2	22.68	1122.7
	7.00	1133.8	118.73	1133.1		58.97	1125.1	23.54	1124.6
	9.99	1135.1	122.89	1134.3		63.80	1127.1	24.43	1126.5
	14.80	1137.1	129.75	1136.3		68.79	1129.0	25.39	1128.4
	19.77	1139.1	136.94	1138.4	333.15	0.10	1090.5	10.46	1090.1
	24.63	1141.2	144.17	1140.4		0.10	1090.5	10.46	1090.1
	29.55	1143.1	151.65	1142.3		0.66	1090.8	10.51	1090.4
	34.53	1145.0	159.40	1144.2		1.17	1091.0	10.56	1090.6
	39.37	1146.9	167.17	1146.1		1.59	1091.2	10.59	1090.8
	44.34	1148.7	175.38	1147.9		2.11	1091.5	10.64	1091.1
	49.21	1150.6	183.73	1149.8		3.02	1092.0	10.72	1091.6
	54.13	1152.4	192.47	1151.5		5.11	1093.1	10.91	1092.7
	59.04	1154.1	201.57	1153.3		6.99	1094.1	11.08	1093.7
	63.94	1155.9	211.09	1155.0		9.90	1095.6	11.35	1095.1
	68.79	1157.5	220.93	1156.7		14.86	1098.1	11.81	1097.7
293.15	0.10	1122.6	57.86	1122.0		19.73	1100.5	12.27	1100.0
	0.10	1122.7	57.87	1122.0		23.99	1103.0	12.68	1102.6
	0.57	1122.8	58.17	1122.2		29.60	1105.2	13.22	1104.7
	1.09	1123.1	58.51	1122.4		34.45	1107.5	13.71	1107.1
	1.48	1123.3	58.77	1122.6		39.37	1109.7	14.21	1109.2
	2.03	1123.5	59.14	1122.8		44.31	1111.9	14.74	1111.5
	3.03	1124.0	59.79	1123.3		49.12	1114.0	15.27	1113.5
	5.05	1124.9	61.14	1124.2		54.06	1116.1	15.82	1115.6
	7.09	1125.8	62.50	1125.1		59.10	1118.1	16.42	1117.7
	9.89	1127.0	64.39	1126.3		63.90	1120.1	17.02	1119.7
	14.91	1129.2	67.83	1128.5		68.79	1122.0	17.65	1121.6
	19.72	1131.2	71.19	1130.5	343.15	0.10	1082.5	7.78	1082.1
	24.60	1133.3	74.67	1132.6		0.10	1082.5	7.78	1082.1
	29.67	1135.3	78.37	1134.6		0.72	1082.8	7.82	1082.5
	34.60	1137.3	82.06	1136.6		1.09	1083.0	7.84	1082.7
	39.38	1139.2	85.72	1138.5		1.60	1083.3	7.87	1082.9
	44.31	1141.1	89.62	1140.4		2.06	1083.5	7.90	1083.2
	49.24	1143.0	93.65	1142.3		3.10	1084.1	7.97	1083.7
	54.08	1144.9	97.75	1144.1		5.04	1085.2	8.09	1084.8
	58.95	1146.7	102.06	1145.9		6.87	1086.2	8.21	1085.8

Capítulo 3 - Densidades dos Glicóis e dos Polietilenoglicóis

	63.91	1148.5	106.64	1147.7		9.93	1087.8	8.40	1087.4
	68.76	1150.2	111.34	1149.4		14.83	1090.4	8.72	1090.0
303.15	0.10	1114.6	33.98	1114.0		19.79	1092.9	9.05	1092.5
	0.10	1114.6	33.98	1114.0		24.63	1095.4	9.38	1095.0
	0.63	1114.7	34.17	1114.2		29.58	1097.8	9.72	1097.4
	1.20	1115.0	34.38	1114.5		34.44	1100.1	10.06	1099.7
	1.61	1115.2	34.52	1114.7		39.43	1102.5	10.42	1102.1
	2.12	1115.5	34.71	1114.9		44.41	1104.8	10.79	1104.4
	3.09	1115.9	35.05	1115.4		49.17	1106.9	11.15	1106.5
	5.08	1116.9	35.77	1116.3		54.16	1109.1	11.55	1108.6
	7.05	1117.8	36.48	1117.2		58.97	1111.2	11.96	1110.7
	10.00	1119.1	37.56	1118.5		63.92	1113.2	12.39	1112.8
	14.92	1121.3	39.38	1120.7		68.72	1115.2	12.82	1114.7
	19.74	1123.5	41.20	1122.9	353.15	0.10	1074.5	5.99	1074.1
	24.58	1125.6	43.06	1125.0		0.10	1074.5	5.99	1074.1
	29.52	1127.7	45.00	1127.1		0.56	1074.7	6.01	1074.4
	34.41	1129.7	46.96	1129.1		1.19	1075.1	6.04	1074.7
	39.42	1131.8	49.02	1131.2		1.66	1075.3	6.06	1075.0
	44.27	1133.7	51.09	1133.1		2.16	1075.6	6.08	1075.3
	49.21	1135.7	53.26	1135.1		3.10	1076.2	6.12	1075.8
	54.14	1137.6	55.51	1136.9		5.04	1077.3	6.22	1076.9
	59.09	1139.5	57.85	1138.8		6.91	1078.3	6.30	1078.0
	63.88	1141.2	60.23	1140.6		10.04	1080.0	6.45	1079.7
	68.80	1143.0	62.79	1142.4		14.77	1082.7	6.67	1082.3
313.15	0.10	1106.6	21.63	1106.0		19.79	1085.3	6.91	1085.0
	0.10	1106.5	21.63	1106.0		24.57	1087.9	7.15	1087.5
	0.57	1106.8	21.73	1106.3		29.46	1090.3	7.39	1090.0
	1.11	1107.0	21.84	1106.5		34.56	1092.9	7.65	1092.5
	1.57	1107.2	21.94	1106.7		39.34	1095.2	7.91	1094.8
	2.10	1107.5	22.05	1107.0		44.31	1097.6	8.18	1097.2
	3.08	1108.0	22.26	1107.5		49.19	1099.8	8.45	1099.5
	5.07	1108.9	22.68	1108.4		54.02	1102.0	8.73	1101.6
	7.00	1109.9	23.09	1109.4		59.16	1104.3	9.05	1103.9
	9.96	1111.3	23.73	1110.7		63.87	1106.4	9.35	1106.0
	14.83	1113.6	24.80	1113.0		68.80	1108.4	9.68	1108.0
	19.73	1115.8	25.88	1115.2	363.15	0.10	1066.4	4.74	1066.1
	24.72	1118.1	27.01	1117.5		0.10	1066.4	4.74	1066.1
	29.64	1120.2	28.15	1119.6		0.65	1066.8	4.76	1066.5
	34.40	1122.3	29.28	1121.8		1.15	1067.0	4.78	1066.7
	39.38	1124.3	30.49	1123.8		1.55	1067.3	4.79	1067.0
	44.21	1126.4	31.69	1125.9		2.07	1067.5	4.81	1067.2
	49.24	1128.4	32.99	1127.8		3.09	1068.2	4.85	1067.9
	54.04	1130.4	34.28	1129.8		5.06	1069.3	4.91	1069.0
	59.03	1132.3	35.67	1131.7		7.01	1070.5	4.98	1070.2
	63.92	1134.2	37.10	1133.6		9.86	1072.1	5.08	1071.8
	68.77	1136.0	38.58	1135.4		14.82	1075.0	5.26	1074.7

Caracterização de poli (etileno glicóis) - PEGs

323.15	0.10	1098.5	14.66	1098.0	19.75	1077.7	5.44	1077.4
	0.10	1098.5	14.66	1098.0	24.74	1080.5	5.62	1080.1
	0.59	1098.7	14.73	1098.3	29.56	1083.0	5.81	1082.6
	1.18	1099.0	14.81	1098.5	34.54	1085.6	6.00	1085.2
	1.58	1099.2	14.86	1098.8	39.36	1088.0	6.19	1087.6
	2.10	1099.4	14.93	1099.0	44.28	1090.4	6.39	1090.1
	3.00	1099.9	15.05	1099.5	49.13	1092.7	6.60	1092.4
	5.06	1100.9	15.33	1100.5	54.04	1095.0	6.82	1094.7
	7.01	1101.9	15.59	1101.5	59.03	1097.3	7.05	1097.0
	9.93	1103.3	15.99	1102.9	63.90	1099.5	7.28	1099.1
	14.90	1105.8	16.68	1105.3	68.81	1102.0	7.53	1101.6

As densidades corrigidas foram correlacionadas através da aplicação da equação de Tait modificada (equação (3.3)). Os parâmetros empíricos C , b_i e d_i , foram obtidos através da aplicação das equações de (3.3) a (3.5) para os valores da densidade corrigida dos glicóis, determinou-se os valores do RSMD, AAD e do *bias*, aplicando-se as equações (A.1), (A.2) e (A.3) em apêndice, respetivamente. Os valores dos parâmetros empíricos e dos parâmetros estatísticos obtidos encontram-se indicados na tabela 3.14.

Tabela 3.14 - Parâmetros de ajuste das equações 3.3 a 3.5 para os dados da densidade, ρ , dos glicóis obtidos com o densímetro Anton Paar DMA HP, corrigidos tendo em conta o efeito da viscosidade, η .

	Etilenoglicol	Dietileoglicol	Trietileoglicol	Tetraetileoglicol
$b_0/(kg.m^{-3})$	1282.033	1293.045	1347.648	1366.384
$b_1/(kg.m^{-3}.K^{-1})$	-0.4588	-0.4989	-0.7529	-0.8540
$b_2/(kg.m^{-3}.K^{-2})$	-0.00040	-0.00036	-4.66×10^{-5}	7.71×10^{-5}
d_0/MPa	-496.45	-1832.86	-26.25	-385.99
$d_1/(MPa.K^{-1})$	8.15	20.35	3.81	7.18
$d_2/(MPa.K^{-2})$	-0.03	-0.07	-0.02	-0.03
$d_3/(MPa.K^{-3})$	2.87×10^{-5}	6.77×10^{-5}	1.67×10^{-5}	2.77×10^{-5}
C	0.08223	0.08059	0.07856	0.07954
RMSD/%	0.008	0.006	0.005	0.005
AAD/%	0.004	0.005	0.003	0.003
BIAS/%	5.20×10^{-4}	1.14×10^{-3}	1.94×10^{-4}	3.69×10^{-4}

Os valores das densidades corrigidas apresentam uma percentagem de correção de $\pm 0.05\%$ para o etilenoglicol, de $\pm 0.06\%$ para o dietilenoglicol, e de $\pm 0.07\%$, para o trietilenoglicol e para o tetraetilenoglicol.

Determinou-se os desvios das densidades corrigidas, através da aplicação da equação (A.4) em apêndice, e representou-se graficamente este desvio em função da pressão, estas representações encontram-se na figura 3.12 a 3.15.

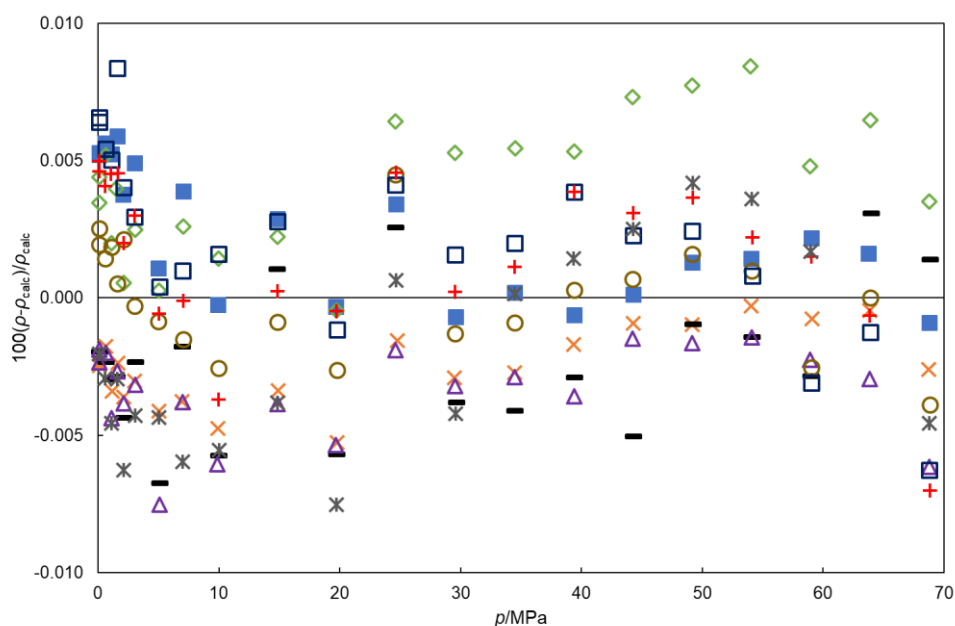


Figura 3.12 - Desvios da densidade $100(\rho - \rho_{calc})/\rho_{calc}$, do etilenoglicol em função da pressão p /MPa, ■, 288.15 K; ×, 293.15 K; -, 303.15 K; ◇, 313.15 K; △, 323.15 K; ○, 333.15 K; □, 343.15 K; +, 353.15 K; *, 363.15 K.

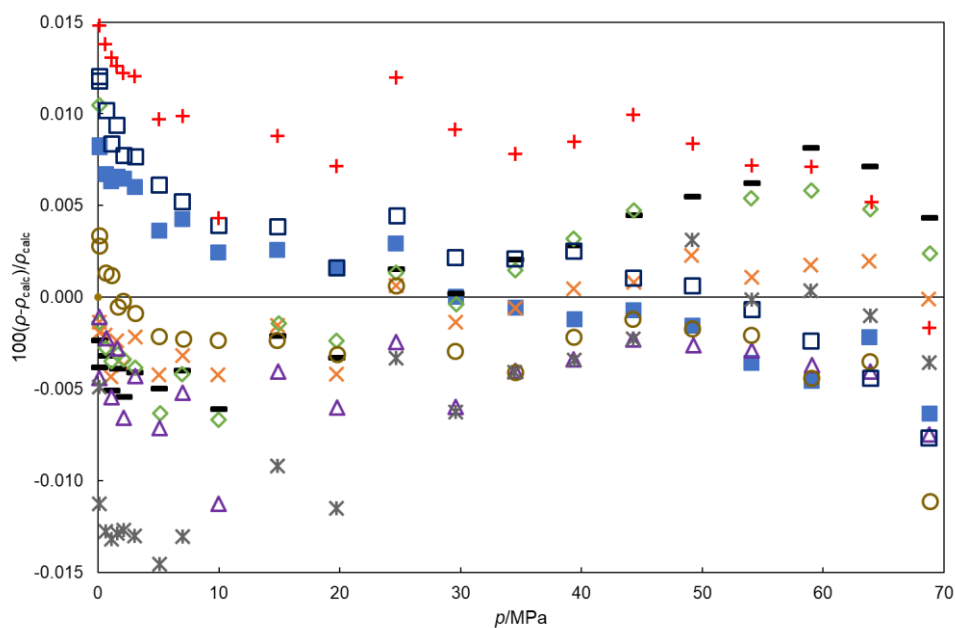


Figura 3.13 - Desvios da densidade, $100(\rho - \rho_{calc})/\rho_{calc}$, do dietilenoglicol em função da pressão, p /MPa, ■, 288.15 K; ×, 293.15 K; -, 303.15 K; ◇, 313.15 K; △, 323.15 K; ○, 333.15 K; □, 343.15 K; +, 353.15 K; *, 363.15 K.

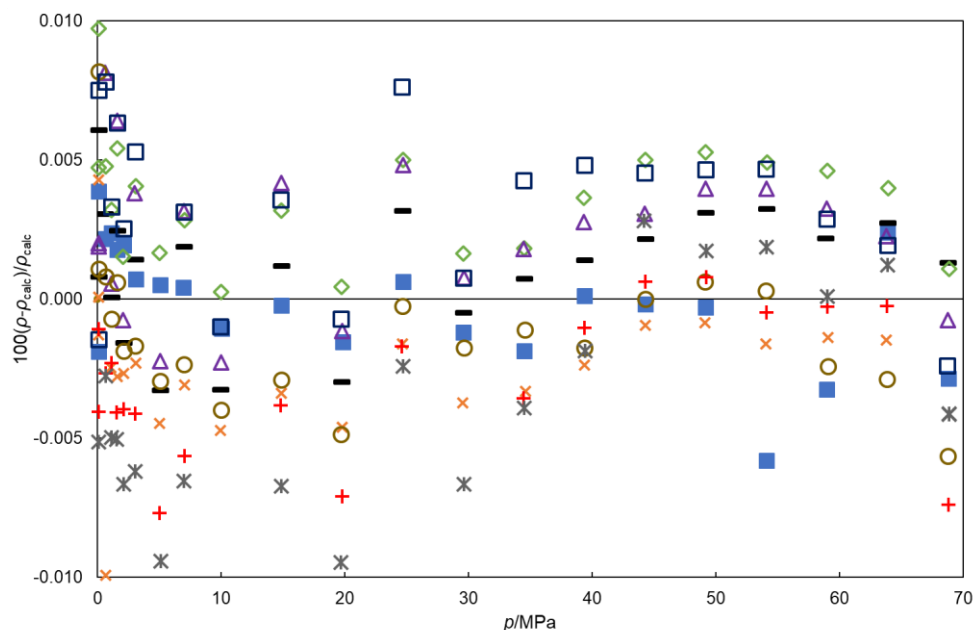


Figura 3.14 - Desvios da densidade, $100(\rho - \rho_{calc})/\rho_{calc}$, do trietilenoglicol em função da pressão, p/MPa , ■, 288.15 K; ×, 293.15 K; -, 303.15 K; ◇, 313.15 K; △, 323.15 K; ○, 333.15 K; □, 343.15 K; +, 353.15 K; *, 363.15 K.

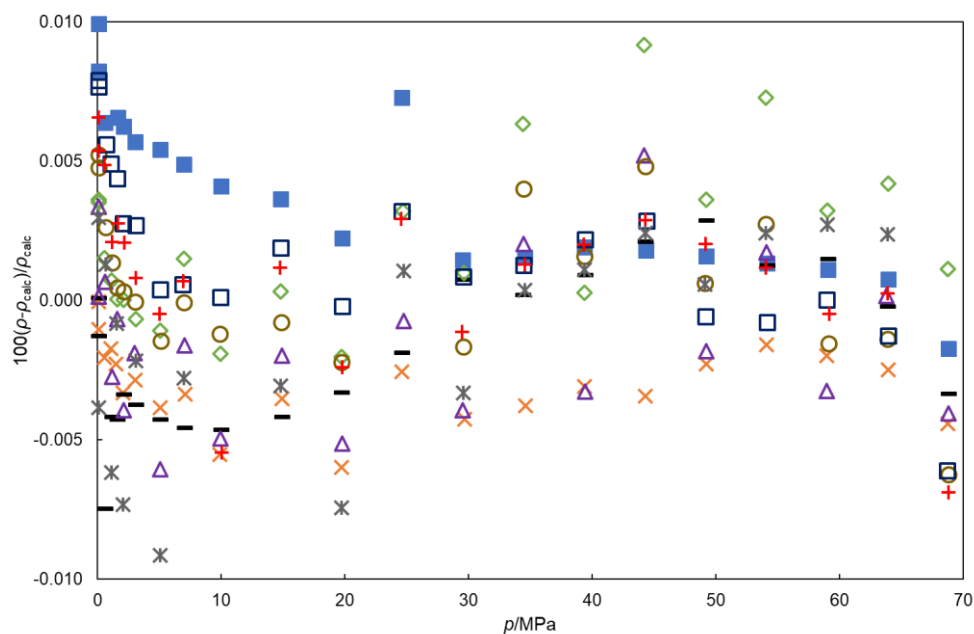


Figura 3.15 - Desvios da densidade, $100(\rho - \rho_{calc})/\rho_{calc}$, do tetraetilenoglicol em função da pressão, p/MPa , ■, 288.15 K; ×, 293.15 K; -, 303.15 K; ◇, 313.15 K; △, 323.15 K; ○, 333.15 K; □, 343.15 K; +, 353.15 K; *, 363.15 K.

É de notar, que após a análise das figuras 3.12 a 3.15 que os glicóis apresentam desvios inferiores a $\pm 0.010\%$ à exceção do dietilenoglicol que apresenta desvios de $\pm 0.015\%$, os desvios são muito inferiores à incerteza das medidas do densímetro que é de $\pm 0.2\%$.

3.3.3.1.2. Comparação dos dados da densidade dos glicóis

Realizou-se o levantamento dos dados existentes na literatura, constatando-se que existem dados de densidades de outros autores a pressões moderadamente altas. Foram encontrados dois conjuntos de dados nestas condições, o de Crespo e et al. (Crespo et al., 2017) e Sagdeev et al. (Sagdeev et al., 2012) para o etilenoglicol, do dietilenoglicol e do trietilenoglicol. Para o etilenoglicol Atilhan et al. (Atilhan & Aparicio, 2013) e Wong et al. (Wong & Hayduk, 1990). Não foram encontrados na literatura muitos dados da densidade a pressões altas dos glicóis em estudo, existindo, no entanto, mais dados na literatura de medidas da densidade do etilenoglicol a pressões elevadas que dos restantes glicóis.

Este levantamento permitiu verificar que Crespo et al. (Crespo et al., 2017) apresenta dados da densidade dos vários glicóis em estudo no presente trabalho para temperaturas entre 283 K e 363 K e pressões entre 0.1 MPa e 95 MPa, verificou-se também que Sagdev et al. (Sagdeev et al., 2012) determinou a densidade do etilenoglicol, dietilenoglicol e do trietilenoglicol para temperaturas entre 283 K e 363 K e pressões entre 0.1 MPa e 245 MPa, no entanto não foram realizadas por este último muitas medidas de densidade para as pressões mais baixas. Verificou-se ainda que os valores da densidade presentes na literatura não foram corrigidos.

A tabela 3.15 sumaria os dados da densidade publicados, encontrando-se referenciados pelo autor e ano de publicação, método de medida, gama de temperatura e pressão, e a incerteza das medidas. Os valores limites de desvios e o desvio médio entre os valores da densidade obtidos experimentalmente através da aplicação da equação (3.3) e os valores da literatura, encontram-se nas três últimas colunas.

Caracterização de poli (etileno glicóis) - PEGs

Tabela 3.15 - Comparação da densidade dos glicóis com os dados da literatura.

Fluido	Referência	Métodos	T/K	p/Mpa	Incerteza	Limite superior dos desvios/% ^a	Limite inferior dos desvios/% ^a	Desvio médio/% ^a
Etilenoglicol	(Crespo et al., 2017)	Tubo vibrante	283-363	0.1-95	±0.10%	0.14	0.02	0.07
	(Atilhan & Aparicio, 2013)	Tubo vibrante	278-358	0.1-60	±1.2 kg.m ⁻³	0.03	-0.07	0.03
	(Sagdeev et al., 2012)	Sistema hidrostático	293-464	0.1-245	±0.15-0.30% ^b	0.42 ^c	0.07 ^c	0.25 ^c
	(Wong & Hayduk, 1990)	Tubo vibrante	298-348	0.1-6.9	±0.05%	0.07	-0.14	0.04
Dietilenoglicol	(Crespo et al., 2017)	Tubo vibrante	283-363	0.1-95	±0.10%	0.21	0.09	0.14
	(Sagdeev et al., 2012)	Sistema hidrostático	293-464	0.1-245	±0.15-0.30% ^b	0.89 ^c	0.10 ^c	0.43 ^c
Trietilenoglicol	(Crespo et al., 2017)	Tubo vibrante	283-363	0.1-95	±0.10%	0.19	0.04	0.13
	(Sagdeev et al., 2012)	Sistema hidrostático	293-464	0.1-245	±0.15-0.30% ^b	0.58 ^c	0.06 ^c	0.38 ^c
Tetraetilenoglicol	(Crespo et al., 2017)	Tubo vibrante	283-363	0.1-95	±0.10%	0.18	0.10	0.14

^a) Os limites dos desvios e desvios médios apresentados, relativamente a equação (3.3) foram apenas determinados dentro da gama de temperaturas e pressões realizadas experimentalmente.

^b) Os valores da incerteza dependem da temperatura e da pressão.

^c) Os limites dos desvios e os desvios médios apresentados, apresentados relativamente à equação (3.3), foram determinados para a temperatura de 365 K, temperatura ligeiramente superior à dos valores experimentais.

A figura 3.16 é a representação gráfica dos desvios dos valores da densidade do etilenoglicol presentes na literatura, em relação à correlação obtida pela aplicação da equação (3.3), estes desvios foram determinados aplicando-se a equação (A.4) em apêndice.

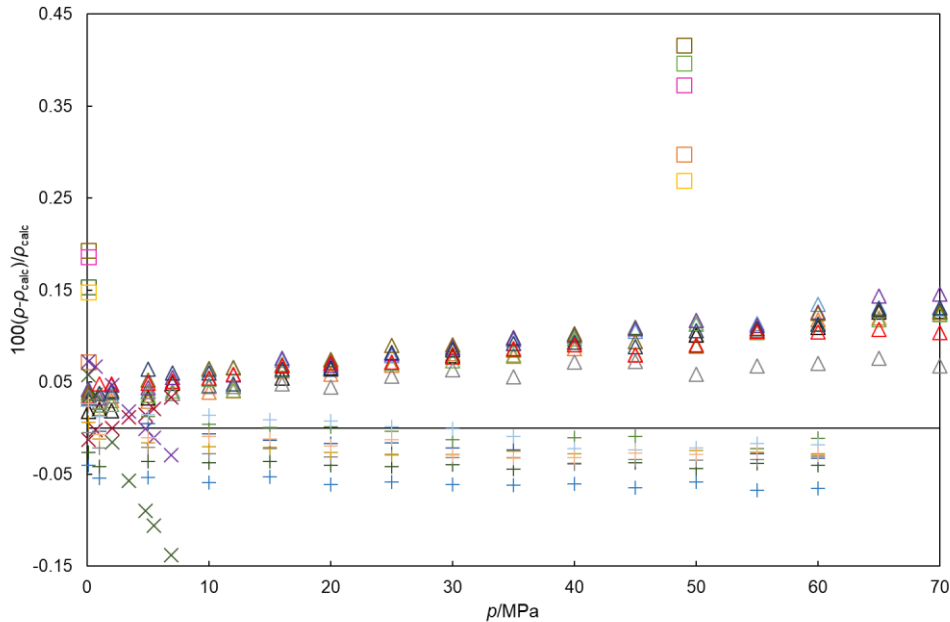


Figura 3.16 - Desvio dos dados da literatura do etilenoglicol em relação a correlação determinada pela equação (3.3) em função da pressão, p , (MPa), Crespo et al. (Crespo et al., 2017): \triangle 283 K, \triangle 293 K, \triangle 303 K, \triangle 313 K, \triangle 323 K, \triangle 333 K, \triangle 343 K, \triangle 353 K, \triangle 363 K; Atilhan et al. (Atilhan & Aparicio, 2013): + 288 K, + 298 K, + 308 K, + 318 K, + 328 K, + 348 K; Sagdeev et al. (Sagdeev et al., 2012): \square 293 K, \square 313 K, \square 333 K, \square 350 K, \square 366 K; wong et al. (Wong & Hayduk, 1990): \times 298 K, \times 323 K, \times 348 K.

A análise da figura 3.16 permite constatar que os dados obtidos por Atilhan et al. (Atilhan & Aparicio, 2013) são os que apresentam um desvio menor em relação à correlação obtida, apresentando um desvio máximo de -0.07%, os desvios maiores verificam-se à temperatura de 288 K. Os dados obtidos por Sagdeev et al. (Sagdeev et al., 2012) são os que apresentam os desvios maiores, o maior desvio obtido foi de 0.42% à pressão de 49 MPa a 333 K, estes são os valores que apresentam maiores desvios, no entanto é necessário ter em conta que foram os únicos dados determinados através de um método distinto do utilizado experimentalmente neste trabalho. Verificou-se que os desvios na comparação com os dados de Crespo et al. (Crespo et al., 2017), Sagdeev et al. (Sagdeev et al., 2012) e Wong et al. (Wong & Hayduk, 1990) são ligeiramente superiores aos valores das incertezas indicadas nos artigos, sendo que os valores dos desvios obtidos para Crespo et al. (Crespo et al., 2017), Wong et al. (Wong & Hayduk, 1990) e Atilhan et al. (Atilhan & Aparicio, 2013) encontram-se na gama de valores de incertezas do método que está a ser utilizado neste trabalho experimental.

A figura 3.17 é a representação gráfica dos desvios dos valores da densidade do dietilenoglicol presentes na literatura, em relação à correlação obtida pela aplicação da equação (3.3), estes desvios foram determinados aplicando-se a equação (A.4) em apêndice.

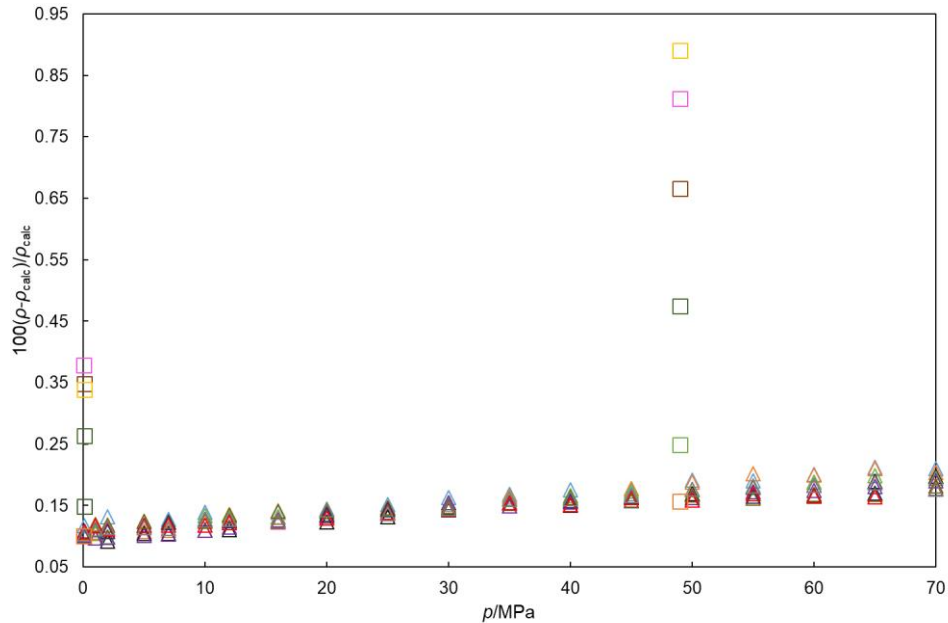


Figura 3.17 - Desvio dos dados da literatura do dietilenoglicol em relação a correlação determinada pela equação (3.3) em função da pressão, p , (MPa), Crespo et al. (Crespo et al., 2017): \triangle 283 K, \triangle 293 K, \triangle 303 K, \triangle 313 K, \triangle 323 K, \triangle 333 K, \triangle 343 K, \triangle 353 K, \triangle 363 K; Sagdeev et al. (Sagdeev et al., 2012): \square 293 K, \square 298 K, \square 313 K, \square 330 K, \square 350 K, \square 366 K.

Os desvios obtidos a partir dos dados de Sagdeev et al. (Sagdeev et al., 2012), são os que apresentam maiores desvios em relação à correlação obtida, sendo verificado que os desvios são maiores para as pressões mais altas, o desvio médio obtido nestes valores é de 0.43%, para os dados obtidos por Crespo et al. (Crespo et al., 2017) verifica-se que os desvios são pequenos, o desvio máximo é de 0.21%, e que os desvios obtidos a partir dos dados de ambos os autores são ligeiramente superiores às incertezas referenciadas por estes, no entanto os desvios obtidos a partir dos dados de Crespo et al. (Crespo et al., 2017) encontram-se praticamente todos dentro da incerteza do método utilizado neste trabalho experimental.

De seguida, encontra-se a representação gráfica dos desvios dos valores da densidade do trietilenoglicol presentes na literatura, em relação à correlação obtida pela aplicação da equação (3.3) (figura 3.18).

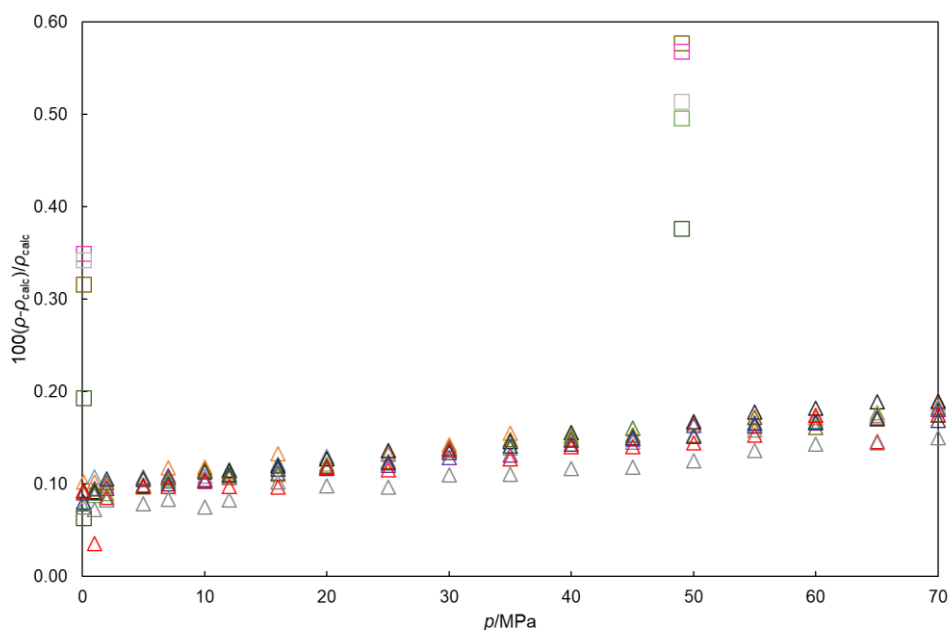


Figura 3.18 - Desvio dos dados da literatura do trietilenoglicol em relação a correlação determinada pela equação (3.3) em função da pressão, p , (MPa), Crespo et al. (Crespo et al., 2017): \triangle 283 K, \triangle 293 K, \triangle 303 K, \triangle 313 K, \triangle 323 K, \triangle 333 K, \triangle 343 K, \triangle 353 K, \triangle 363 K; Sagdeev et al. (Sagdeev et al., 2012): \square 293 K, \square 298 K, \square 313 K, \square 333 K, \square 350 K, \square 363 K.

A análise do gráfico da figura 3.18 permite verificar que tal como acontece nos gráficos anteriores, os desvios em relação à correlação são maiores para os dados obtidos por Sagdeev et al. (Sagdeev et al., 2012) apresentando um desvio médio de 0.38%. Verificou-se novamente que os valores dos desvios obtidos a partir dos dados de ambos os autores são ligeiramente superiores às incertezas referenciadas por estes, e que os desvios obtidos a partir dos dados de Crespo et al. (Crespo et al., 2017) encontram-se na gama da incerteza do método utilizado neste trabalho experimental.

Na figura 3.19 encontra-se a representação gráfica dos desvios dos valores da densidade do tetraetilenoglicol presentes na literatura, em relação à correlação obtida pela aplicação da equação (3.3), estes desvios foram determinados aplicando-se a equação (A.4) em apêndice.

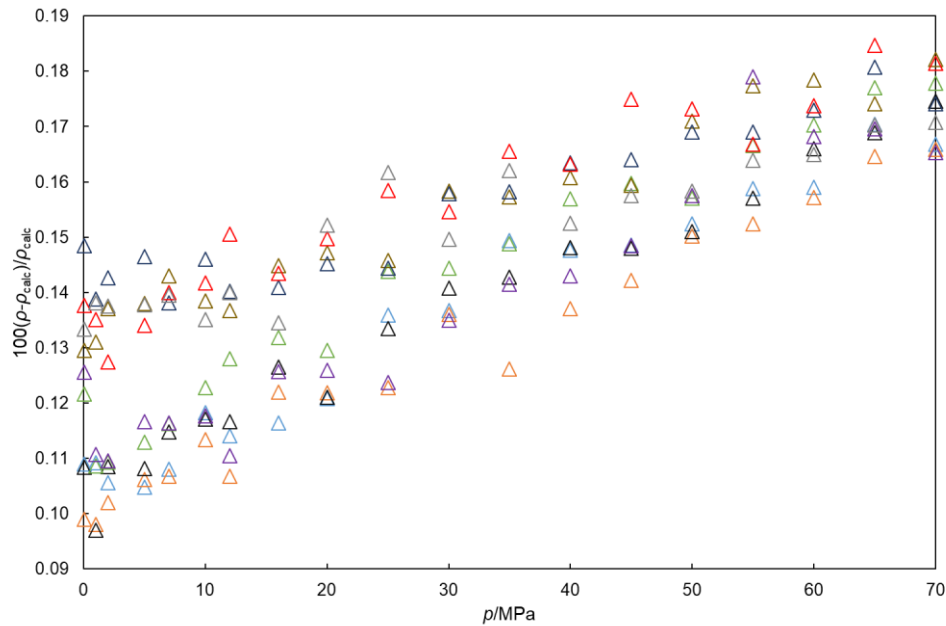


Figura 3.19 - Desvio dos dados da literatura do tetraetilenoglicol em relação a correlação determinada pela equação (3.3) em função da pressão, p , (MPa), Crespo et al. (Crespo et al., 2017): \triangle 283 K, \triangle 293 K, \triangle 303 K, \triangle 313 K, \triangle 323 K, \triangle 333 K, \triangle 343 K, \triangle 353 K, \triangle 363 K.

Observa-se através da análise da figura 3.19 que o valor dos desvios dos dados obtidos por Crespo et al. (Crespo et al., 2017) aumentam com o aumento da pressão, isto verifica-se para todos os glicóis em estudo, apesar de não apresentarem desvios muito grandes relativamente às várias correlações obtidas. Verificou-se que os valores dos desvios obtidos são ligeiramente superiores aos valores das incertezas das medidas apresentadas, no entanto encontram-se dentro da incerteza do método utilizado neste trabalho experimental.

3.3.3.2. Polietilenoglicóis

Partindo-se dos valores da densidade obtidos experimentalmente, determinou-se parâmetros empíricos D , C e b_i , da equação de Tait do PEG 200, PEG 400 e PEG 600, através da aplicação das equações de (3.3) a (3.5). Neste caso, não se efetuou a determinação da correção dos valores das densidades dos PEGs, uma vez que as medidas das viscosidades nesta gama de pressão só serão determinadas futuramente, e não foram encontrados valores de viscosidade dos mesmos na literatura. Os valores dos parâmetros empíricos C , b_i e d_i , dos polietilenoglicóis em estudo encontram-se representados na tabela 3.16. Efetuou-se o cálculo dos valores do RMSD, AAD e do *bias* através da aplicação da equação (A.1), (A.2) e (A.3) em apêndice, os valores obtidos encontram-se indicados na tabela 3.16.

Tabela 3.16 - Parâmetros de ajuste das equações 3.3 a 3.5 para os dados da densidade, ρ , dos glicóis obtidos com o densímetro Anton Paar DMA HP e parâmetros estatísticos.

	PEG 200	PEG 400	PEG 600
b_0 /(kg.m ⁻³)	1378.771	1406.674	1407.739
b_1 /(kg.m ⁻³ .K ⁻¹)	-0.9200	-1.0692	-1.0709
b_2 /(kg.m ⁻³ .K ⁻²)	0.00018	0.00038	0.00038
d_0 /MPa	-83.74	350.0889	-2122.9050
d_1 /(MPa.K ⁻¹)	4.48	0.42964	22.53637
d_2 /(MPa.K ⁻²)	-0.02	-0.00527	-0.07148
d_3 /(MPa.K ⁻³)	1.93×10 ⁻⁵	6.82×10 ⁻⁶	7.00×10 ⁻⁵
C	0.0810	0.0806	0.0761
RMSD/%	0.005	0.003	0.005
AAD/%	0.004	0.003	0.003
BIAS/%	-0.002	-0.001	0

Caracterização de poli (etileno glicóis) - PEGs

Realizou-se a determinação dos desvios das densidades, através da aplicação da equação (A.4) em apêndice, e representou-se graficamente estes em função da pressão, estas representações encontram-se na figura de 3.20 a 3.22.

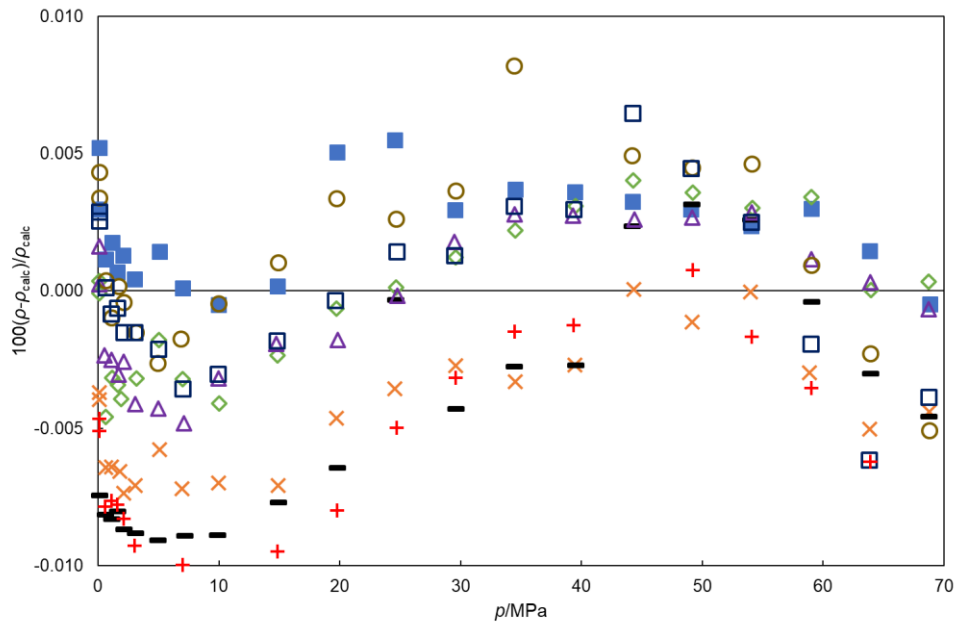


Figura 3.20 - Desvios da densidade $100(\rho - \rho_{calc})/\rho_{calc}$, do PEG 200 em função da pressão p /MPa, ■, 283.15 K; ×, 293.15 K; -, 303.15 K; ◇, 313.15 K; △, 323.15 K; ○, 333.15 K; □, 343.15 K; +, 353.15 K.

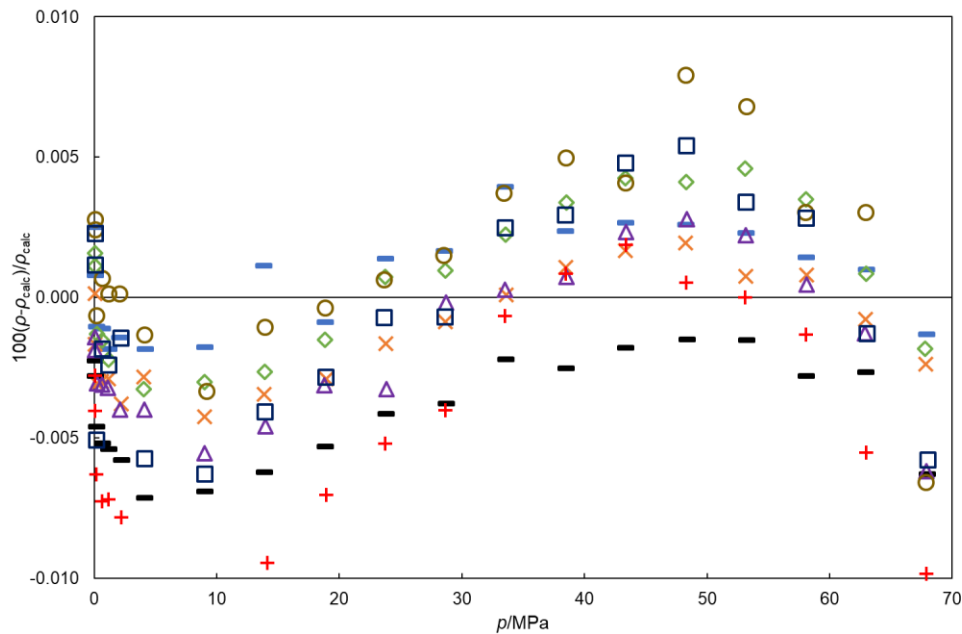


Figura 3.21 - Desvios da densidade $100(\rho - \rho_{calc})/\rho_{calc}$, do PEG 400 em função da pressão p /MPa, -, 288.15 K; ×, 293.15 K; -, 303.15 K; ◇, 313.15 K; △, 323.15 K; ○, 333.15 K; □, 343.15 K; +, 353.15 K.

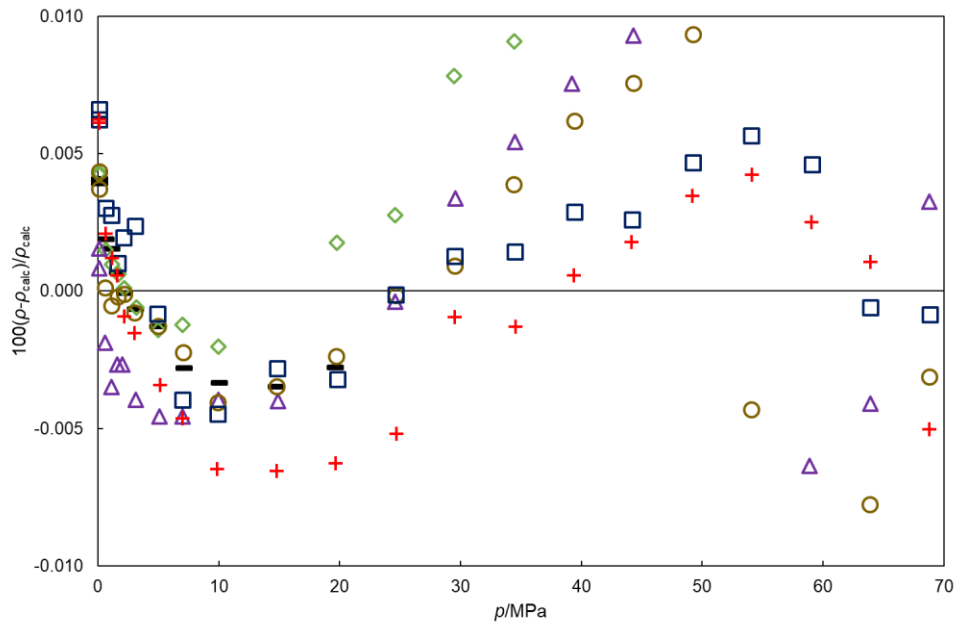


Figura 3.22 - Desvios da densidade $100(\rho-\rho_{calc})/\rho_{calc}$, do PEG 600 em função da pressão ρ /MPa, -, 303.15 K; ◇, 313.15 K; △, 323.15 K; ○, 333.15 K; □, 343.15 K; +, 353.15 K.

Verifica-se pela análise das figuras 3.20 a 3.22 que os desvios das densidades para o PEG 200, PEG 400 e PEG 600 são inferiores a $\pm 0.010\%$, estes desvios são pequenos, verificou-se ainda que os valores dos desvios calculados se encontram no intervalo da incerteza das medidas que é de $\pm 0.2\%$.

3.3.4.2.1. Comparação dos dados da densidade do PEG 200, PEG 400 e PEG 600

Realizou-se o levantamento dos dados da literatura e aferiu-se que os dados mais recentes de valores da densidade do PEG 200 foram publicados por Kiaee et al. (Kiaee, Rostami, & Farmanzadeh, 2017), Živković et al. (Živković, Šerbanović, Kijevčanin, & Živković, 2013) e Trivedi et al. (Trivedi, Bhanot, & Pandey, 2010), do PEG 400 por Crespo et al. (Crespo et al., 2017), Živković et al. (Živković et al., 2013), Trivedi et al. (Trivedi & Pandey, 2011) e Trivedi et al. (Trivedi et al., 2010) e do PEG 600 Ma et al. (Ma, Sha, Qiao, Li, & Zhang, 2017), Trivedi et al. (Trivedi & Pandey, 2011) e Trivedi et al. (Trivedi et al., 2010).

Com análise realizada aos dados existentes na literatura não foram encontradas medidas de densidades a pressões moderadamente altas do PEG 200 e PEG 600, Crespo et al. (Crespo et al., 2017) apresenta dados da densidade do PEG 400 para temperaturas entre 283 e 363 K e pressões entre 0.1 e 95.0 MPa. Devido à inexistência de dados da densidade dos polietilenoglicóis em estudo a pressões moderadamente

Caracterização de poli (etileno glicóis) - PEGs

altas optou-se por comparar os valores obtidos com os valores mais recentes de medidas da densidade destes à pressão atmosférica.

Na tabela 3.17 encontra-se o sumário dos dados da densidade publicados, encontrando-se referenciados pelo autor e ano de publicação, método de medida, gama de temperatura e pressão, incerteza das medidas. Os valores limites de desvios e o desvio médio entre os valores da densidade obtidos experimentalmente através da aplicação da equação (3.3) e os valores da literatura, através da aplicação da equação (A.4) em apêndice.

Tabela 3.17 - Comparação da densidade dos PEGs com os dados da literatura.

Fluido	Referência	Métodos	T/K	p/Mpa	Incerteza	Limite superior dos desvios/% ^a	Limite inferior dos desvios/% ^a	Desvio médio/% ^a
PEG 200	(Kiaee et al., 2017)	Tubo vibrante	288-308	0.1	±0.2 kg.m ⁻³	-0.02	-0.06	0.05
	(Živković et al., 2013)	Tubo vibrante	288-323	0.1	±0.02 kg.m ⁻³	-0.01	-0.05	0.03
	(Trivedi et al., 2010)	Tubo vibrante	283-363	0.1	±0.05%	0.53	-0.02	0.14
PEG 400	(Crespo et al., 2017)	Tubo vibrante	283-363	0.1-95.0	±0.10%	0.35	0.26	0.30
	(Živković et al., 2013)	Tubo vibrante	288-323	0.1	±0.02 kg.m ⁻³	0.04	-0.01	0.02
	(Trivedi & Pandey, 2011)	Tubo vibrante	283-363	0.1	±0.05 kg.m ⁻³	0.58	0.003	0.17
	(Trivedi et al., 2010)	Tubo vibrante	283-363	0.1	±0.05%	0.60	0.03	0.20
PEG 600	(Ma et al., 2017)	Picnómetro bicapilar	298-318	0.1	±20.0 kg.m ⁻³	0.03	0.0007	0.02
	(Trivedi & Pandey, 2011)	Tubo vibrante	303-363	0.1	±0.05 kg.m ⁻³	0.64	0.06	0.27
	(Trivedi et al., 2010)	Tubo vibrante	283-363	0.1	±0.05%	0.65	0.07	0.26

^{a)} Os limites dos desvios e desvios médios apresentados, relativamente a equação (3.3) foram apenas determinados dentro da gama de temperaturas e pressões realizadas experimentalmente.

Na figura 3.23 encontra-se a representação gráfica dos desvios da densidade do PEG 200 calculados através da correlação determinada a partir da aplicação da equação (3.3), para os dados da literatura, através da aplicação da equação (A.4) em apêndice.

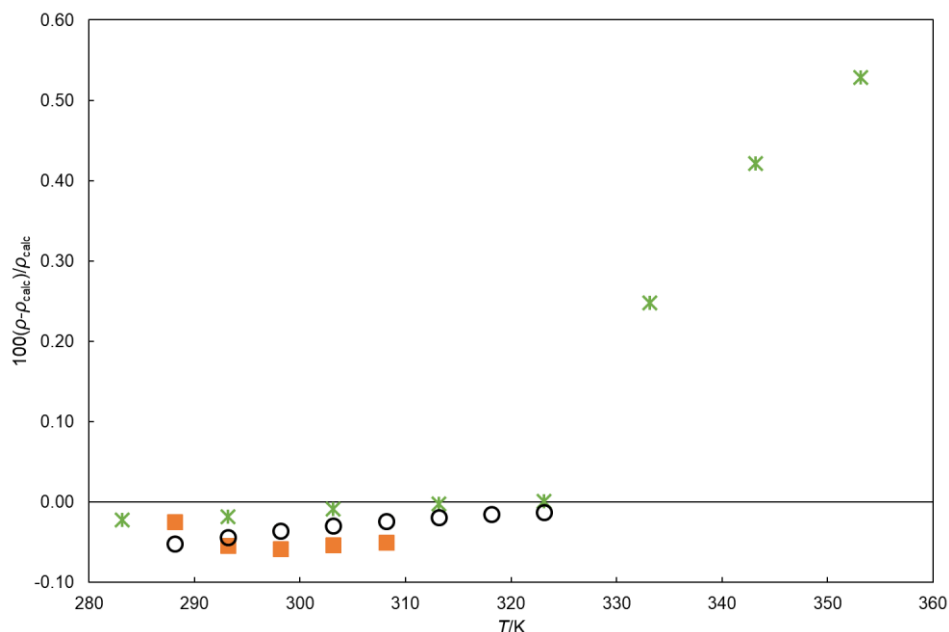


Figura 3.23 - Desvio dos dados da literatura $100(\rho-\rho_{calc})/\rho_{calc}$, do PEG 200 em relação a correlação determinada pela equação (3.3) em função da temperatura, T/K , ■, Kiaee et al. (Kiaee et al., 2017); ○, Živković et al. (Živković et al., 2013); ✕, Trivedi et al. (Trivedi et al., 2010).

Analisando o gráfico da figura 3.23 constatou-se que os desvios da densidade dos dados publicados relativamente à correlação, são menores para os dados publicados por Kiaee et al. (Kiaee et al., 2017) e Živković et al. (Živković et al., 2013), sendo o desvio maior de -0.06% e -0.05%, respetivamente. Para os dados publicados por Trivedi et al. (Trivedi et al., 2010) verifica-se que os valores dos desvios são maiores para as temperaturas mais altas (de 333 K a 363 K), obtendo-se o desvio máximo de 0.53% na temperatura de 363 K. Os desvios obtidos são ligeiramente superiores às incertezas referidas nos artigos, verificando-se que os desvios determinados a partir dos dados obtidos por Kiaee et al. (Kiaee et al., 2017) e Živković et al. (Živković et al., 2013) se encontram dentro do valor da incerteza do método utilizado neste trabalho experimental.

A figura 3.24 representa dos desvios da densidade do PEG 400 calculados através da correlação em função da pressão, para os dados da literatura obtidos por Crespo et al. (Crespo et al., 2017) e na figura 3.25 encontram-se representados os desvios da densidade do PEG 400 em função da temperatura dos dados da literatura à pressão atmosférica.

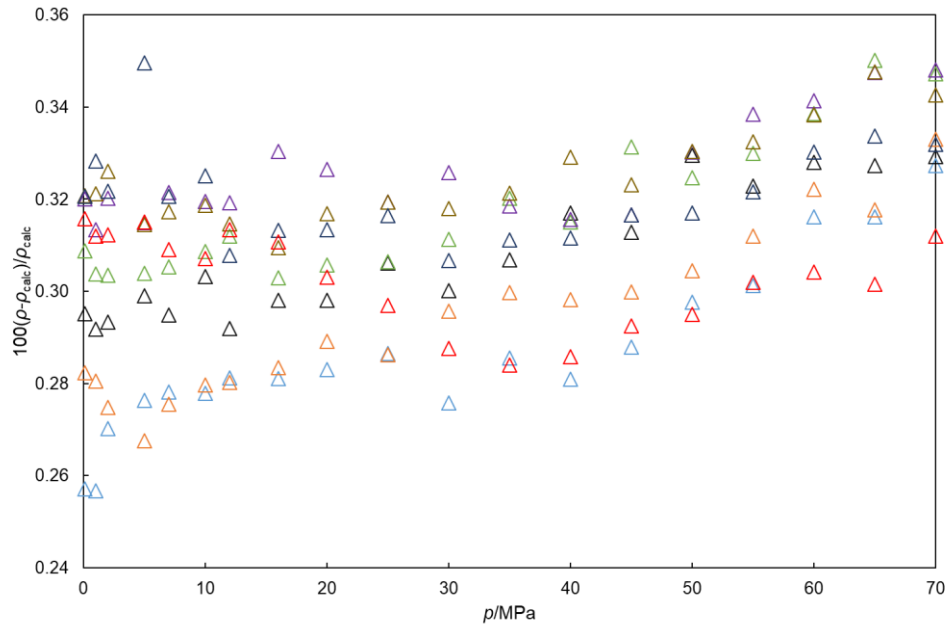


Figura 3.24 - Desvio dos dados da literatura $100(\rho-\rho_{calc})/\rho_{calc}$, do PEG 400 em relação a correlação determinada pela equação (3.3) em função da pressão, p/MPa , Crespo et al. (Crespo et al., 2017): \triangle 283 K, \triangle 293 K, \triangle 303 K, \triangle 313 K, \triangle 323 K, \triangle 333 K, \triangle 343 K, \triangle 353 K, \triangle 363 K.

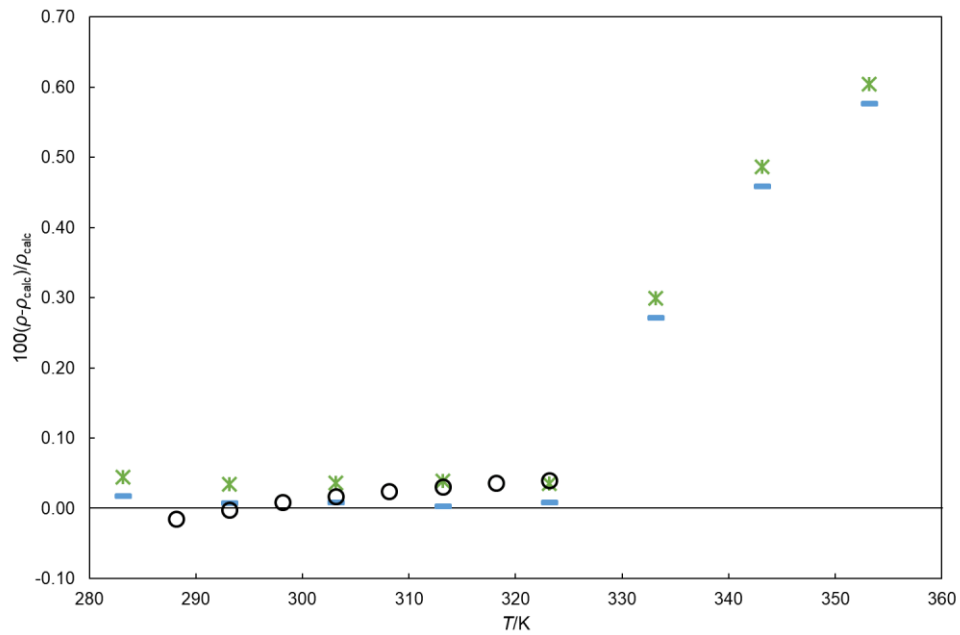


Figura 3.25 - Desvio dos dados da literatura $100(\rho-\rho_{calc})/\rho_{calc}$, do PEG 400 em relação a correlação determinada pela equação (3.3) em função da temperatura, T/K , \circ , Živković et al. (Živković et al., 2013); $-$, Trivedi et al. (Trivedi & Pandey, 2011); \times , Trivedi et al. (Trivedi et al., 2010).

Através da análise dos gráficos da figura 3.24 e 3.25 verificou-se como acontece para o PEG 200, que os desvios dos dados obtidos por Živković et al. (Živković et al., 2013), são pequenos, sendo o desvio máximo de 0.04% e os desvios determinados a partir dos dados obtidos por Trivedi et al. (Trivedi et al., 2010) e Trivedi et al. (Trivedi & Pandey, 2011) apresentam desvios maiores para as temperaturas mais altas (de 333 K a 353 K), obtendo-se os desvios máximo de 0.60% e 0.58%, respetivamente, na temperatura de 363 K. Os desvios obtidos são ligeiramente superiores às incertezas referidas pelos artigos, verificou-se que os desvios determinados a partir dos dados obtidos por Živković et al. (Živković et al., 2013) se encontram dentro do valor da incerteza do método utilizado neste trabalho experimental.

Na figura 3.26 encontram-se representados os desvios da densidade do PEG 600 calculados através da correlação obtida através da equação (3.3).

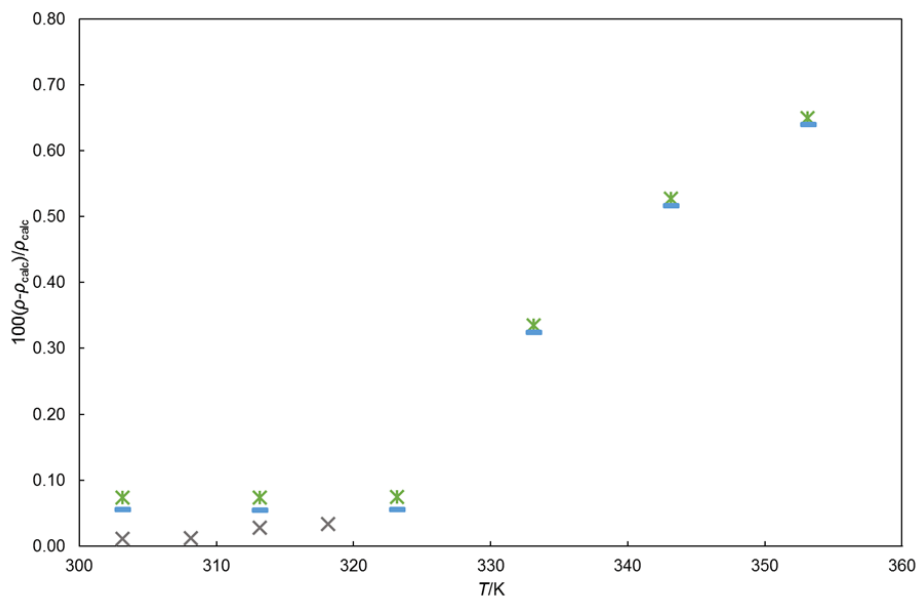


Figura 3.26 - Desvio dos dados da literatura $100(\rho-\rho_{calc})/\rho_{calc}$, do PEG 600 em relação a correlação determinada pela equação (3.3) em função da temperatura, T/K, x, Ma et al. (Ma et al., 2017); -, Trivedi et al. (Trivedi & Pandey, 2011); x, Trivedi et al. (Trivedi et al., 2010).

Verificou-se através da análise da figura 3.26 que tal como anteriormente, os desvios determinados a partir dos dados obtidos por Trivedi et al. (Trivedi et al., 2010) e Trivedi et al. (Trivedi & Pandey, 2011) são maiores para as temperaturas entre 333 K e 353 K, sendo os valores máximos obtidos de 0.65% e 0.64%, respetivamente a 353 K. Os valores dos desvios obtidos a partir dos dados dos artigos Trivedi et al. (Trivedi et al., 2010) e Trivedi et al. (Trivedi & Pandey, 2011) são ligeiramente superiores aos valores das incertezas referidas pelo autores, estes também são superiores aos valores da incerteza no método aplicado no trabalho experimental.

3.4. Bibliografia

Anton Paar. (2005). *Instruction Manual DMA HP*.

Assael, M. J., Kakosimos, K., Banish, R. M., Brillo, J., Egry, I., Brooks, R., ... Wakeham, W. A. (2006). Reference data for the density and viscosity of liquid aluminum and liquid iron. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 35(1), 285–300. <https://doi.org/10.1063/1.2149380>

Atilhan, M., & Aparicio, S. (2013). PpT measurements and derived properties of liquid 1,2-alkanediols. *Journal of Chemical Thermodynamics*, 57, 137–144. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2012.08.014>

Blencoe, J. G., Drummond, S. E., Seitz, J. C., & Nesbitt, B. E. (1996). A vibrating-tube densimeter for fluids at high pressures and temperatures. *International Journal of Thermophysics*, 17(1), 179–190. <https://doi.org/10.1007/BF01448220>

Brito, S., Avelino, H. M. N. T., Caetano, F. J. P., & Fareleira, M. N. A. (2010). Density of Diisodecyl Phthalate at Temperatures from (283.15 to 363.15) K and Pressures from (0.1 to 65) MPa. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 55, 3525–3531.

Crespo, E. A., Costa, J. M. L., Hanafiah, Z. B. M. A., Kurnia, K. A., Oliveira, M. B., Llovel, F., ... Coutinho, J. A. P. (2017). New measurements and modeling of high pressure thermodynamic properties of glycols. *Fluid Phase Equilibria*, 436, 113–123. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2017.01.003>

Diogo, J. C. F., Avelino, H. M. N. T., Caetano, F. J. P., & Fareleira, J. M. N. A. (2014). Tris(2-Ethylhexyl) trimellitate (TOTM) a potential reference fluid for high viscosity. Part II: Density measurements at temperatures from (293 to 373)K and pressures up to 68MPa. *Fluid Phase Equilibria*, 384, 36–42. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2014.10.003>

Dymond, J. H., & Malhotra, R. (1988). The Tait Equation: 100 Years On. *International Journal of Thermophysics*, 9(6), 941–951. <https://doi.org/10.1007/BF01133262>

Fitzgerald, D., Du, C., & Asaph, S. (2000). Technical Assessment of the Anton Paar DMA5000 density meter. *Assessment*, 44(January), 1–8.

Goodwin, A. R. H., Marsh, K. N., & Wakeham, W. A. (2003). *Measurement of the Thermodynamic Properties of Single Phases. Experimental Thermodynamics* (Vol. 6). [https://doi.org/10.1016/S1874-5644\(03\)80013-9](https://doi.org/10.1016/S1874-5644(03)80013-9)

Hynek, V., Hnědkovský, L., & Cibulka, I. (1997). A new design of a vibrating-tube

- densimeter and partial molar volumes of phenol(aq) at temperatures from 298 K to 573 K. *Journal of Chemical Thermodynamics*, 29(11), 1237–1252. <https://doi.org/10.1006/jcht.1997.0238>
- Kiaee, H., Rostami, A. A., & Farmanzadeh, D. (2017). Excess properties and spectroscopic studies for a binary system of polyethylene glycol 200 and N -methyl-2-pyrrolidone at different temperatures. *Journal of Molecular Liquids*, 231, 242–248. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.01.054>
- Ma, L., Sha, F., Qiao, X., Li, Q., & Zhang, J. (2017). Excess properties and spectroscopic studies for binary system polyethylene glycol 600+dimethyl sulfoxide at T=(298.15, 303.15, 308.15, 313.15, and 318.15) K. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 25, 1249–1255.
- Sagdeev, D. I., Fomina, M. G., Mukhamedzyanov, G. K., & Abdulagatov, I. M. (2012). Experimental study of the density and viscosity of polyethylene glycols and their mixtures at temperatures from 293K to 465K and at high pressures up to 245MPa. *Fluid Phase Equilibria*, 315, 64–76. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2011.11.022>
- Segovia, J. J., Fandiño, O., López, E. R., Lugo, L., Martín, M. C., & Fernández, J. (2009). Automated densimetric system: Measurements and uncertainties for compressed fluids. *Journal of Chemical Thermodynamics*, 41(5), 632–638. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2008.12.020>
- Trivedi, S., Bhanot, C., & Pandey, S. (2010). Densities of {poly(ethylene glycol) + water} over the temperature range (283.15 to 363.15) K. *Journal of Chemical Thermodynamics*, 42(11), 1367–1371. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2010.06.001>
- Trivedi, S., & Pandey, S. (2011). Densities of 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate + poly(ethylene glycol) in the temperature range (283.15 to 363.15) K. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 56(5), 2168–2174. <https://doi.org/10.1021/je1012229>
- Wagner, W., & Pruß, A. (2002). The IAPWS formulation 1995 for the thermodynamic properties of ordinary water substance for general and scientific use. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 31(2), 387–535. <https://doi.org/10.1063/1.1461829>
- Wong, C. F., & Hayduk, W. (1990). Molecular Diffusivities for Propene in 1-Butanol, Chlorobenzene, Ethylene Glycol, and n-Octane at Elevated Pressures. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 35(3), 323–328.

<https://doi.org/10.1021/je00061a027>

Živković, N. V., Šerbanović, S. S., Kijevčanin, M. L., & Živković, E. M. (2013). Volumetric and viscometric behavior of binary systems 2-butanol + PEG 200, + PEG 400, + tetraethylene glycol dimethyl ether, and + N-methyl-2-pyrrolidone. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 58(12), 3332–3341. <https://doi.org/10.1021/je400486p>

Capítulo 4 – Viscosidades dos Glicóis e dos Polietilenoglicóis

Este capítulo é dedicado a medidas de viscosidade de glicóis e polietilenoglicóis (PEGs) de baixa massa molecular. As medidas de viscosidade dos glicóis e dos PEGs foram realizadas à pressão atmosférica, no caso do trietilenoglicol e o tetraetilenoglicol foram também realizadas a pressões moderadamente altas. A viscosidade à pressão atmosférica foi determinada para temperaturas entre 293 K e 323 K exceto para o PEG 600 que foi entre 300 K e 323 K, utilizando-se um viscosímetro capilar Ubbelohde. A pressões moderadamente altas, entre 0.1 MPa e 70.0 MPa, a viscosidade foi determinada para temperaturas entre 293 K e 363 K utilizando-se um viscosímetro de fio vibrante, operando em regime de oscilação forçada.

A viscosidade é uma propriedade de transporte importante a nível industrial e em pesquisas científicas. Ao fluir, um líquido, tem uma resistência interna ao fluxo, a viscosidade é a medida dessa resistência interna ao fluxo ou cisalhamento, esta é também uma medida das propriedades de fricção do fluido. A viscosidade de um líquido ou gás depende da temperatura e da pressão, esta pode ser expressa de duas formas distintas, viscosidade absoluta (dinâmica) ou viscosidade cinemática (Gonçalves, 1969; Viswanath, Ghosh, Prasad, Dutt, & Rani, 2007).

A viscosidade dinâmica é a força tangencial por unidade de área necessária para deslizar uma camada (1) contra outra camada (2), pela aplicação de uma força F que conduz ao deslizamento da camada 1 e 2 com uma velocidade v_1 e v_2 , respetivamente, como demonstra a figura 4.1 (Chhabra & Richardson, 2008; Viswanath et al., 2007).

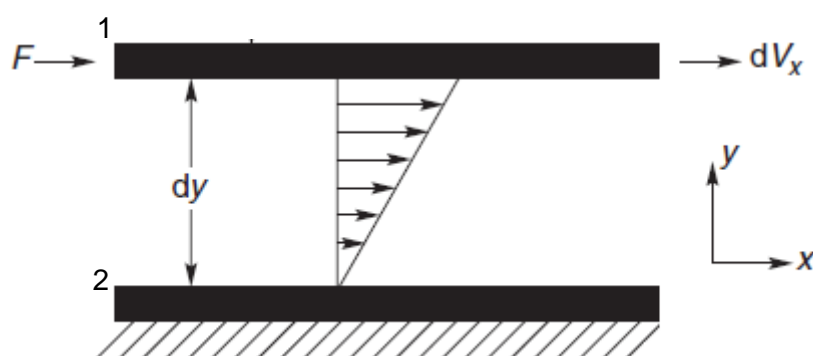


Figura 4.1 - Representação esquemática do fluxo de cisalhamento (Chhabra & Richardson, 2008).

A viscosidade cinemática depende da densidade do líquido à temperatura e pressão da realização das medidas, sendo definida pela equação (4.1).

$$v = \frac{\eta}{\rho} \quad (4.1)$$

Onde, ν é a viscosidade cinemática em mm.s^{-1} , η a viscosidade dinâmica em mPa.s e ρ a densidade em kg.m^{-3} (Gonçalves, Hamano, Sengers, & Kestin, 1987).

Há algumas décadas os viscosímetros não determinavam com a precisão pretendida os valores da viscosidade, como consequência muitos dos resultados existentes na literatura são errôneos e os valores corretos bem como as correções destes são muito difíceis de estimar (Ubbelohde, 1937). Ao longo do tempo surgiram novos métodos de medida da viscosidade que permitem a sua determinação com maior precisão, os viscosímetros mais utilizados atualmente na determinação da viscosidade à pressão atmosférica são, o viscosímetro capilar, viscosímetros de orifício, viscosímetro rotacional e viscosímetros de queda da esfera. Para fluidos comprimidos utilizam-se viscosímetros de fio vibrante, de corpo oscilante, de cristais Torcional e de corpo em queda (Viswanath et al., 2007). No presente trabalho foram utilizados o viscosímetro capilar e o viscosímetro de fio vibrante.

4.1. Viscosímetro capilar

Um dos viscosímetros mais utilizados na realização de medidas de viscosidade à pressão atmosférica é o viscosímetro capilar, estes viscosímetros são muito utilizados na determinação de viscosidade de líquidos Newtonianos (Viswanath et al., 2007). Nestes viscosímetros o líquido em análise flui através de um fino orifício, pelo efeito da gravidade (capilar). A pressão que impulsiona o líquido através do capilar é influenciada pela tensão superficial exercida na superfície do líquido, este efeito pode introduzir erros no cálculo da viscosidade realizado a partir do tempo de fluxo. A necessidade da correção dos desvios causados pela tensão superficial pode ser eliminada, através da eliminação da principal causa da formação do filme que promove o efeito da tensão superficial nestas medidas. Este filme forma-se essencialmente em superfícies planas, se for utilizado um capilar com uma superfície côncava para baixo é possível reduzir-se ou mesmo eliminar-se o efeito causado pela tensão superficial (Ubbelohde, 1937), a figura 4.2, representa um capilar com a sua superfície côncava para baixo que permite a reduzir ou eliminação deste efeito. Para fluidos com alta tensão superficial as viscosidades calculadas poderão ser corrigidas em função da tensão superficial (Wakeham et al., 2017).

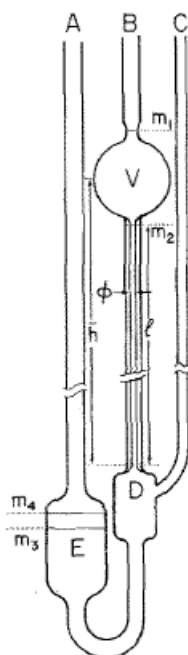


Figura 4.2 - Representação esquemática do viscosímetro de Ubbelohde, A -tubo de alimentação; B – tubo de sucção; C – tudo de respiração; D - câmara de nível suspenso; V – volume de trabalho; E - volume de fornecimento; m1 e m2 – marcas de medição; m3 e m4 – marcas de suprimento; l – comprimento do capilar; Φ – diâmetro do capilar interior; h - capilar de alimentação (Gonçalves et al., 1987).

A determinação da viscosidade com um viscosímetro capilar é realizada através da leitura do tempo que o líquido demora a fluir ao longo de uma zona do capilar com volume conhecido (Viswanath et al., 2007). As viscosidades determinadas com o viscosímetro capilar são viscosidades cinemáticas, esta viscosidade é determinada pela aplicação de Hagen-Poiseuille (equação (4.2)).

$$\nu = K \times t \quad (4.2)$$

Onde, ν é a viscosidade cinemática em $\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, K a constantes do capilar em $\text{mm}^2 \cdot \text{s}^2$ e t o tempo que o fluido demora a percorrer o capilar em s.

No caso de fluidos muito viscosos pode ser necessário recorrer-se à correção dos valores das viscosidades obtidas pelo viscosímetro capilar tendo-se em conta os valores de tensão superficial dos mesmos. Tendo em conta o trabalho publicado por Bauer e Meerlender (Bauer & Meerlender, 1984), os efeitos das medidas da tensão superficial realizadas com um viscosímetro capilar são tidas em conta se for inserido um parâmetro χ à equação de Hagen-Poiseuille, passando-se a representar a equação do seguinte modo (Caetano et al., 2006):

$$\nu = K_0 t \left[1 - \chi \left(\frac{\sigma_0}{\rho_0} - \frac{\sigma}{\rho} \right) \right] \quad (4.3)$$

Onde, ν é a viscosidade cinemática em $\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, K_0 a constantes do capilar em $\text{mm}^2 \cdot \text{s}^2$ e t o tempo que o fluido em estudo demora a percorrer o capilar em s, χ é o fator de correção em $\text{s} \cdot \text{m}^{-3}$, σ a tensão superficial do fluido em estudo, ρ a densidade do fluido em estudo e a razão σ_0/ρ_0 é referente as propriedades do fluido utilizado para calibrar o viscosímetro em $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-2}$ (Caetano et al., 2006).

A correção que se encontra indicada na equação (4.3) está de acordo com a que foi recomendada pela norma ISSO 3105:1994 (ISO 3105, 1994). O fator de correção, χ , pode ser determinado pela aplicação da equação (4.4).

$$\chi = \frac{1 - (\nu_A / (K_0 \times t_A))}{\left(\frac{\sigma_0}{\rho_0} \right) - \left(\frac{\sigma_A}{\rho_A} \right)} \quad (4.4)$$

Onde χ é o fator de correção em $\text{s} \cdot \text{m}^{-3}$, ν_A é a viscosidade cinemática do fluido teste em $\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, K a constantes do capilar em $\text{mm}^2 \cdot \text{s}^2$ e t o tempo que o fluido teste demora a percorrer o capilar em s, σ_0/ρ_0 é referente as propriedades do fluido utilizado para calibrar o viscosímetro em $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-2}$ e σ_A/ρ_A é referente as propriedades do fluido teste em $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-2}$.

4.2. Viscosímetro de fio vibrante

Os viscosímetros de fio vibrante, começaram a ser construídos em 1960 para serem usados na determinação da viscosidade de líquidos e de gases, tendo-se vindo a provar serem equipamentos que permitem boas medidas de viscosidade (Pádua, Fareleira, Calado, & Wakeham, 1998; Retsina, Richardson, & Wakeham, 1986). Isto, deve-se ao facto destes equipamentos não requererem movimento em massa do fluido, geralmente os movimentos são compactos e geram pouco calor devido à ocorrência de dissipação, estas medidas podem ser executadas a pressões altas (Retsina et al., 1986). O princípio do funcionamento destes viscosímetros baseia-se, na deteção do amortecimento viscoso de oscilações transversais de um fio que, se encontra tensionado e imerso no fluido em estudo (Pádua et al., 1998). O modelo ideal para o deslocamento transversal do fio vibrante é representado na figura 4.3.

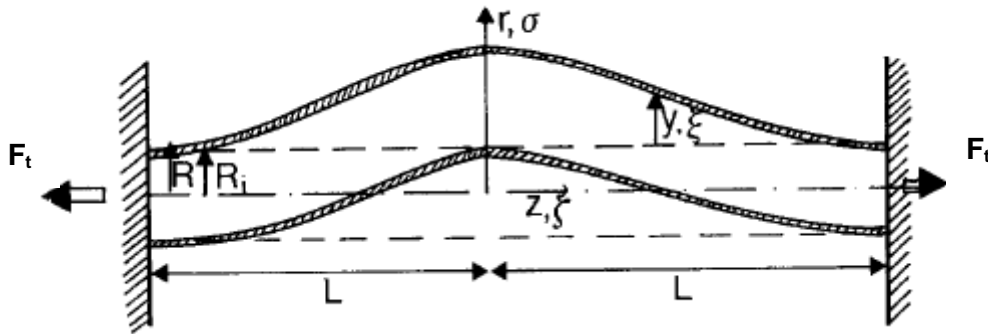


Figura 4.3 – Modelo ideal do deslocamento de um fio vibrante. R-Ri, raio do fio; L, metade do comprimento do fio, Ft, tensão axial aplicada ao fio (Retsina et al., 1986).

Dois dos principais efeitos da mecânica dos fluidos associados ao fio vibrante são, o efeito de amortecimento viscoso e a contribuição da inércia resultante da aceleração do fluido pelo fio em movimento, em ambos a viscosidade e a densidade do fluido encontram-se acoplados.

O sensor de alta pressão é composto por materiais bastante resistentes, uma característica relevante para o estudo da viscosidade a altas pressões e em amplas gamas de temperatura, uma vez que a variação da pressão e da temperatura pode alterar as dimensões físicas dos componentes usados e prejudicar a precisão do equipamento (Caetano, Fareleira, Oliveira, & Wakeham, 2005b; Pádua et al., 1998).

A determinação da frequência de ressonância do fio, é realizada utilizando-se o método de oscilação forçada, a curva de ressonância do fio é obtida e a frequência de ressonância e a largura do pico estão relacionadas com a densidade e viscosidade do fluido (Pádua et al., 1998). Na prática o que é observado é a frequência de ressonância e largura a meia altura da curva de ressonância para a velocidade do fio, $\Delta w = w_+ - w_-$, estes encontram-se relacionados com os parâmetros da célula através das equações (4.5) e (4.6) (Caetano, Fareleira, Oliveira, & Wakeham, 2004; Caetano et al., 2005b):

$$\frac{d}{d\tilde{\omega}} \left\{ \tilde{\omega}^2 (\beta' + 2\Delta_0)^2 + \left[\tilde{\omega} (1 + \beta) - \frac{\tilde{\omega}_0^2}{\tilde{\omega}} \right]^2 \right\} = 0 \quad (4.5)$$

os valores correspondentes a w_+ e w_- são obtidos a partir da equação (4.2):

$$\frac{\tilde{\omega} \pm (\beta' + 2\Delta_0)^2}{\tilde{\omega}^2 \pm (\beta' + 2\Delta_0)^2 + \left[\tilde{\omega} (1 + \beta) - \frac{\tilde{\omega}_0^2}{\tilde{\omega}} \right]^2} = \frac{1}{2} \frac{\tilde{\omega}_r^2 (\beta' + 2\Delta_0)}{\tilde{\omega}_r^2 (\beta' + 2\Delta_0)^2 + \left[\tilde{\omega}_r (1 + \beta) - \frac{\tilde{\omega}_0^2}{\tilde{\omega}_r} \right]^2} \quad (4.6)$$

Nas equações (4.5) e (4.6) o til em cima do símbolo indica que é uma quantidade adimensional, ω_0 representa a frequência natural (na ausência de amortecimento) e Δ_0 é o amortecimento interno do fio, supondo que a tensão axial no fio é a mesma que para a oscilação no fluido (Caetano et al., 2004; Caetano et al., 2005b).

Sendo a relação entre a frequência angular, ω , dada por:

$$\tilde{\omega} = \omega \left(\frac{m_s L^4}{EI} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (4.7)$$

Onde E é o módulo de Young do material e $\omega = 2\pi f$, com f , frequência em Hz.

As características da oscilação do sensor de fio vibrante são dependentes da densidade, ρ , e da viscosidade, η , do fluido circundante, esta relação pode ser expressa pela equação (4.11) (Caetano et al., 2004; Caetano et al., 2005b).

$$\beta = \left(\frac{\rho}{\rho_s} \right) k \quad \text{and} \quad \beta' = \left(\frac{\rho}{\rho_s} \right) k' \quad (4.8)$$

com,

$$k = -1 + 2Im(A) \quad \text{and} \quad k' = 2Re(A) \quad (4.9)$$

e A é dado por,

$$A = j \left[1 + \frac{2K_1(\sqrt{j\Omega})}{\sqrt{j\Omega}K_0(\sqrt{j\Omega})} \right] \quad (4.10)$$

As grandezas K_0 e K_1 são funções complexas de Bessel modificadas e Ω é a frequência adimensional relacionada ao número de Reynolds para o movimento do fluido em redor do fio, é dada pela equação (4.11) (Caetano et al., 2004).

$$\Omega = \frac{\rho \omega R^2}{\eta} \quad (4.11)$$

O amortecimento interno no vácuo é dado pela equação (4.12):

$$\Delta_0 = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{1}{2 - \sqrt{1 + \left(\frac{\Delta\omega}{\omega_1} \right)^2}}} \quad (4.12)$$

A aplicação de uma corrente elétrica provoca oscilação no fio, como resposta obtém-se a voltagem complexa, V_{AC} , nas extremidades do fio, em função de frequência, ou resposta de frequência do sensor, dada pela equação (4.13).

$$V_{AC} = I \left(j\omega L_2 + \left[\frac{1}{R_1 + j\omega L_1} + j\omega C_1 \right]^{-1} \right) + jb + \frac{Y}{\omega(\beta' + 2\Delta_0) + j\omega(1 + \beta) + \left(\frac{\omega_0^2}{j\omega} \right)} \quad (4.13)$$

A viscosidade é determinada pelo ajuste da equação (4.13) para a resposta da frequência experimental do sensor de fio vibrante, numa gama de frequências que abrange a frequência de ressonância do fio. Na figura 4.4, encontra-se uma representação de um varrimento realizado ao tetraetilenoglicol para a determinação do valor da viscosidade.

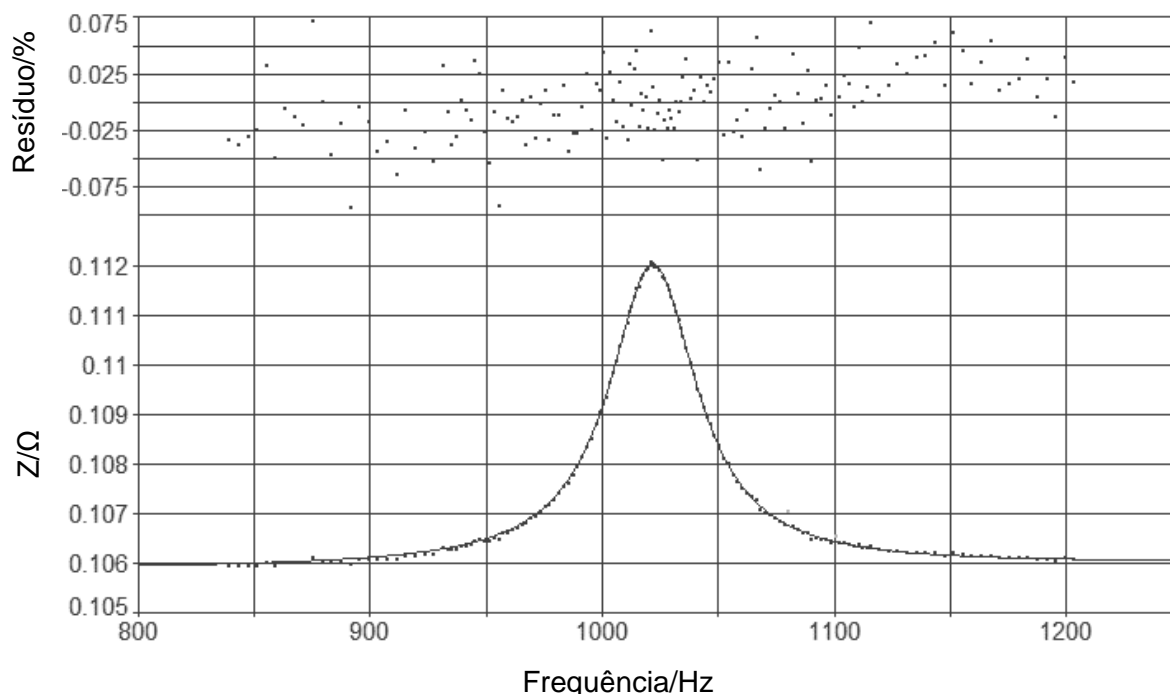


Figura 4.4 – Curva de ressonância do tetraetilenoglicol à temperatura de 333 K e pressão de 0.1 MPa.

A curva de ressonância apresentada na figura 4.4, é a resposta do fio, em impedância (Z), em função da frequência, esta curva é formada por um conjunto de pontos (valores de impedância) determinados a várias frequências. Os desvios destes pontos relativamente ao modelo encontram-se indicados acima do gráfico. A impedância é a resposta do sensor ao movimento do fio. O máximo da curva de ressonância indica a frequência de ressonância, a largura a meio da curva de ressonância é designada por largura a meia altura.

Cada curva de ressonância corresponde a um varrimento e cada curva só permite a determinação de uma viscosidade, pelo que se deve realizar pelo menos seis

varrimentos para a mesma pressão e temperatura, com o objetivo de garantir a repetibilidade dos valores de viscosidade obtidos.

A largura da curva de ressonância varia consoante a viscosidade, quanto maior a viscosidade maior a largura da curva, sendo necessários mais pontos para descrever a curva, levando a que os varrimentos sejam mais demorados para viscosidades maiores, cada varrimento pode demorar entre 15 a 30 minutos.

A viscosidade do fluido, pode ser então calculada recorrendo-se à equação do modelo (equação (4.13)), uma vez conhecidos os parâmetros da célula, raio do fio, densidade do fio, coeficiente de amortecimento interno.

4.3. Determinação das Viscosidade à pressão atmosférica

4.3.1. Descrição do equipamento

As medidas da viscosidade dos glicóis e dos polietilenoglicóis à pressão atmosférica foram realizadas, utilizando uma unidade medida automática Schott ViscoSystem AVS 440, que utiliza viscosímetros capilares Ubbelohde, fabricados pela Schott Instruments GmbH. O banho é termostatizado usando um óleo de silicone, e a medida de temperatura determinada com um termómetro de resistência de platina de 100 Ω , calibrado por EIA (Portugal) com uma incerteza de $\pm 0,05$ K (Diogo, Avelino, Caetano, & Fareleira, 2014). Para um controlo de temperatura mais eficaz, utilizou-se um termóstato Thermo NESTLAB RTE7 como fonte de refrigeração. Com base em estudos realizados anteriormente sabe-se que a incerteza máxima global destas medidas é de 1.5% (Diogo et al., 2014, 2012).

4.3.2. Metodologia experimental

Realizou-se a determinação das viscosidades do dietilenoglicol, trietilenoglicol, tetraetilenoglicol e do PEG 200, PEG 400 e PEG 600, a temperaturas entre 293 K e 343 K exceto para o PEG 600 que foi entre 303 K e 343 K, com um intervalo de 10 K. Os fluidos em estudo foram previamente secos com peneiros moleculares de 4 Å (ativados na estufa a 423 K).

Na tabela 4.1 encontra-se indicada a água presente em cada fluido antes da medida de viscosidade. A quantidade de água presente nos fluidos foi determinada usando-se o método coulométrico do Karl Fisher. A marca dos fluidos utilizados bem como a sua pureza encontra-se indicada na tabela (3.2).

Tabela 4.1 - Quantidade de água H₂O/(mg.kg⁻¹) presente nos fluidos utilizados na determinação da viscosidade.

Fluido	H ₂ O/(mg.kg ⁻¹)
Dietilenoglicol	412.0
Trietilenoglicol	452.3
Tetraetilenoglicol	172.5
PEG200	326.8
PEG 400	369.5
PEG 600	217.4

Na realização da determinação da viscosidade à pressão atmosférica procedeu-se do mesmo modo para todos os fluidos em estudo. Inicialmente colocou-se o fluido no capilar, seguidamente colocou-se este no banho do viscosímetro capilar, deixou-se a termostatar aproximadamente 90 minutos, à temperatura pretendida para a realização dos ensaios, repetindo-se cada um dos ensaios 5 vezes. Os capilares utilizados foram: microcapilar Ubbelohde 537 20/II, capilar 541 20/II ou 541 23/IIc dependendo do fluido estudado. Na escolha do capilar que melhor se adequa para cada fluido, é necessário ter em conta o tempo que o fluido demora a fluir em cada um dos capilares, segundo a norma ISO 3105:1994, para cada capilar é determinado um intervalo de tempo no qual a incerteza das medidas é de 1.2%. Quando o tempo que o fluido demora a percorrer o capilar se encontra fora deste intervalo a incerteza das medidas é superior, devendo-se optar por outro capilar, este tempo está diretamente relacionado com a viscosidade do fluido, quanto mais viscoso for o fluido, maior é o tempo que este leva a fluir ao longo do capilar. Surgindo assim, a necessidade de utilizar mais do que um capilar na determinação das medidas da viscosidade de um mesmo fluido e da utilização de capilares diferentes consoante o fluido em análise (ISO 3105, 1994).

4.3.3. Resultados experimentais e tratamento

O tempo de escoamento e a temperatura de cada ensaio encontram-se indicados nas tabelas de 2 a 7, em anexo.

Na determinação das viscosidades à pressão atmosférica medida com um viscosímetro capilar começou-se por calcular a viscosidade cinemática, aplicando-se a equação (4.2). Para tal é necessário saber o valor das constantes dos capilares utilizados neste trabalho, 537 20/II, 542 20/II e 541 23/IIc, que são respetivamente 0.09722 mm².s⁻², 0.09922 mm².s⁻² e 0.3161 mm².s⁻². Os valores das densidades correspondentes às temperaturas da realização de cada ensaio, determinaram-se através equação (3.4), com os parâmetros que se encontram indicados na tabela 3.5.

Caracterização de poli (etileno glicóis) - PEGs

Posteriormente realizou-se a determinação dos valores da viscosidade dinâmica através da aplicação da equação (4.1). Os valores da densidade ρ /(kg.m⁻³), viscosidade cinemática ν /(mm².s⁻¹) e viscosidade dinâmica η /(mPa.s) obtidos para cada um dos fluidos em estudo encontram-se indicados nas tabelas de 4.2 a 4.7.

Tabela 4.2 - Valores da temperatura T /K, densidade ρ /(kg.m⁻³), viscosidade cinemática ν /(mm².s⁻¹) e viscosidade dinâmica η /(mPa.s) do dietileoglicol.

T /K	ρ / (kg.m ⁻³)	ν / (mm ² .s ⁻¹)	η / (mPa.s)	T /K	ρ / (kg.m ⁻³)	ν / (mm ² .s ⁻¹)	η / (mPa.s)
293.28	1116.3	32.23	35.98	313.21	1102.1	13.51	14.89
	1116.3	32.20	35.95		1102.1	13.51	14.89
	1116.3	32.24	35.99		1102.1	13.51	14.89
	1116.3	32.25	36.00		1102.1	13.51	14.89
	1116.3	32.25	36.00		1102.1	13.51	14.89
303.29	1109.2	20.18	22.38	323.23	1094.8	9.48	10.38
	1109.2	20.17	22.38		1094.8	9.48	10.38
	1109.2	20.18	22.38		1094.8	9.48	10.38
	1109.2	20.18	22.38		1094.8	9.48	10.38
	1109.2	20.18	22.38		1094.8	9.48	10.38

Tabela 4.3 - Valores da temperatura T /K, densidade ρ /(kg.m⁻³), viscosidade cinemática ν /(mm².s⁻¹) e viscosidade dinâmica η /(mPa.s) do trietileoglicol.

T /K	ρ / (kg.m ⁻³)	ν / (mm ² .s ⁻¹)	η / (mPa.s)	T /K	ρ / (kg.m ⁻³)	ν / (mm ² .s ⁻¹)	η / (mPa.s)
293.29	1123.4	42.88	48.18	313.24	1108.0	17.35	19.22
	1123.4	42.88	48.18		1107.9	17.35	19.22
	1123.4	42.88	48.18		1108.0	17.35	19.22
	1123.4	42.87	48.16		1108.0	17.35	19.22
	1123.4	42.85	48.14		1108.0	17.35	19.22

Capítulo 4 - Viscosidades dos Glicóis e dos Polietilenoglicóis

303.30	1115.7	26.33	29.38	323.24	1100.2	12.02	13.22
	1115.7	26.32	29.37		1100.2	12.02	13.22
	1115.7	26.33	29.38		1100.2	12.02	13.23
	1115.7	26.33	29.37		1100.2	12.02	13.22
	1115.7	26.33	29.37		1100.2	12.02	13.22

Tabela 4.4 - Valores da temperatura T/K , densidade $\rho/(kg.m^{-3})$, viscosidade cinemática $\nu/(mm^2.s^{-1})$ e viscosidade dinâmica $\eta/(mPa.s)$ do tetraetileoglicol.

T/K	$\rho/$ ($kg.m^{-3}$)	$\nu/$ ($mm^2.s^{-1}$)	$\eta/$ ($mPa.s$)	T/K	$\rho/$ ($kg.m^{-3}$)	$\nu/$ ($mm^2.s^{-1}$)	$\eta/$ ($mPa.s$)
293.37	1123.6	51.20	57.52	313.21	1107.8	20.37	22.57
	1123.6	51.20	57.52		1107.8	20.37	22.56
	1123.6	51.19	57.52		1107.8	20.37	22.57
	1123.6	51.19	57.52		1107.8	20.37	22.56
	1123.8	51.19	57.52		1107.8	20.37	22.57
303.30	1115.7	31.17	34.78	323.22	1099.9	14.03	15.43
	1115.7	31.17	34.78		1099.9	14.03	15.43
	1115.7	31.17	34.78		1099.9	14.03	15.43
	1115.7	31.17	34.78		1099.9	14.03	15.43
	1115.7	31.17	34.78		1099.9	14.03	15.43

Caracterização de poli (etileno glicóis) - PEGs

Tabela 4.5 - Valores da temperatura T/K , densidade $\rho/(kg.m^{-3})$, viscosidade cinemática $\nu/(mm^2.s^{-1})$ e viscosidade dinâmica $\eta/(mPa.s)$ do PEG 200.

T/K	$\rho/$ ($kg.m^{-3}$)	$\nu/$ ($mm^2.s^{-1}$)	$\eta/$ ($mPa.s$)	T/K	$\rho/$ ($kg.m^{-3}$)	$\nu/$ ($mm^2.s^{-1}$)	$\eta/$ ($mPa.s$)
293.29	1124.7	57.88	65.10	313.21	1108.8	22.74	25.21
	1124.7	57.81	65.02		1108.8	22.73	25.21
	1124.7	57.79	65.00		1108.8	22.74	25.21
	1124.7	57.83	65.04		1108.8	22.73	25.20
	1124.7	57.82	65.03		1108.8	22.74	25.21
303.29	1116.7	34.94	39.02	323.22	1100.9	15.61	17.19
	1116.7	34.94	39.02		1100.9	15.60	17.17
	1116.7	34.94	39.02		1100.9	15.60	17.17
	1116.7	34.95	39.03		1100.9	15.61	17.19
	1116.7	34.95	39.02		1100.9	15.60	17.18

Tabela 4.6 - Valores da temperatura T/K , densidade $\rho/(kg.m^{-3})$, viscosidade cinemática $\nu/(mm^2.s^{-1})$ e viscosidade dinâmica $\eta/(mPa.s)$ do PEG 400.

T/K	$\rho/$ ($kg.m^{-3}$)	$\nu/$ ($mm^2.s^{-1}$)	$\eta/$ ($mPa.s$)	T/K	$\rho/$ ($kg.m^{-3}$)	$\nu/$ ($mm^2.s^{-1}$)	$\eta/$ ($mPa.s$)
293.36	1125.8	105.69	118.99	313.22	1109.6	40.15	44.54
	1125.8	105.61	118.90		1109.6	40.13	44.53
	1125.8	105.95	119.28		1109.6	40.14	44.54
	1125.8	105.89	119.22		1109.6	40.16	44.56
	1125.8	105.67	118.96		1109.6	40.17	44.57
303.20	1117.8	62.89	70.30	323.25	1101.4	27.27	30.04
	1117.8	62.87	70.27		1101.4	27.27	30.04
	1117.8	62.89	70.29		1101.4	27.26	30.03
	1117.8	62.88	70.28		1101.4	27.23	29.99
	1117.7	62.86	70.26		1101.4	27.24	30.00

Capítulo 4 - Viscosidades dos Glicóis e dos Polietilenoglicóis

Tabela 4.7 - Valores da temperatura T/K , densidade $\rho/(kg.m^{-3})$, viscosidade cinemática $\nu/(mm^2.s^{-1})$ e viscosidade dinâmica $\eta/(mPa.s)$ do PEG 600.

T/K	$\rho/$ ($kg.m^{-3}$)	$\nu/$ ($mm^2.s^{-1}$)	$\eta/$ ($mPa.s$)	T/K	$\rho/$ ($kg.m^{-3}$)	$\nu/$ ($mm^2.s^{-1}$)	$\eta/$ ($mPa.s$)
300.36	1120.0	101.32	113.5		1109.6	59.32	65.82
	1119.9	101.12	113.2		1109.6	59.32	65.82
	1119.9	101.09	113.2	323.04	1101.3	39.97	44.02
	1119.9	100.95	113.0		1101.4	39.97	44.02
	1119.8	100.55	112.6		1101.3	39.95	44.00
312.97	1109.6	59.32	65.81		1101.3	39.94	43.99
	1109.6	59.31	65.81		1101.3	39.94	43.99
	1109.6	59.32	65.82				

Tendo-se em conta o facto dos PEGs apresentarem valores de tensão superficial superiores a $30 mJ.m^2$ (SCHOTT-GERÄTE Mainz, 2002), é necessário realizar-se a correção dos valores de viscosidade obtidos pelo viscosímetro capilar, na presente dissertação só foi possível a realização da correção dos valores das viscosidades do PEG 600 para a temperatura de 303 K e para o PEG 400 para a temperatura 293 K, uma vez que só se conhece o calibrante do capilar 541 23/IIc e não se conhecem os fluidos utilizados para a calibração os outros dois capilares utilizados. Começou-se determinar o valor de χ , aplicando-se a equação (4.4), este valor foi determinado tendo em conta os valores determinados anteriormente para o fluido calibrante 100B e para o fluido teste S60, esses valores foram determinados por Caetano et al. nas seguintes referencias, (Caetano et al., 2006, 2005b), conhecendo-se o valor do fator de correção, a tensão superficial do fluido calibrante e dos fluidos em estudo e a densidade do fluido calibrante e dos fluidos em estudo, através da aplicação da equação (4.3), é possível determinar-se a viscosidade cinemática dos fluidos em estudo (PEG 400 e PEG 600). Após a determinação da viscosidade cinemática, aplicou-se a equação (4.1) e determinou-se a viscosidade dinâmica do PEG 400 e do PEG 600 corrigidas. A correção da viscosidade tendo em atenção o efeito da tensão superficial é cerca de 2%, sendo, necessária a correção dos valores da viscosidade determinados pelo viscosímetro capilar.

Caracterização de poli (etileno glicóis) - PEGs

Não se tendo conhecimento dos fluidos que foram utilizados para a calibração do capilar 537 20/II e 541 20/II, dever-se-ia proceder do seguinte modo, escolher um fluido calibrante e um fluido teste, calibrar-se os capilares e determinar-se o valor da constante do capilar. E proceder à determinação da tensão superficial e da densidade do fluido calibrante e do fluido teste, o fluido escolhido como fluido teste deverá ter uma viscosidade cinemática conhecida. Após se ter conhecimento destes valores procede-se do mesmo modo que de procedeu para o capilar 541 23/IIc.

A tabela 4.8 apresenta os valores médios das viscosidades dos glicóis e dos PEGs, não corrigidos, para as várias temperaturas em estudo, e representou-se os mesmos graficamente (figura 4.5 e 4.6).

Tabela 4.8 - Valores médios da temperatura T/K , densidade $\rho/(kg.m^{-3})$ e viscosidade $\eta/(mPa.s)$ dos fluidos em estudo.

Fluido	T/K	$\rho/kg.m^{-3}$	$\eta/mPa.s$	Fluido	T/K	$\rho/kg.m^{-3}$	$\eta/mPa.s$
	293.28	1116.3	35.98		293.29	1124.7	65.04
Dietilenoglicol	303.29	1109.2	22.38	PEG 200	303.29	1116.7	39.02
	313.21	1102.2	14.89		313.21	1108.8	25.21
	323.23	1094.8	10.38		323.22	1100.9	17.18
	293.29	1123.4	48.17		293.36	1125.8	119.07
Trietilenoglicol	303.30	1115.7	29.37	PEG 400	303.20	1117.8	70.28
	313.24	1108.0	19.22		313.22	1109.6	44.55
	323.24	1100.2	13.22		323.25	1101.4	30.02
	293.37	1123.6	57.52		300.36	1119.9	113.12
Tetraetilenoglicol	303.30	1115.7	34.78	PEG 600	312.97	1109.6	65.82
	313.21	1107.9	22.56		323.04	1101.3	44.00
	323.22	1099.9	15.43				

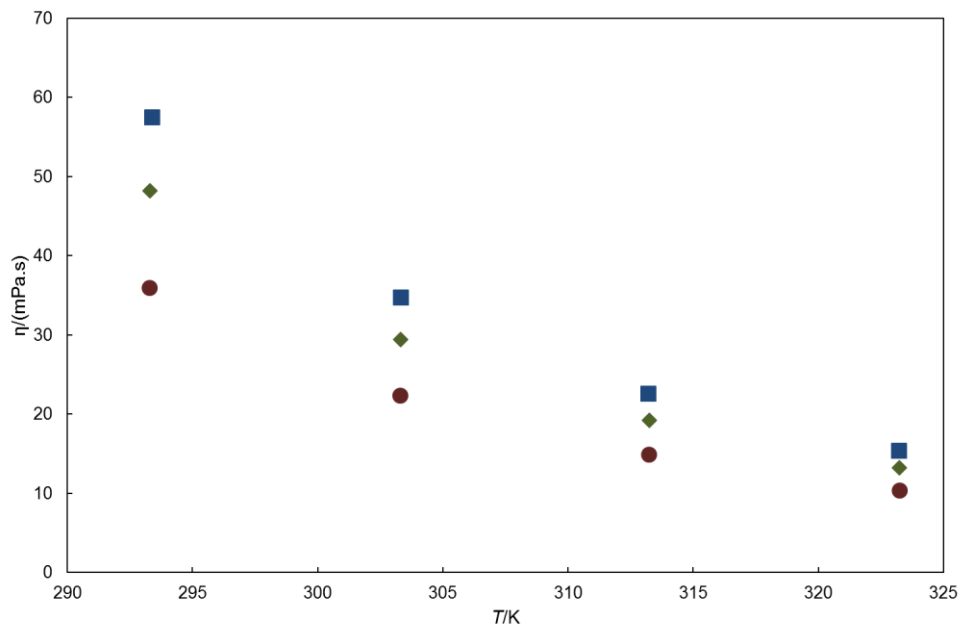


Figura 4.5 - Representação dos valores médios da viscosidade η /(mPa.s) em função da temperatura T /K, ●, dietilenoglicol; ◆, trietilenoglicol; ■, tetraetilenoglicol.

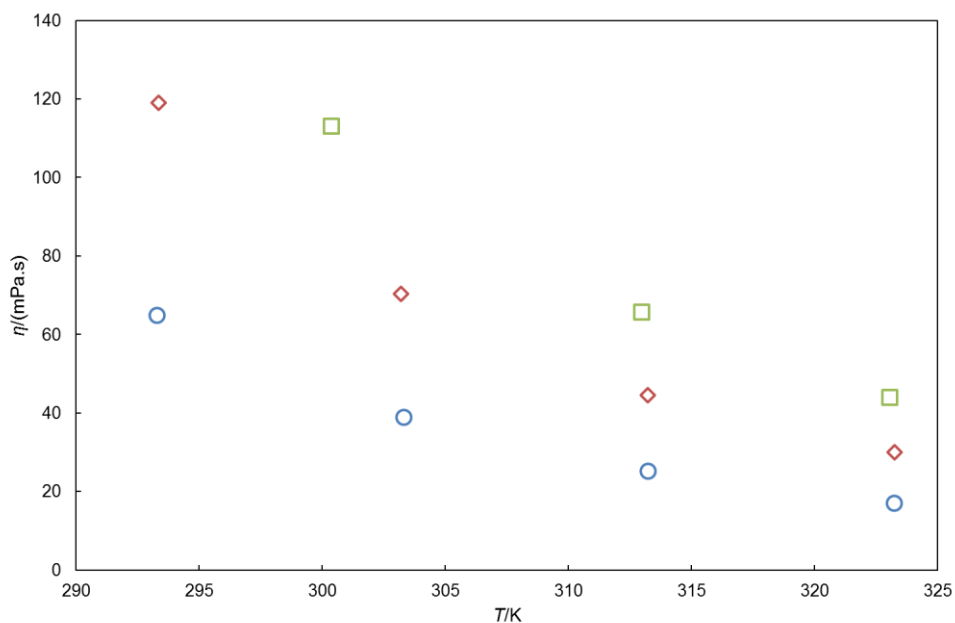


Figura 4.6 - Representação dos valores médios da viscosidade η /(mPa.s) em função da temperatura T /K, ○, PEG 200; ◇, PEG 400; □, PEG 600.

Através da análise das figuras 4.5 e 4.6, verifica-se que a viscosidade dos glicóis e dos polietilenoglicóis à pressão atmosférica, diminui com o aumento da temperatura e que a viscosidade é menor nos fluidos com menor massa molar, tal como seria previsto.

4.4. Determinação da viscosidade a pressões moderadamente altas

Para o efeito utilizou-se um viscosímetro de fio vibrante, constituído por uma linha e um vaso de alta pressão no qual se encontra o sensor de fio vibrante que permite a realização das medidas de viscosidade.

O viscosímetro de fio vibrante permite a determinação das viscosidades dos fluidos, a sua utilização consiste na obtenção da resposta de frequência do sensor em torno da frequência de ressonância (Pádua et al., 1998). As viscosidades podem ser determinadas a partir da resposta da tensão exercida no sensor no domínio da frequência, quando se conhece os parâmetros do fio, raio do fio, densidade do fio de tungsténio e coeficiente de amortecimento interno (Pádua et al., 1998).

A incerteza das medidas realizadas com o viscosímetro de fio vibrante, com um nível de confiança de 95%, é estimada em menos de $\pm 2.0\%$, para viscosidades até 68 mPa.s, inferior a $\pm 2.6\%$, para as viscosidades entre 69 mPa.s e 268 mPa.s e menos de $\pm 3.0\%$, para valores maiores de viscosidade. Essas estimativas foram baseadas em estudos de sensibilidade realizados anteriormente (Caetano et al., 2006; Caetano, Fareleira, Oliveira, & Wakeham, 2005a; Diogo et al., 2012; Diogo, Caetano, Fareleira, & Wakeham, 2013). A repetibilidade das medidas, com o mesmo nível de confiança, é inferior a $\pm 0.2\%$ para baixas viscosidades e inferior a $\pm 0.4\%$ para altas viscosidades (Diogo et al. 2014).

4.4.1. Descrição do equipamento

4.4.1.1. Descrição do sensor de fio vibrante

O sensor é constituído por um fio de tungsténio com pureza de 99.95% e diâmetro de 300 μm , fornecido por Goodfellow (Reino Unido) (Caetano et al., 2005b). Todos os componentes do sensor foram feitos de aço inoxidável 316L à exceção das barras espaçadoras (Caetano et al., 2005b). O isolamento da parte superior do sensor é feito por PTFE. Para se evitar tensões causadas por mudanças de temperatura, utilizam-se como espaçadores duas varetas de tungsténio com 5 mm (Caetano et al., 2005b). O fio encontra-se fixo a duas placas pelas suas extremidades, este foi previamente tensionado (Caetano et al., 2005b). Os ímanes utilizados são de NdFeB, têm comprimento de 55 mm e o circuito magnético é aço inoxidável AISI 420 (Caetano et al., 2005a; Diogo et al., 2014). A célula de medida encontra-se representada na figura 4.7.



Figura 4.7 - Sensor de fio vibrante, 1 - anilha superior; 2 - mandris de garras superiores; 3 - fio vibrante; 4 - espaçadores de haste; 5 - mandris de garra inferiores; 6 - aperto superior da haste; 7 - circuito magnético; 8 - ímãs; 9 - fixadores da haste inferior; 10 – anilhas inferiores (Diogo et al., 2014).

4.4.1.2. Linha de alta pressão

O sensor descrito acima encontra-se inserido no interior de um vaso de alta pressão de aço inoxidável fornecido pela Newport Scientific, Inc (EUA), a pressão no seu interior pode atingir cerca de 120 MPa (Diogo et al., 2014). A linha de alta pressão encontra-se separada em duas secções, contendo uma das secções um fluido hidráulico (Diogo et al., 2014). A outra secção contém o líquido em estudo e inclui o vaso de alta pressão e um transdutor de pressão, modelo 206 (Setra Systems, EUA), para pressões máximas de 70 MPa com incerteza de ± 0.09 MPa (Diogo et al., 2014). As duas secções são separadas por um pistão, que precisa de uma pressão mínima de 0.01 MPa para se movimentar (Diogo et al., 2014). A pressão pode ser aplicada em ambos os lados do pistão, através de dois compressores 50-6-15, da High Pressure Equipment Company (EUA), a sua pressão máxima de trabalho é de 100 MPa. A secção do fluido contém ainda um filtro poroso de 15 μm perto do local de inserção do fluido (Diogo et al., 2014). Na figura 4.8 encontra-se a representação da linha de alta pressão.

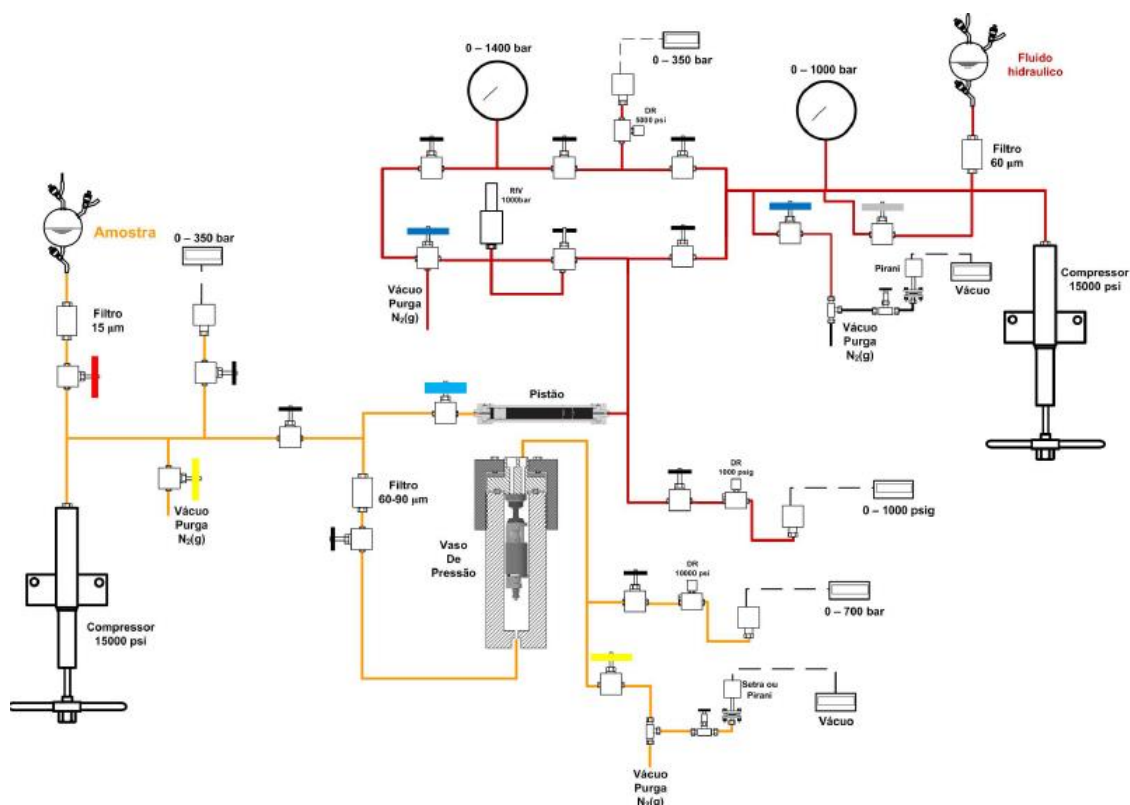


Figura 4.8 - Representação esquemática da linha de alta pressão.

Utilizou-se para controlar a temperatura um banho Lauda UB 65 J, que contém óleo de silicone, com um controlador de temperatura Lauda R 400 P, mantendo a temperatura estável durante cada medida com uma incerteza de $\pm 0.005\text{K}$. Para temperaturas inferiores a 373 K é necessário utilizar um criostato Haake Phoenix C41P (Thermo Electron Corporation), este é utilizado como fonte de refrigeração externa. A temperatura no interior do banho Lauda é medida usando-se um termómetro de resistência em platina de 100 Ω , que se encontra perto da superfície do vaso de alta pressão, calibrado pela EIA, Portugal, usando um multímetro (Prema, modelo 6001) como unidade de leitura, com uma incerteza de $\pm 0.05\text{K}$ (Diogo et al., 2014).

4.4.1.2. Equipamento de medida

O objetivo principal do circuito elétrico é medir a resposta em frequência do movimento do fio, a informação de uma curva de medida pode ser traduzida em frequência de ressonância e largura a meia altura do pico. Estes dados são adquiridos usando-se um amplificador lock-in (Perkin-Elmer, modelo 225), tanto como sintetizador da variação da corrente, como multímetro para medir a queda de tensão. Utiliza-se um computador para controlar a instrumentação e realizar a aquisição dos dados dos varrimentos realizados através de uma interface Agilent 82357B GPIB / USB da Agilent Technologies (Diogo et al., 2014).

4.4.2. Metodologia experimental

As equações do modelo incorporam alguns parâmetros que são independentes do fluido em estudo, R (raio do fio de tungstênio), ρ_s (densidade do fio de tungstênio) e Δ_0 (coeficiente de amortecimento interno), conhecendo-se os parâmetros referidos anteriormente e a densidade do fluido é possível determinar-se a viscosidade deste a partir dos dados adquiridos. Assim, foi necessária a determinação prévia destes parâmetros antes da realização das medidas para a determinação das viscosidades.

O coeficiente de amortecimento interno, Δ_0 , foi obtido experimentalmente da curva de ressonância do sensor em vácuo aplicando-se a equação (4.12) e a densidade do fio vem indicada na literatura (Oliveira, 1991).

O raio do sensor foi obtido a partir da calibração realizada com tolueno como líquido de referência (Sigma Aldrich, com pureza de 99.8%), a cerca de 298.15 K e 0.1 MPa. Secou-se previamente o tolueno com peneiros moleculares de 4 Å (ativados na estufa a 423 K), determinou-se a quantidade de água contida no tolueno através do método coulométrico do Karl Fisher, que correspondia a 16 ppm. Desarejou-se o tolueno previamente com hélio durante cerca de 30 minutos e introduziu-se este no vaso que se encontrava sob vácuo. Para a realização da calibração utilizou-se como dados de referência de densidade e da viscosidade do tolueno os dados indicados na literatura (Assael, Avelino, Dalaouti, Fareleira, & Harris, 2001). A corrente aplicada para a realização da calibração foi de 2 mA, os parâmetros do sensor obtidos encontram-se indicados na tabela 4.9.

Tabela 4.9 - Parâmetros do sensor de fio vibrante, raio do fio de tungstênio R/m , coeficiente de amortecimento interno Δ_0/Hz e densidade do fio de tungstênio $\rho_s/(kg.m^{-3})$.

Raio do fio de tungstênio, R/m	150.28×10^{-6}
Coeficiente de amortecimento interno, Δ_0/Hz	1.39×10^{-4}
Densidade do tungstênio, $\rho_s/(kg.m^{-3})$	19230

Após a determinação dos parâmetros do sensor, determinou-se as viscosidades do trietilenoglicol e do tetraetilenoglicol, estes foram previamente secos com peneiros moleculares de 4 Å (ativados na estufa a 423 K).

Na tabela 4.10 encontra-se indicada a água presente nos fluidos esta foi determinada utilizando-se um Karl Fisher. A marca e a pureza destes encontram-se indicadas na tabela 3.2.

Tabela 4.10 - Quantidade de água $H_2O/(mg.kg^{-1})$, presente nos fluidos utilizadas na determinação da viscosidade utilizando o viscosímetro de fio vibrante.

Fluido	$H_2O/(mg.kg^{-1})$
Trietilenoglicol	337.3
Tetraetilenoglicol	314.4

Inicialmente começou-se por colocar o fluido no balão de carga e desarejou-se o mesmo com hélio, durante 30 minutos. Posteriormente encheu-se a linha de alta pressão e o vaso que se encontravam sob vácuo com o fluido, deixou-se estabilizar a temperatura no valor pretendido para a realização dos ensaios (entre 293 K e 363 K) e colocou-se a pressão pretendida para a realização do ensaio (0.1 MPa e 70.0 MPa).

Aproximadamente metade das medidas da viscosidade foram obtidos na pressurização e as restantes na despressurização dos fluidos, com o intuito de se verificar se existiam ou não indícios de histerese nas medidas efetuadas, repetiram-se os varrimentos à pressão atmosférica a cada temperatura no início e no fim da isotérmica com o objetivo de se verificar a repetibilidades dos ensaios realizados. Os resultados obtidos para os vários fluidos em análise, nas diversas pressões e temperaturas não apresentam indícios de histerese, com a realização da repetição das medidas à pressão atmosférica verifica-se a repetibilidade dos resultados obtidos.

Foi necessária a otimização da corrente a usar nas medidas. Para se determinar qual a corrente mais adequada procedeu-se do seguinte modo, começou-se por verificar aproximadamente qual é o valor da viscosidade para a temperatura e pressão em estudo, quanto maior for o valor da viscosidade maior deverá ser a corrente utilizada para a realização das medidas. De seguida fez-se a realização prévia de ensaios de medidas de viscosidade colocando-se uma corrente que melhor se adequava e verificou-se os resultados obtidos apresentavam muito ruído elétrico ou se a curva obtida apresentava inclinação para um dos lados, se a curva apresentar muito ruído elétrico e as medidas demorarem muito tempo significa que a correntes escolhida é baixa, para a realização das medidas. Se a curva apresentar uma ligeira inclinação do topo para um dos lados significa que a corrente escolhida é demasiado elevada. Consoante a curva que se obtenha diminui-se ou aumenta-se ligeiramente a corrente até a curva não apresentar a presença de muito ruído elétrico e o máximo da curva não apresentar inclinação.

Realizou-se por fim a aquisição dos varrimentos para o computador, quando a temperatura e a pressão já se encontravam estáveis. Após a realização de todos os

ensaios ao fluido em estudo procedeu-se à limpeza da linha, do vaso e do sensor de alta pressão. Esta etapa é bastante importante de modo a que seja garantida a fiabilidade dos resultados obtidos, quando se realiza o processo de limpeza deve-se garantir que não existem vestígios do fluido que foi analisado anteriormente, para tal, procedeu-se à limpeza da linha e do vaso do seguinte modo, começou-se por remover o fluido que se estava a analisar anteriormente, fazendo-se passar azoto para empurrar este, novamente para o balão de carga. De seguida colocou-se a linha e o vaso sob vácuo, que ajuda na remoção do fluido que se encontrava no seu interior, após a remoção de maioria do fluido do interior da linha e do vaso, inseriu-se etanol para ajudar a dissolver os vestígios deste que ainda se encontravam no interior da instalação, pressurizou-se e despressurizou-se o etanol várias vezes, para garantir que este chegava a todas as zonas da linha, do vaso e do sensor de alta pressão, posteriormente remove-se o etanol fazendo-se passar azoto pela instalação e colocou-se de seguida a instalação sob vácuo. Repetiu-se todo o procedimento mais duas vezes com etanol e depois com acetona mais uma vez para se garantir que a linha e o vaso ficam bem limpos. Por fim, fez-se passar azoto durante algum tempo na linha e no vaso para garantir que toda a instalação fica bem seca, e colocou-se esta sob vácuo, para preparar-se a inserção de um novo fluido.

O balão de carga é limpo com etanol e acetona e o filtro é colocado num banho de ultrassons com acetona durante cerca de 10 minutos para se garantir uma boa limpeza.

4.4.3. Resultados experimentais

As curvas de ressonância obtidas são ajustadas ao modelo referido anteriormente e traduzido pelas equações (4.5) a (4.11) e (4.13), a aplicação do modelo permite a determinação das viscosidades para cada um dos ensaios realizados.

Os valores das viscosidades obtidas, as temperaturas e pressões correspondentes encontram-se na tabela 4.11 e 4.12, na figura 4.9 e 4.10 encontra-se a representação gráfica das viscosidades em função da pressão.

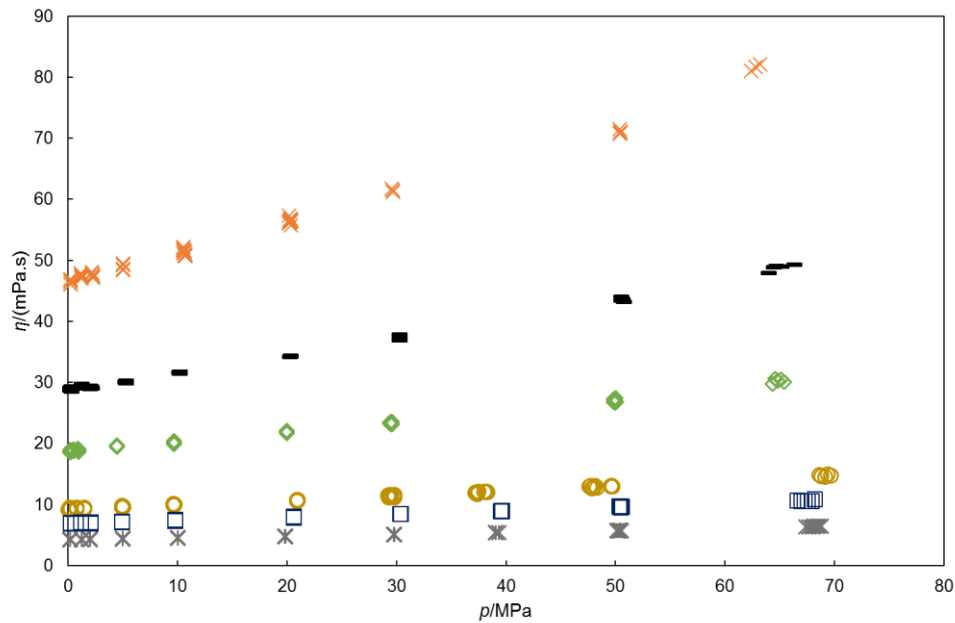


Figura 4.9 - Viscosidade em η /(mPa.s), do trietilenoglicol obtida com o viscosímetro de fio vibrante em função da pressão em p /MPa, \times , 293.38 K; -, 303.18 K; \diamond , 313.26 K; \circ , 333.21 K; \square , 343.08 K; \times , 362.89 K.

Tabela 4.11 - Dados da temperatura T /K, pressão p /MPa, densidade, ρ /(kg.m⁻³) e viscosidade, η /(mPa.s), do trietilenoglicol em cada ensaio.

T /K	p /MPa	ρ /(kg.m ⁻³)	η /(mPa.s)	T /K	p /MPa	ρ /(kg.m ⁻³)	η /(mPa.s)	T /K	p /MPa	ρ /(kg.m ⁻³)	η /(mPa.s)
293.38	0.24	1122.8	46.83	19.99	1116.4	21.69	0.20	1083.9	6.98		
	0.24	1122.8	46.82	19.98	1116.4	22.07	0.20	1083.9	6.97		
	0.24	1122.8	46.12	19.98	1116.4	21.92	0.20	1083.9	6.93		
	0.24	1122.8	46.54	19.97	1120.4	21.96	0.20	1083.9	7.05		
	0.24	1122.8	46.07	29.41	1120.4	23.30	0.20	1083.9	7.02		
	0.24	1122.8	46.87	29.40	1120.4	23.40	0.23	1083.9	6.91		
	1.24	1123.3	47.46	29.40	1120.5	23.28	0.24	1083.9	7.02		
	1.24	1123.3	47.21	29.58	1120.5	23.10	0.24	1083.9	6.95		
	1.24	1123.3	47.42	29.57	1120.5	23.18	0.24	1084.0	6.92		
	1.23	1123.3	47.49	29.55	1120.5	23.54	0.24	1084.0	6.94		
	1.22	1123.3	47.04	29.54	1120.5	23.53	0.24	1083.9	6.90		
	1.20	1123.4	47.73	29.53	1128.8	23.21	1.16	1084.4	7.12		
	1.16	1123.4	47.82	50.06	1128.8	26.77	1.16	1084.4	6.96		
	2.17	1123.7	48.09	50.01	1128.8	27.48	1.16	1084.4	6.95		
	2.20	1123.7	47.90	49.99	1128.8	26.72	1.16	1084.4	7.11		
	2.22	1123.7	47.44	49.95	1128.8	26.89	1.16	1084.5	6.98		
	2.25	1123.7	47.08	49.92	1128.8	27.22	1.16	1084.5	6.97		
	2.26	1123.7	47.29	49.86	1128.8	26.72	2.02	1084.9	7.11		
	2.27	1123.7	47.58	49.83	1128.7	27.18	2.03	1084.9	6.97		
	5.03	1125.0	48.57	49.80	1134.7	26.84	2.03	1084.9	6.93		
	5.04	1125.0	49.42	65.38	1134.6	30.08	2.04	1084.9	6.96		
	5.03	1125.0	49.23	65.11	1134.5	30.45	2.04	1084.9	7.09		
	5.01	1125.0	48.36	64.84	1134.4	30.30	2.05	1084.9	7.04		

Capítulo 4 - Viscosidades dos Glicóis e dos Polietilenoglicóis

	5.01	1125.0	49.43		64.59	1134.3	30.61		4.89	1086.4	7.19
	10.53	1127.3	51.62		64.36	1091.6	29.73		4.90	1086.5	7.10
	10.52	1127.3	51.72	333.21	0.15	1091.6	9.28		4.90	1086.5	7.18
	10.51	1127.3	52.15		0.15	1091.6	9.31		4.90	1086.5	7.24
	10.53	1127.3	52.11		0.15	1091.6	9.44		4.90	1086.5	7.21
	10.54	1127.3	51.26		0.15	1091.6	9.30		9.77	1089.0	7.40
	10.67	1127.3	50.89		0.15	1091.6	9.34		9.76	1089.0	7.53
	10.68	1127.3	50.99		0.15	1091.6	9.23		9.76	1089.0	7.36
	10.67	1127.4	50.72		0.02	1091.7	9.16		9.76	1089.0	7.40
	10.65	1127.3	50.82		0.17	1091.7	9.26		9.76	1089.0	7.34
	10.63	1127.3	51.50		0.17	1091.7	9.34		9.75	1089.0	7.39
	10.62	1127.3	51.34		0.17	1091.7	9.23		20.60	1094.5	8.08
	20.33	1131.3	56.34		0.17	1091.7	9.25		20.59	1094.5	8.04
	20.34	1131.3	56.51		0.17	1091.7	9.37		20.59	1094.5	7.89
	20.34	1131.3	55.76		0.17	1091.7	9.25		20.59	1094.5	7.94
	20.34	1131.3	56.36		0.17	1091.7	9.23		20.58	1094.4	8.07
	20.35	1131.3	56.83		0.17	1091.7	9.33		20.58	1094.4	7.97
	20.36	1131.3	56.61		0.17	1091.7	9.35		30.39	1099.2	8.52
	20.18	1131.4	56.36		0.17	1092.0	9.36		30.38	1099.1	8.44
	20.20	1131.4	57.26		0.76	1092.0	9.48		30.35	1099.1	8.47
	20.21	1131.4	56.39		0.76	1092.0	9.42		30.35	1099.1	8.52
	20.21	1131.4	56.29		0.75	1092.0	9.34		30.35	1099.1	8.47
	20.21	1131.4	56.71		0.76	1092.0	9.35		30.33	1099.1	8.46
	20.20	1131.4	56.01		0.76	1092.0	9.42		39.64	1103.4	9.07
	29.66	1135.1	61.45		0.80	1092.0	9.29		39.61	1103.4	8.93
	29.65	1135.1	61.22		0.79	1092.0	9.38		39.59	1103.4	9.06
	29.56	1135.1	61.69		0.79	1092.0	9.29		39.56	1103.4	8.99
	50.44	1143.0	71.06		0.78	1092.0	9.49		39.54	1103.4	8.94
	50.42	1143.0	70.89		0.78	1092.3	9.25		39.52	1103.3	8.89
	50.39	1143.0	71.44		1.46	1092.3	9.29		50.57	1108.2	9.61
	50.37	1143.0	70.74		1.46	1092.3	9.39		50.52	1108.2	9.75
	63.23	1147.6	82.04		1.47	1092.3	9.38		50.47	1108.2	9.57
	62.81	1147.5	81.71		1.47	1092.3	9.38		50.42	1108.1	9.69
	62.40	1147.3	81.01		1.47	1092.3	9.36		50.36	1108.1	9.67
303.18	0.19	1115.3	28.83		1.47	1092.3	9.33		50.31	1108.1	9.76
	0.19	1115.3	29.09		1.46	1092.3	9.47		68.20	1115.5	10.87
	0.19	1115.3	28.66		1.46	1092.3	9.44		67.87	1115.4	10.63
	0.19	1115.3	29.02		1.46	1092.3	9.38		67.54	1115.3	10.64
	0.19	1115.3	28.88		1.46	1092.3	9.27		67.23	1115.1	10.62
	0.19	1115.3	28.78		1.46	1092.3	9.38		66.92	1115.0	10.54
	0.34	1115.2	29.02		1.46	1094.2	9.29		66.62	1114.9	10.65
	0.33	1115.2	29.31		5.03	1094.1	9.61	362.89	0.19	1068.4	4.25
	0.33	1115.2	28.50		4.99	1094.1	9.72		0.19	1068.4	4.24
	0.33	1115.2	29.17		4.99	1094.1	9.57		0.19	1068.4	4.25
	0.33	1115.3	29.08		4.99	1094.1	9.70		0.19	1068.4	4.24
	0.33	1115.3	29.33		4.98	1094.1	9.60		0.19	1068.4	4.25

Caracterização de poli (etileno glicóis) - PEGs

1.22	1115.8	28.98	4.98	1094.1	9.68	0.19	1068.4	4.24
1.22	1115.8	29.76	4.93	1094.1	9.61	0.19	1068.4	4.27
1.22	1115.8	29.35	4.94	1094.1	9.72	0.19	1068.4	4.25
1.22	1115.8	29.62	4.94	1094.1	9.61	0.19	1068.4	4.25
1.21	1115.8	29.06	4.95	1094.1	9.61	0.19	1068.4	4.27
1.21	1115.8	29.00	4.95	1094.1	9.66	0.20	1068.4	4.29
1.98	1116.1	28.91	4.95	1094.1	9.71	0.20	1068.4	4.25
2.02	1116.1	29.29	4.95	1094.1	9.59	0.20	1068.4	4.26
2.03	1116.1	29.32	4.97	1094.1	9.69	0.20	1068.4	4.23
2.10	1116.1	29.31	4.97	1094.1	9.67	0.20	1068.4	4.23
2.18	1116.1	29.01	4.96	1094.1	9.76	0.20	1068.4	4.22
2.15	1116.1	29.15	4.95	1094.1	9.52	0.20	1068.4	4.26
2.00	1116.1	29.40	4.95	1094.1	9.68	1.27	1069.0	4.27
5.29	1117.6	29.88	4.94	1094.1	9.65	1.27	1069.0	4.26
5.28	1117.7	30.31	4.94	1096.5	9.55	1.27	1069.0	4.31
5.27	1117.6	30.07	9.72	1096.5	9.99	1.27	1069.0	4.27
5.25	1117.6	30.07	9.70	1096.5	9.92	1.27	1069.0	4.27
5.26	1117.6	29.81	9.69	1096.5	9.94	1.27	1069.0	4.27
10.22	1119.8	31.49	9.69	1096.5	9.98	1.27	1069.0	4.27
10.22	1119.8	31.70	9.68	1096.5	9.93	1.27	1069.0	4.28
10.22	1119.8	31.52	9.67	1096.5	9.91	1.27	1069.0	4.28
10.21	1119.8	31.52	9.62	1096.5	9.96	1.27	1069.0	4.27
10.19	1119.8	31.65	9.62	1096.5	9.90	2.00	1069.4	4.30
10.17	1119.8	31.41	9.61	1096.5	10.08	2.00	1069.4	4.33
10.16	1119.8	31.63	9.61	1096.5	10.02	2.00	1069.4	4.31
20.29	1124.2	34.20	9.61	1101.9	10.03	1.99	1069.4	4.31
20.30	1124.2	34.25	20.94	1101.9	10.66	2.00	1069.4	4.29
20.32	1124.2	34.32	20.94	1101.9	10.78	1.99	1069.4	4.28
20.33	1124.2	34.25	20.94	1101.9	10.79	1.99	1069.4	4.33
20.33	1124.2	34.30	20.93	1101.9	10.79	1.99	1069.4	4.31
30.26	1128.4	37.03	20.92	1101.9	10.58	2.00	1069.4	4.27
30.26	1128.4	37.15	20.92	1101.9	10.65	2.00	1069.4	4.29
30.27	1128.4	37.80	20.91	1101.9	10.68	4.99	1071.2	4.37
30.27	1128.4	36.90	20.91	1101.9	10.63	4.99	1071.2	4.40
30.27	1128.4	37.00	20.90	1105.9	10.78	4.99	1071.2	4.39
30.26	1128.4	37.36	29.52	1105.9	11.49	5.00	1071.2	4.40
50.74	1136.4	43.21	29.51	1105.9	11.28	5.00	1071.2	4.39
50.66	1136.4	43.63	29.50	1105.9	11.31	5.00	1071.2	4.39
50.59	1136.4	43.57	29.49	1105.9	11.36	4.99	1071.2	4.39
50.54	1136.3	43.99	29.46	1105.9	11.34	4.99	1071.2	4.39
50.51	1136.3	43.39	29.45	1106.0	11.36	10.02	1074.0	4.55
66.35	1142.1	49.26	29.80	1106.0	11.20	10.02	1074.0	4.52
65.19	1141.7	48.95	29.79	1106.0	11.54	10.02	1074.0	4.53
64.92	1141.5	47.59	29.77	1106.0	11.42	10.02	1074.0	4.52
64.69	1141.4	49.06	29.76	1106.0	11.47	10.02	1074.0	4.51
64.47	1141.2	48.87	29.74	1106.0	11.35	10.01	1074.0	4.54

Capítulo 4 - Viscosidades dos Glicóis e dos Polietilenoglicóis

	64.01	1107.3	47.91		29.73	1105.8	11.35	10.01	1074.0	4.52
313.26	0.17	1107.3	18.84		29.24	1105.8	11.51	10.00	1074.0	4.52
	0.17	1107.3	18.62		29.22	1105.9	11.36	10.00	1074.0	4.48
	0.17	1107.3	18.66		29.41	1105.9	11.32	10.01	1074.0	4.51
	0.17	1107.3	18.92		29.40	1105.9	11.28	19.84	1079.4	4.78
	0.17	1107.3	18.62		29.40	1105.9	11.32	19.84	1079.4	4.79
	0.17	1107.3	18.95		29.39	1105.9	11.24	19.83	1079.4	4.79
	0.17	1107.3	18.57		29.39	1105.9	11.55	19.83	1079.4	4.79
	0.17	1107.4	18.68		29.37	1105.8	11.48	19.83	1079.4	4.79
	0.51	1107.4	18.97		29.29	1105.8	11.28	19.82	1079.4	4.81
	0.51	1107.4	18.91		29.29	1105.8	11.26	19.82	1079.4	4.78
	0.51	1107.4	19.09		29.28	1105.8	11.13	19.82	1079.4	4.81
	0.51	1107.4	18.84		29.27	1105.8	11.21	29.79	1084.5	5.11
	0.51	1107.4	18.84		29.27	1105.8	11.24	29.78	1084.5	5.09
	0.51	1107.4	18.73		29.26	1109.5	11.37	29.79	1084.5	5.06
	0.52	1107.6	18.83		37.49	1109.5	12.07	29.77	1084.5	5.09
	0.93	1107.6	18.89		37.43	1109.4	11.99	29.76	1084.5	5.09
	0.93	1107.6	18.98		37.38	1109.4	11.89	29.76	1084.5	5.06
	0.93	1107.6	18.77		37.34	1109.4	11.74	29.76	1084.5	5.07
	0.93	1107.6	18.88		37.26	1109.4	12.04	39.33	1089.2	5.40
	0.93	1107.6	18.96		37.21	1109.8	11.94	39.07	1089.1	5.40
	0.93	1107.6	18.79		38.27	1109.8	12.05	39.06	1089.1	5.38
	0.93	1107.6	18.96		38.21	1109.8	12.16	39.05	1089.1	5.39
	0.93	1107.6	19.06		38.15	1109.7	12.06	39.04	1089.1	5.36
	0.93	1107.6	18.85		38.02	1114.1	12.13	39.03	1089.1	5.38
	0.93	1107.6	18.63		48.28	1114.0	12.76	50.52	1094.5	5.71
	0.92	1109.3	19.16		48.11	1114.0	13.04	50.48	1094.4	5.74
	4.47	1109.3	19.49		48.01	1114.0	12.75	50.43	1094.4	5.76
	4.47	1109.3	19.64		47.91	1113.9	12.77	50.38	1094.4	5.74
	4.47	1109.3	19.51		47.81	1113.9	12.62	50.34	1094.4	5.71
	4.47	1109.3	19.58		47.71	1113.8	13.00	50.30	1094.4	5.76
	4.47	1109.3	19.52		47.60	1114.7	13.00	50.26	1094.3	5.75
	4.47	1109.3	19.53		49.73	1114.7	12.91	50.20	1094.3	5.73
	4.47	1109.3	19.59		49.70	1114.7	12.96	50.13	1094.3	5.75
	4.46	1109.3	19.45		49.67	1114.7	12.99	68.79	1102.5	6.48
	4.46	1109.3	19.53		49.64	1114.7	13.01	68.57	1102.4	6.41
	4.45	1109.3	19.70		49.61	1114.7	13.05	68.37	1102.3	6.41
	4.45	1111.7	19.61		49.59	1122.7	12.91	68.17	1102.2	6.41
	9.67	1111.7	20.40		69.65	1122.6	14.74	67.98	1102.2	6.38
	9.67	1111.7	20.20		69.13	1122.5	14.52	67.66	1102.0	6.33
	9.67	1111.7	20.18		68.79	1122.4	14.61	67.37	1101.9	6.36
	9.66	1111.7	19.85		68.60	1122.3	14.87			
	9.66	1116.4	20.02	343.08	0.20	1083.9	7.04			

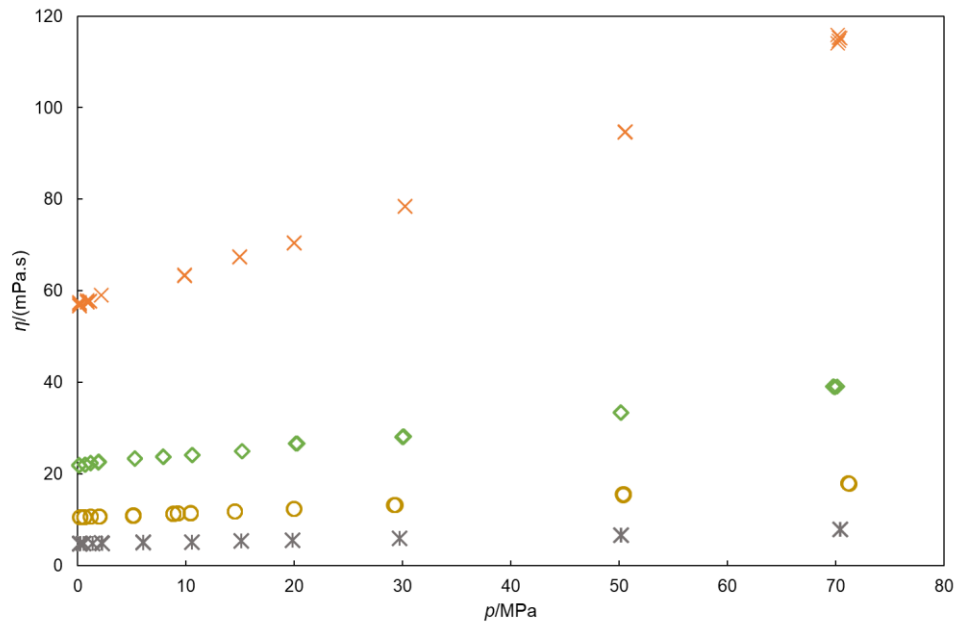


Figura 4.10 - Viscosidade em η /(mPa.s), do tetraetilenoglicol obtida com o viscosímetro de fio vibrante em função da pressão em p /MPa \times , 293.36 K; \diamond , 312.78 K; \circ , 333.19 K; \times , 362.60 K.

Tabela 4.12 - Dados da temperatura T /K, pressão p /MPa, densidade, ρ /(kg.m⁻³) e viscosidade, η /(mPa.s), do tetraetilenoglicol em cada ensaio.

T /K	p /MPa	ρ /(kg.m ⁻³)	η /(mPa.s)	T /K	p /MPa	ρ /(kg.m ⁻³)	η /(mPa.s)	T /K	p /MPa	ρ /(kg.m ⁻³)	η /(mPa.s)
293.36	0.14	1122.5	56.29	7.94	1110.6	23.77	10.45	1095.8	11.39		
	0.14	1122.5	57.76	7.93	1110.6	23.84	10.45	1095.8	11.43		
	0.14	1122.5	57.06	7.93	1110.6	23.70	10.45	1095.8	11.34		
	0.14	1122.5	57.29	7.93	1110.6	23.56	10.45	1095.8	11.40		
	0.14	1122.5	57.40	7.93	1110.6	23.66	10.45	1095.8	11.48		
	0.14	1122.5	57.14	10.56	1111.8	24.05	10.45	1095.8	11.39		
	0.14	1122.5	57.49	10.55	1111.8	24.32	10.46	1095.8	11.28		
	0.14	1122.5	56.68	10.55	1111.8	24.16	10.45	1095.8	11.39		
	0.14	1122.5	57.15	10.55	1111.8	24.01	10.45	1095.8	11.40		
	0.14	1122.5	56.72	10.54	1111.8	24.13	14.52	1097.9	11.87		
	0.14	1122.5	56.80	10.54	1111.8	24.15	14.52	1097.9	11.77		
	0.15	1122.5	56.57	10.54	1111.8	24.10	14.51	1097.9	11.82		
	0.15	1122.5	56.91	10.54	1111.8	24.24	14.51	1097.9	11.85		
	0.15	1122.5	56.87	10.53	1111.8	24.37	14.51	1097.9	11.80		
	0.86	1122.9	57.27	10.53	1111.8	24.09	14.51	1097.9	11.91		
	0.85	1122.9	57.59	10.60	1111.9	24.17	14.51	1097.9	11.83		
	0.86	1122.9	57.25	10.59	1111.9	24.17	14.51	1097.9	11.85		
	0.87	1122.9	57.57	10.59	1111.9	24.18	14.50	1097.9	11.77		
	0.87	1122.9	57.86	10.59	1111.9	23.96	14.50	1097.9	11.86		
	0.88	1122.9	57.49	10.59	1111.9	24.24	20.01	1100.6	12.18		
	1.09	1123.0	57.81	10.58	1111.8	24.19	20.00	1100.6	12.37		
	1.08	1122.9	57.69	10.58	1111.8	24.15	19.98	1100.6	12.33		
	1.08	1122.9	57.78	10.58	1111.8	24.10	19.98	1100.6	12.20		

Capítulo 4 - Viscosidades dos Glicóis e dos Polietilenoglicóis

1.08	1122.9	57.29	10.58	1111.8	24.25	19.97	1100.6	12.38	
1.08	1122.9	57.85	10.57	1111.8	24.37	19.96	1100.6	12.30	
1.08	1122.9	57.80	15.16	1114.0	25.07	19.95	1100.6	12.30	
1.07	1122.9	57.46	15.16	1114.0	24.96	19.94	1100.6	12.33	
1.07	1122.9	58.14	15.15	1114.0	25.04	29.79	1105.5	13.44	
2.17	1123.5	58.64	15.15	1114.0	24.76	29.35	1105.1	13.24	
2.17	1123.5	59.37	15.16	1114.0	24.92	29.33	1105.0	13.27	
2.18	1123.5	59.03	15.17	1114.0	24.92	29.31	1105.0	13.30	
2.18	1123.5	59.36	15.18	1114.0	25.02	29.29	1105.0	13.13	
2.18	1123.5	59.00	15.18	1114.0	24.98	29.28	1105.0	13.24	
2.19	1123.5	59.03	15.17	1114.0	24.94	29.26	1105.0	13.21	
2.19	1123.5	59.17	15.16	1114.0	25.22	29.24	1105.0	13.21	
4.63	1124.3	58.63	15.16	1114.0	24.89	29.22	1105.0	13.31	
4.61	1124.2	58.48	15.15	1114.0	24.97	29.21	1105.0	13.27	
4.60	1124.2	58.60	15.15	1114.0	25.11	29.19	1105.0	13.31	
4.59	1124.2	58.48	15.15	1114.0	24.89	50.44	1114.5	15.38	
4.59	1124.2	58.60	15.20	1114.0	25.15	50.43	1114.5	15.54	
4.60	1124.2	58.38	15.20	1114.0	24.98	50.42	1114.5	15.63	
9.90	1126.9	62.81	15.19	1114.0	25.00	50.40	1114.5	15.36	
9.88	1126.9	63.02	15.18	1114.0	25.05	50.39	1114.5	15.42	
9.88	1126.9	62.88	20.16	1116.3	26.58	50.38	1114.5	15.45	
9.88	1126.9	63.27	20.15	1116.3	26.38	50.36	1114.5	15.39	
9.88	1126.9	63.47	20.14	1116.2	26.61	50.35	1114.5	15.38	
9.88	1126.9	63.28	20.13	1116.2	26.54	50.34	1114.4	15.53	
9.87	1126.9	63.32	20.13	1116.2	26.50	71.26	1123.1	17.88	
14.96	1129.1	67.22	20.12	1116.2	26.62	71.24	1123.1	18.02	
14.95	1129.1	67.38	20.11	1116.2	26.49	71.21	1123.0	17.93	
14.95	1129.1	67.34	20.10	1116.2	26.49	71.18	1123.0	17.92	
14.95	1129.1	67.50	20.09	1116.2	26.31	71.16	1123.0	17.90	
14.95	1129.1	67.64	20.09	1116.2	26.47	71.14	1123.0	17.90	
14.95	1129.1	67.46	20.32	1116.3	26.42	362.60	0.20	1066.9	4.76
14.95	1129.1	67.39	20.31	1116.3	26.56	0.20	1066.9	4.78	
14.95	1129.1	67.68	20.30	1116.3	26.57	0.20	1066.9	4.82	
20.00	1131.2	70.23	20.29	1116.3	26.62	0.21	1066.9	4.80	
20.00	1131.2	70.49	20.28	1116.3	26.81	0.21	1066.9	4.81	
20.00	1131.2	70.89	20.27	1116.3	26.68	0.21	1066.9	4.77	
20.00	1131.2	69.75	20.26	1116.3	26.54	0.22	1066.9	4.79	
20.00	1131.2	70.36	20.26	1116.3	26.63	0.22	1066.9	4.78	
19.99	1131.2	70.54	20.25	1116.3	26.61	0.20	1066.9	4.78	
19.99	1131.2	69.47	20.24	1116.3	26.45	0.20	1066.9	4.80	
19.99	1131.2	70.44	30.02	1120.6	28.23	0.21	1066.9	4.77	
30.23	1135.5	77.85	30.00	1120.6	28.22	0.21	1066.9	4.78	
30.22	1135.5	78.52	29.96	1120.6	28.43	0.21	1066.9	4.74	
30.22	1135.5	78.54	29.94	1120.6	28.24	0.21	1066.9	4.79	
30.21	1135.5	78.32	30.14	1120.7	28.22	0.21	1066.9	4.76	
30.20	1135.5	79.25	30.12	1120.7	28.14	0.21	1066.9	4.77	

Caracterização de poli (etileno glicóis) - PEGs

	30.19	1135.5	78.07		30.11	1120.7	28.19	0.57	1067.1	4.77
	30.18	1135.5	78.02		30.10	1120.6	28.17	0.56	1067.1	4.78
	30.18	1135.5	78.86		30.02	1120.6	28.12	0.56	1067.1	4.78
	50.57	1143.4	94.40		30.03	1120.6	28.12	0.56	1067.1	4.78
	50.57	1143.4	94.71		50.18	1129.0	33.43	0.56	1067.1	4.79
	50.56	1143.4	94.77		50.17	1129.0	33.56	0.56	1067.1	4.79
	50.55	1143.4	94.79		50.17	1129.0	33.32	0.55	1067.1	4.76
	50.55	1143.4	94.66		50.16	1129.0	33.44	0.55	1067.1	4.77
	50.55	1143.4	94.62		50.17	1129.0	33.25	0.55	1067.1	4.79
	50.55	1143.4	94.36		50.17	1129.0	33.40	1.37	1067.6	4.81
	50.55	1143.4	94.53		50.18	1129.0	33.35	1.37	1067.6	4.86
	70.37	1150.7	114.06		50.19	1129.0	33.62	1.38	1067.6	4.83
	70.20	1150.6	114.13		69.84	1136.6	39.01	1.37	1067.6	4.85
	70.17	1150.6	114.08		69.79	1136.6	38.97	1.37	1067.6	4.79
312.78	0.15	1106.9	21.98		69.74	1136.6	38.93	1.37	1067.6	4.80
	0.15	1106.9	21.81		69.93	1136.7	38.99	1.38	1067.6	4.84
	0.15	1106.9	21.67		69.81	1136.6	39.04	1.38	1067.6	4.85
	0.15	1106.9	21.90		69.71	1136.6	39.17	2.19	1068.1	4.90
	0.15	1106.9	21.76		70.13	1136.7	39.14	2.19	1068.1	4.86
	0.15	1106.9	21.74		69.99	1136.7	39.00	2.20	1068.1	4.90
	0.15	1106.9	21.98		69.91	1136.7	39.02	2.20	1068.1	4.88
	0.15	1106.9	22.09		69.86	1136.6	39.09	2.20	1068.1	4.91
	0.15	1106.9	21.89	333.19	0.21	1090.5	10.52	2.20	1068.1	4.90
	0.15	1106.9	21.91		0.22	1090.5	10.57	2.20	1068.1	4.92
	0.69	1107.1	21.93		0.23	1090.5	10.58	2.20	1068.1	4.91
	0.69	1107.1	22.04		0.23	1090.5	10.49	2.26	1068.2	4.84
	0.69	1107.1	22.08		0.23	1090.5	10.50	2.26	1068.2	4.82
	0.69	1107.1	22.11		0.23	1090.5	10.50	2.26	1068.2	4.83
	0.69	1107.1	22.05		0.24	1090.5	10.62	2.26	1068.2	4.84
	0.69	1107.1	22.03		0.59	1090.7	10.62	2.26	1068.2	4.84
	0.70	1107.1	22.14		0.59	1090.7	10.54	2.26	1068.2	4.83
	0.70	1107.1	21.72		0.59	1090.7	10.55	6.03	1070.4	5.03
	0.70	1107.1	22.13		0.59	1090.7	10.62	6.02	1070.4	5.02
	0.70	1107.1	21.89		0.59	1090.7	10.58	6.02	1070.4	5.05
	0.69	1107.1	22.02		0.59	1090.7	10.55	6.02	1070.4	5.02
	0.70	1107.1	21.83		0.59	1090.7	10.55	6.02	1070.4	5.02
	0.70	1107.1	22.01		0.59	1090.7	10.53	6.02	1070.4	5.02
	0.70	1107.1	22.02		0.58	1090.7	10.53	6.02	1070.4	4.99
	0.70	1107.1	22.00		0.58	1090.7	10.56	6.01	1070.4	4.99
	0.69	1107.1	21.90		1.20	1091.0	10.64	10.54	1073.0	5.14
	0.67	1107.1	21.87		1.21	1091.0	10.61	10.55	1073.0	5.12
	0.67	1107.1	21.84		1.21	1091.0	10.63	10.55	1073.0	5.15
	0.66	1107.1	21.97		1.21	1091.0	10.59	10.55	1073.0	5.13
	0.66	1107.1	22.02		1.21	1091.0	10.62	10.55	1073.0	5.13
	1.22	1107.4	22.19		1.21	1091.0	10.68	10.55	1073.0	5.17
	1.22	1107.4	22.49		1.21	1091.0	10.66	10.55	1073.0	5.19

Capítulo 4 - Viscosidades dos Glicóis e dos Polietilenoglicóis

1.22	1107.4	22.25	1.21	1091.0	10.62	10.55	1073.0	5.14
1.22	1107.4	22.32	1.21	1091.0	10.59	10.55	1073.0	5.17
1.22	1107.4	22.44	1.21	1091.0	10.65	10.55	1073.0	5.12
1.22	1107.4	22.06	1.20	1091.0	10.54	15.11	1075.6	5.32
1.96	1107.7	22.67	1.99	1091.4	10.59	15.11	1075.6	5.31
1.96	1107.7	22.58	1.99	1091.4	10.66	15.11	1075.6	5.32
1.95	1107.7	22.63	1.99	1091.4	10.66	15.11	1075.6	5.34
1.95	1107.7	22.55	1.99	1091.4	10.65	15.11	1075.6	5.30
1.95	1107.7	22.44	1.99	1091.4	10.68	15.11	1075.6	5.32
1.94	1107.7	22.50	1.99	1091.4	10.67	15.11	1075.6	5.31
1.94	1107.7	22.45	2.00	1091.4	10.65	15.11	1075.6	5.33
1.94	1107.7	22.40	2.00	1091.4	10.69	15.10	1075.6	5.33
1.93	1107.7	22.50	2.00	1091.4	10.64	15.10	1075.6	5.25
1.93	1107.7	22.54	2.00	1091.4	10.60	19.84	1078.2	5.52
1.91	1107.7	22.46	5.10	1093.1	10.91	19.84	1078.2	5.46
1.91	1107.7	22.36	5.11	1093.1	10.89	19.84	1078.2	5.48
1.91	1107.7	22.52	5.11	1093.1	10.89	19.84	1078.2	5.50
1.91	1107.7	22.74	5.12	1093.1	10.87	19.84	1078.2	5.52
1.90	1107.7	22.51	5.12	1093.1	10.95	19.84	1078.2	5.53
1.90	1107.7	22.58	5.13	1093.1	10.90	19.84	1078.2	5.47
1.90	1107.7	22.68	5.13	1093.1	10.92	19.84	1078.2	5.46
1.89	1107.7	22.55	5.13	1093.1	10.86	19.84	1078.2	5.46
1.89	1107.7	22.58	5.13	1093.1	10.81	19.84	1078.2	5.48
1.89	1107.7	22.52	5.13	1093.1	10.90	29.73	1083.5	5.92
5.29	1109.3	23.22	5.14	1093.1	11.03	29.72	1083.5	5.91
5.29	1109.3	23.34	9.24	1095.2	11.42	29.72	1083.5	5.98
5.29	1109.3	23.31	9.27	1095.2	11.34	29.72	1083.5	5.93
5.29	1109.3	23.42	9.26	1095.2	11.35	29.72	1083.5	5.94
5.28	1109.3	23.19	9.26	1095.2	11.29	29.72	1083.5	5.97
5.28	1109.3	23.19	9.26	1095.2	11.34	29.72	1083.5	5.93
5.28	1109.3	23.48	9.25	1095.2	11.28	29.72	1083.5	5.89
5.27	1109.3	23.45	9.25	1095.2	11.35	29.72	1083.5	5.88
7.91	1110.6	23.66	9.24	1095.2	11.37	29.71	1083.5	5.93
7.91	1110.6	23.69	9.27	1095.2	11.33	50.17	1093.6	6.66
7.91	1110.6	23.68	8.82	1095.0	11.28	50.17	1093.6	6.68
7.91	1110.6	23.77	8.82	1095.0	11.24	50.18	1093.6	6.69
7.90	1110.6	23.76	8.82	1095.0	11.37	50.18	1093.6	6.69
7.89	1110.6	23.72	8.82	1095.0	11.31	50.18	1093.6	6.73
7.89	1110.6	23.79	8.82	1095.0	11.24	50.18	1093.6	6.67
7.88	1110.6	23.80	8.82	1095.0	11.26	50.18	1093.6	6.77
7.88	1110.6	23.84	8.82	1095.0	11.29	50.18	1093.6	6.67
7.87	1110.6	23.59	8.82	1095.0	11.33	70.45	1102.7	7.83
7.95	1110.6	23.82	8.82	1095.0	11.26	70.43	1102.7	7.83
7.95	1110.6	23.80	8.82	1095.0	11.30	70.40	1102.7	7.85
7.95	1110.6	23.81	8.81	1095.0	11.19	70.38	1102.7	7.82
7.94	1110.6	23.75	10.45	1095.8	11.60	70.37	1102.7	7.80

4.4.4. Tratamento dos resultados

A viscosidade dos fluidos pode ser correlacionada através de diversas equações, entre elas encontram-se a equação de Andrade's modificada, a equação de Vogel-Fulcher-Tammann modificada e a equação universal de Assael. No presente trabalho utilizou-se a equação de Vogel-Fulcher-Tammann modificada e a equação universal de Assael na determinação das correlações das viscosidades a partir dos valores obtidos experimentalmente.

4.4.4.1. Correlação da viscosidade aplicando-se a equação de Vogel-Fulcher-Tammaann (VFT) modificada

A correlação das viscosidades pode ser expressa em função da pressão e da temperatura, aplicando-se a equação de Vogel-Fulcher-Tammaann (VFT) modificada, um polinómio de terceiro grau, com oito parâmetros de ajuste (equação (4.14)) (Comuñas et al., 2014; Mylona et al., 2014).

$$\eta = A \exp \left(a_1 \Delta p + a_2 \Delta p^2 + \frac{B + b_1 \Delta p + b_2 \Delta p^2 + b_3 \Delta p^3}{T - C} \right) \quad (4.14)$$

Onde, η é a viscosidade em mPa.s, A , a_1 , a_2 , B , b_1 , b_2 , b_3 e C são parâmetros de ajuste, T é a temperatura em K e Δp variação da pressão em MPa, é dado pela equação (4.15).

$$\Delta p = p - p_{ref} \quad (4.15)$$

Ducoulombier et al. (Ducoulombier et al., 1986) e Paredes et al. (Paredes, Fandiño, Pensado, Comuñas, & Fernández, 2012) usaram uma equação semelhante à equação (4.14) que sofreu uma pequena alteração que consiste no uso de Δp em vez de p , usando como valor de p_{ref} 0.1 MPa (Comuñas et al., 2014).

Na realização da correlação das viscosidades em função da pressão e da temperatura aplica-se a equação de Vogel-Fulcher-Tammaann (VFT) modificada (equação (4.9)). Os parâmetros desta equação foram determinados para os dois fluidos em estudo, tendo-se determinado também os valores do RSMD, AAD, e *bias* para cada glicol, através da aplicação das equações (A.1), (A.2) e (A.3), respetivamente, encontrando-se na tabela 4.13.

Tabela 4.13 - Parâmetros da VFT modificada (equação (4.14)) obtidos e os valores estatísticos.

	Trietilenoglicol	Tetraetilenoglicol
$A/(\text{mPa}\cdot\text{s})$	0.055	0.085
a_1/MPa^{-1}	0.00032	0.00081
a_2/MPa^{-2}	1.21×10^{-5}	2.04×10^{-5}
B/K	853.38	735.12
$b_1/(\text{MPa}^{-1}\cdot\text{K})$	1.16	1.18
$b_2/(\text{MPa}^{-2}\cdot\text{K})$	-0.0052	-0.0071
$b_3/(\text{MPa}^{-3}\cdot\text{K})$	2.63×10^{-5}	2.81×10^{-5}
C/K	166.98	180.52
RSMD/%	0.85	0.82
AAD/%	0.68	0.67
bias/%	-0.01	-0.01

As figuras 4.11 e 4.12 apresentam os desvios dos dados obtidos experimentalmente em relação à correlação obtida pela aplicação da equação (4.14), em função da pressão para as várias temperaturas em estudo, para o trietilenoglicol e tetraetilenoglicol. O cálculo dos desvios foi efetuado através da aplicação da equação (A.4) em apêndice.

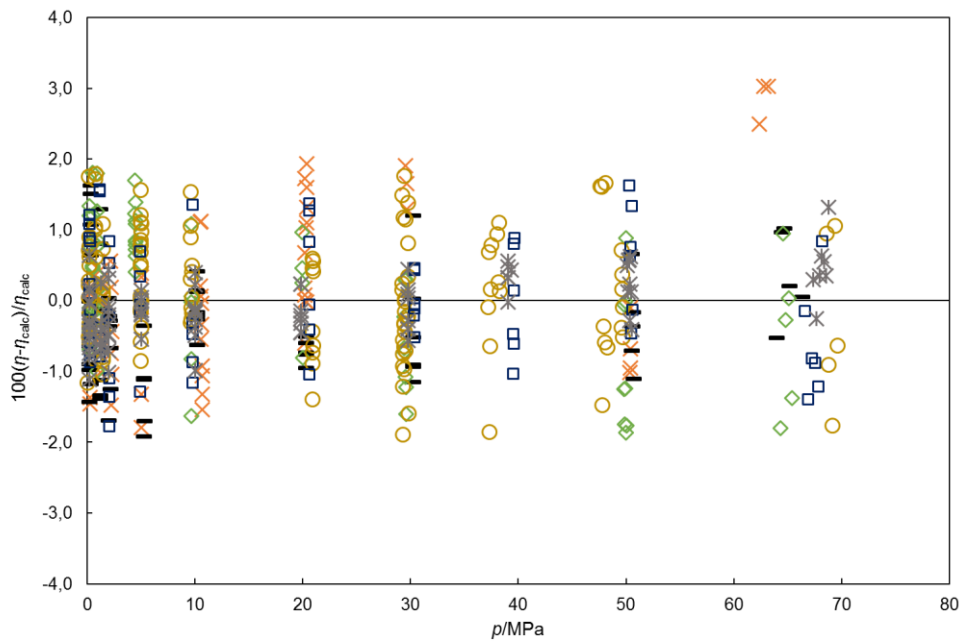


Figura 4.11 - Desvios da viscosidade $100(\eta-\eta_{calc})/\eta_{calc}$, do Trietilenoglicol obtida pela correlação determinada através da aplicação da equação, Vogel-Fulcher-Tammaann em função da pressão em p/MPa , \times , 293.38 K; $-$, 303.00 K; \diamond , 313.26 K; \circ , 333.21 K; \square , 343.08 K; \times , 362.88 K.

Através da análise da figura 4.11 verifica-se que os desvios dos dados das viscosidades obtidos experimentalmente do trietilenoglicol em relação à correlação obtida pela aplicação da equação (4.14), são praticamente todos inferiores a 2.0%, exceto à temperatura de 293.38 K e pressão de 70.0 MPa que são inferiores a 3.0%.

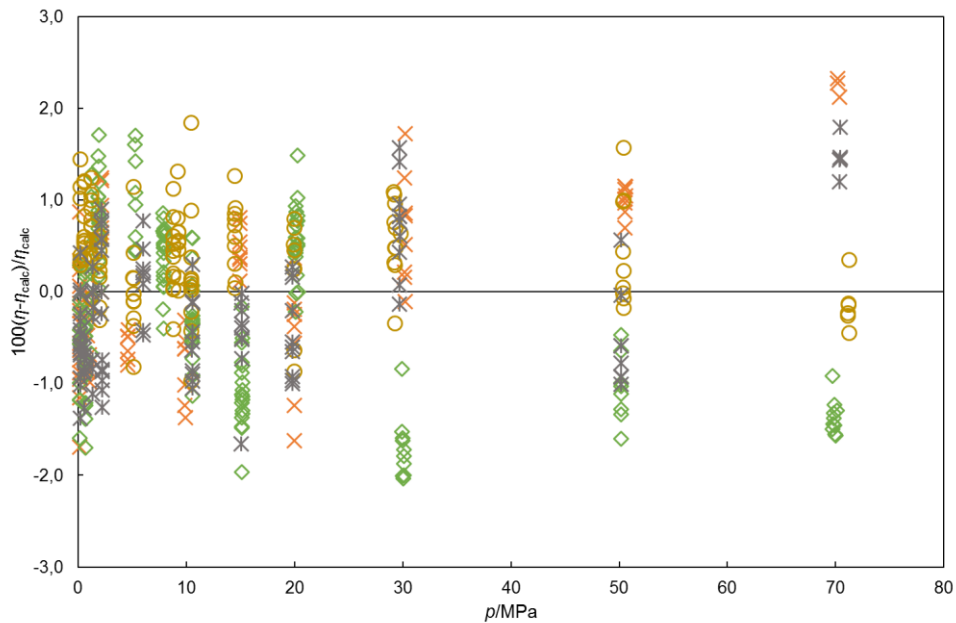


Figura 4.12 - Desvios da viscosidade $100(\eta-\eta_{calc})/\eta_{calc}$, do Tetraetilenoglicol obtida pela correlação determinada através da aplicação da equação, Vogel-Fulcher-Tammaann em função da pressão em p/MPa , \times , 293.36 K; \diamond , 312.78 K; \circ , 333.19 K; \times , 362.60 K.

Analisando-se a figura 4.12 verifica-se que os desvios dos dados das viscosidades obtidos experimentalmente do tetraetilenoglicol em relação à correlação obtida pela aplicação da equação (4.14), estão praticamente todos dentro da incerteza do método.

4.4.3.2.2. Equação universal de Assael

O modelo desenvolvido por Assael et al. (Assael, Dymond, Papadaki, & Patterson, 1992) é baseado no modelo das esferas rígidas descrito por Dymond (Dymond, 1985). Assael et al. estabeleceu curvas universais para determinar as propriedades de transporte de fluidos densos. As curvas universais são definidas pela viscosidade reduzida em função do volume reduzido e são baseadas na difusividade, viscosidade e condutividade térmica.

As curvas universais de Assael começaram por ser aplicadas para n-alcanos. Assael et al. começou por determinar os valores das viscosidades reduzidas, a partir dos valores de viscosidade (existentes na literatura), aplicando a equação (4.14). Representou de seguida os valores da viscosidade reduzida em função do volume reduzido, com as curvas obtidas determinou os valores dos coeficientes $a_{\eta i}$, da equação (4.16). A partir dos valores de difusividade dos n-alcanos de maior massa molar este autor determinou o valor de rugosidade desses compostos, este também é considerado na equação universal da Assael. Deste modo, o autor estabeleceu curvas universais para determinar as propriedades de transporte dos fluidos (Assael, Dymond, Papadaki, et al., 1992).

A equação universal de Assael (equação (4.16)) permite correlacionar a viscosidade em função do volume molar.

$$\log\left(\frac{\eta_{R\eta}^*}{R_{\eta}}\right) = \sum_{i=0}^7 a_{\eta i} \left(\frac{1}{V_r}\right)^i \quad (4.16)$$

Onde, η^* é a viscosidade reduzida, R_{η} é o fator de rugosidade, os coeficientes $a_{\eta i}$ encontram-se na tabela 4.14 e V_r é o volume reduzido dado pela equação (4.17) (Assael, Dymond, & Patterson, 1992).

$$V_r = \frac{V}{V_0} \quad (4.17)$$

Onde, V é o volume molar e V_0 é o volume característico (volume de esfera rígida) em função da temperatura, determinado pela aplicação da equação (4.18) (Assael, Dymond, & Patterson, 1992).

Tabela 4.14 - Coeficientes $a_{\eta i}$ da equação universal de Assael.

i	$a_{\eta i}$
0	1.0945
1	-9.2632
2	71.0385
3	-301.9012
4	797.6900
5	-1221.9770
6	987.5574
7	-319.4636

$$V_0 = a + b(T - T_0) + c(T - T_0)^2 \quad (4.18)$$

Onde, V_0 é o volume em função da temperatura, T é temperatura, a , b e c são parâmetros de ajuste e $T_0=293.33$ K.

A viscosidade reduzida é determinada a partir da viscosidade experimental através da equação (4.19).

$$\eta^* = 6.035 \times 10^8 \left(\frac{1}{MRT} \right)^{1/2} \eta V^{2/3} \quad (4.19)$$

Onde, η^* é a viscosidade reduzida, M é a massa molar, R é a constante dos gases perfeitos e T é a temperatura (Assael, Dymond, & Polimatidou, 1994).

Este modelo já foi aplicado anteriormente para compostos puros como alcanos (Assael, Dymond, Papadaki, et al., 1992), álcoois (Assael, Dymond, et al., 1994), tolueno (Assael et al., 2001), hidrocarbonetos aromáticos (Assael, Dymond, & Patterson, 1992), e também a misturas (Assael, Polimatidou, Vogel, & Wakeham, 1994).

Efetou-se a correlação das viscosidades, aplicando-se a equação universal de Assael (equação (4.16)), realizando-se previamente o ajuste do V_0 em função da temperatura (equação (4.18)) e do R_η (equação (4.19)) em simultâneo. Determinou-se também os valores do RSMD, AAD, *bias* para o trietilenoglicol e para o tetraetilenoglicol, aplicando-se as equações (A.1), (A.2) e (A.3), respetivamente. Os valores obtidos pela realização da correlação de Assael e dos parâmetros estatísticos encontram-se indicados na tabela 4.15.

Tabela 4.15 - Valores dos parâmetros da equação de universal de Assael obtidos para o trietilenoglicol e para o tetraetilenoglicol e parâmetros estatísticos.

	Trietileoglicol	Tetraetileoglicol
a	109.1	143.6
b	-0.19	-0.18
c	6.19×10^{-4}	-5.53×10^{-6}
R_η	4.2	3.4
RSMD/%	0.96	1.08
AAD/%	0.76	0.81
bias/%	-0.01	-0.01

Nas figuras 4.13 e 4.14 encontram-se indicados os desvios dos dados obtidos experimentalmente em relação à correlação obtida pela aplicação das equações (4.16) a (4.19), em função da pressão para as várias temperaturas em estudo, para o trietilenoglicol e tetraetilenoglicol, estes foram determinados através da aplicação da equação (A.4) em apêndice.

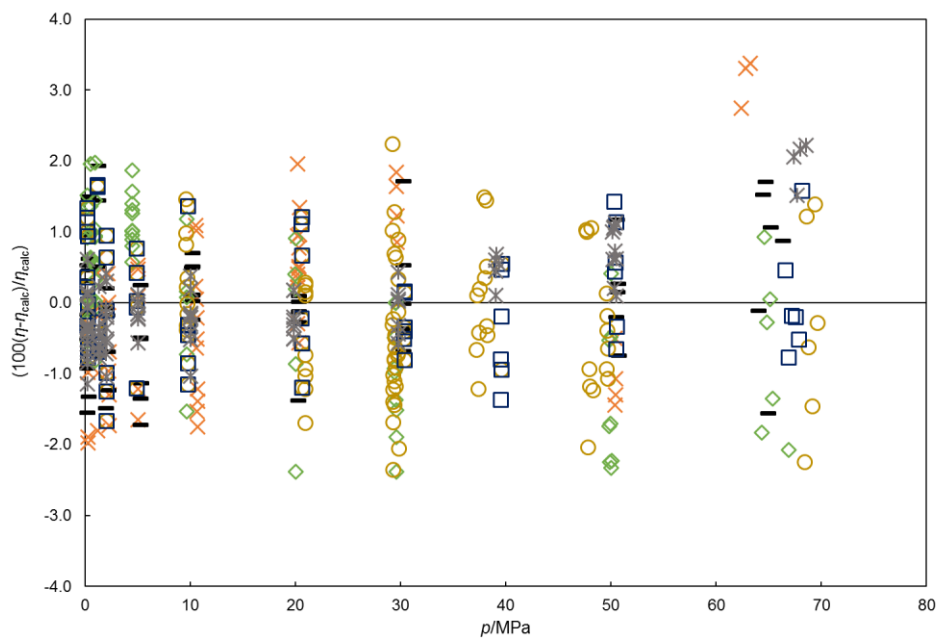


Figura 4.13 - Desvios da viscosidade $100(\eta - \eta_{calc})/\eta_{calc}$, do Trietilenoglicol obtida pela correlação da viscosidade em função da pressão e da temperatura pela equação universal de Assael em função da pressão p/MPa , \times , 293.38 K; $-$, 303.00 K; \diamond , 313.26 K; \circ , 333.21 K; \square , 343.08 K; \times , 362.88 K.

Verifica-se pela análise da figura 4.13 que os desvios dos dados da viscosidade obtidos experimentalmente do trietilenoglicol em relação à correlação obtida pela aplicação da equação universal de Assael encontram-se praticamente todos dentro da incerteza das medidas, à exceção dos valores desvios obtidos a 293.38 K e a 70.0 MPa que se encontram ligeiramente fora dos valores da incerteza do método.

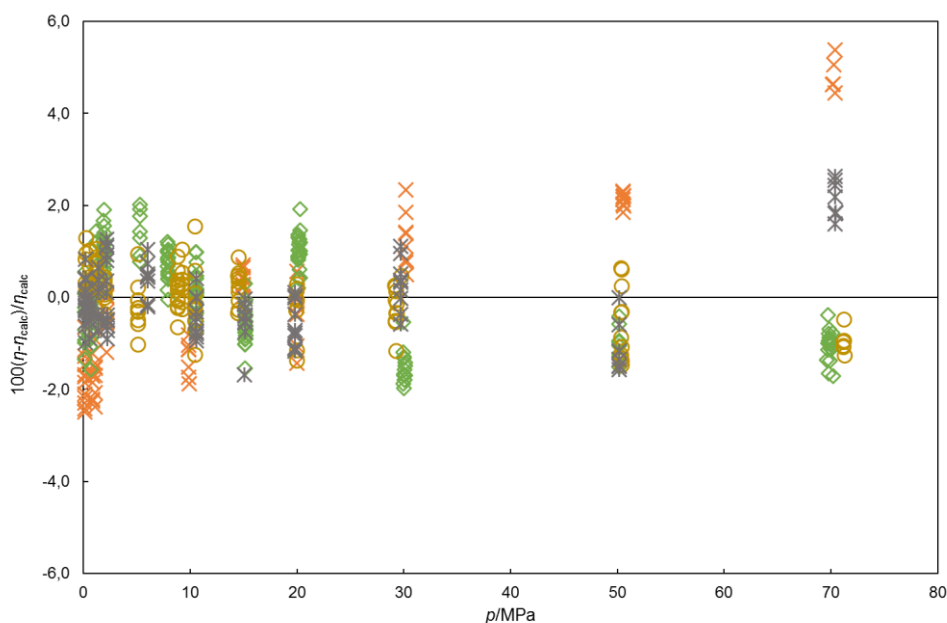


Figura 4.14 - Desvios da viscosidade $100(\eta - \eta_{calc})/\eta_{calc}$, do Tetraetilenoglicol obtida pela correlação da viscosidade em função da pressão e da temperatura pela equação universal de Assael em função da pressão p /MPa, x, 293.36 K; ◇, 312.78 K; ○, 333.19 K; x, 362.60 K.

Analisando-se a figura 4.14 verifica-se que os desvios dos dados da viscosidade obtidos experimentalmente do tetraetilenoglicol em relação à correlação obtida pela aplicação da equação universal de Assael são inferiores a 2.5% à exceção dos dados obtidos à temperatura de 293.36 K e à pressão de 70.0 MPa que são inferiores a 6.0%, verifica-se que todos os valores estão dentro da incerteza do método à exceção dos valores a 293.36 K e 70.0 MPa.

A equação de Vogel-Fulcher-Tammann apresenta desvios menores de que a equação universal de Assael.

4.4.3.3. Comparação dos dados da viscosidade do trietilenoglicol e do tetraetilenoglicol com a literatura

Os valores obtidos pela aplicação das equações de Vogel-Fulcher-Tammann modificada e da equação de Assael foram comparados com os valores da viscosidade a pressões moderadamente altas existentes na literatura e com os valores da viscosidade obtidos à pressão atmosférica utilizando-se o viscosímetro capilar.

Capítulo 4 - Viscosidades dos Glicóis e dos Polietilenoglicóis

Fez-se o levantamento dos dados da literatura que demonstrou que apenas Sagdeev et al. (Sagdeev, Fomina, Mukhamedzyanov, & Abdulagatov, 2012) apresentou dados referentes a viscosidade do trietilenoglicol a altas pressões, tendo realizado medidas para temperaturas entre 298 K e 462 K e pressões entre 0.1 MPa e 245.0 MPa, verificando-se no entanto a escassez de dados na zona das baixas densidades. Com a realização da análise dos dados da literatura não foram encontrados dados anteriores da viscosidade do tetraetilenoglicol a pressões moderadamente altas.

Nas tabelas 4.16 e 4.17 encontra-se o sumário dos dados da viscosidade publicados, encontrando-se referenciados pelo autor e ano da publicação, método de medida, gama de temperatura e pressão, e incerteza das medidas. Os valores limites de desvios e o desvio médio entre os valores da viscosidade obtidos experimentalmente através da aplicação das equações (4.14) e (4.16) e os valores da literatura encontram-se indicados nas três últimas colunas da tabela.

Tabela 4.16 - Sumário dos dados da viscosidade do trietilenoglicol publicados e determinados com o viscosímetro capilar, método de medida, gama de temperatura e pressão, incerteza das medidas, limites dos desvios e desvio médio.

Correlação	Referência	Métodos	T/K	p/MPa	Incerteza/%	Limite superior dos desvios/% ^a	Limite inferior dos desvios/% ^a	Desvio médio/% ^a
VFT modificada	Resultados experimentais	Viscosímetro capilar	293-323	0.1	±1.2	2.9	2.4	2.7
	Sagdeev et al. (2012)	Sistema hidrostático	298-462	0.1-245.0	±1.5-2.0 ^b	2.6 ^c	0.2 ^c	1.2 ^c
Assael	Resultados experimentais	Viscosímetro capilar	293-323	0.1	±1.2	4.2	3.6	3.9
	Sagdeev et al. (2012)	Sistema hidrostático	298-462	0.1-245.0	±1.5-2.0 ^b	2.7 ^c	-6.84 ^c	2.7 ^c

^a) Os limites dos desvios e desvios médios apresentados, relativamente às equações (4.14) e (4.16) foram apenas determinados dentro da gama de temperaturas e pressões realizadas experimentalmente.

^b) Os valores da incerteza são dependentes da temperatura e pressão.

^c) Os limites dos desvios e os desvios médios apresentados, apresentados relativamente às equações (4.14) e (4.16), foram determinados para a temperatura de 365 K, temperatura ligeiramente superior à dos valores experimentais.

Caracterização de poli (etileno glicóis) - PEGs

Tabela 4.17 - Dados dados da viscosidade do tetratilenoglicol determinados com o viscosímetro capilar, método de medida, gama de temperatura e pressão, incerteza das medidas, limites dos desvios e desvio médio.

Correlação	Referência	Métodos	T/K	p/MPa	Incerteza/%	Limite superior dos desvios/% ^a	Limite inferior dos desvios/% ^a	Desvio médio/% ^a
VFT modificada	Resultados experimentais	Viscosímetro capilar	293-323	0.1	±1.2	5.5	0.7	3.5
Assael	Resultados experimentais	Viscosímetro capilar	293-323	0.1	±1.2	-0.8	-8.2	5.8

^{a)} Os limites dos desvios e desvios médios apresentados, relativamente às equações (4.14) e (4.16) foram apenas determinados dentro da gama de temperaturas e pressões realizadas experimentalmente.

Na figura 4.15 encontra-se a representação gráfica dos desvios da viscosidade do trietilenoglicol calculados através da aplicação da correlação determinada a partir das equações (4.14) e (4.16), para os dados experimentais do viscosímetro capilar e dos dados presentes na literatura.

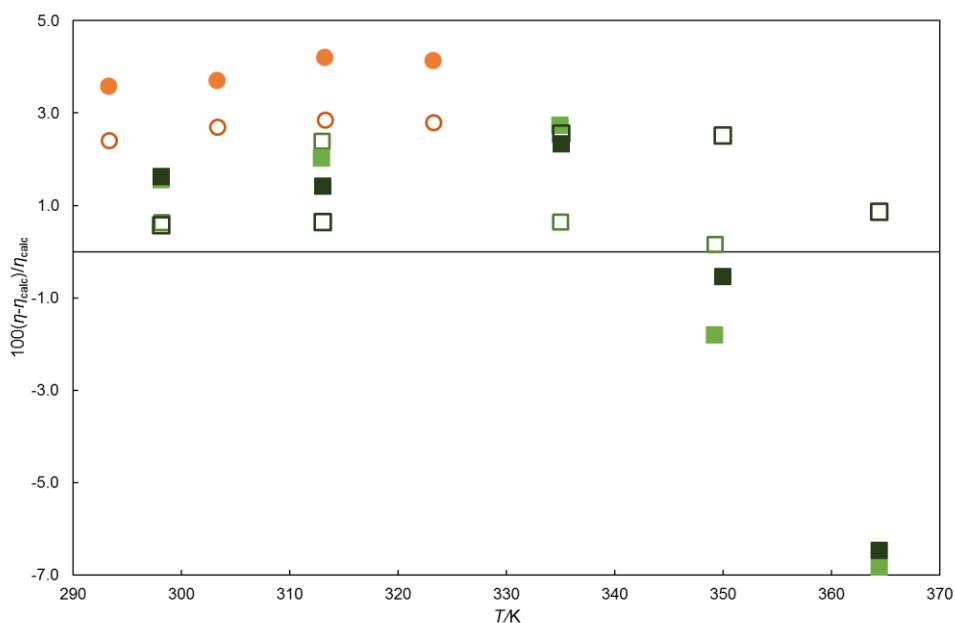


Figura 4.15 - Desvio dos dados da literatura e do viscosímetro capilar em relação às correlações obtidas para o trietilenoglicol, \circ viscosímetro capilar aplicado a correlação de VFT modificada; \bullet viscosímetro capilar aplicado a correlação de Assael, \square Sagdeev et al. (2012) a 0.1 MPa aplicado a correlação de VFT modificada, \square Sagdeev et al. (2012) a 49 MPa aplicado a correlação de VFT modificada, \blacksquare Sagdeev et al. (2012) a 0.1 MPa aplicado a correlação de Assael, \blacksquare Sagdeev et al. (2012) a 49 MPa aplicado a correlação de Assael.

Verifica-se que, os desvios obtidos na aplicação da correlação de VFT modificada em relação aos dados do viscosímetro capilar, não apresentam grande variação com a variação da temperatura, tendo um desvio médio de 2.7%, os desvios obtidos na aplicação da correlação de Assael em relação aos dados do viscosímetro capilar também não apresentam grandes desvios entre si, tendo um desvio médio de 3.9%, superior ao obtido pela correlação de VFT. Os desvios calculados para os dados obtidos por Sagdeev et al. (Sagdeev et al., 2012) pela correlação de VFT modificada são em geral menores para a pressão de 0.1 MPa, o valor médio dos desvio obtidos com a aplicação desta correlação é de 1.2%, aplicando-se a correlação de Assael a estes valores verifica-se que os desvios tendem a aumentar em módulo com o aumento da temperatura em modelo, verificando-se também que para a pressão de 0.1 MPa os desvios são superiores aos obtidos para a pressão de 49 MPa. Alguns dos desvios obtidos encontram-se fora da incerteza do método aplicado.

Na figura 4.16 encontra-se a representação gráfica dos desvios obtidos na aplicação da correlação obtida através das equações (4.14) e (4.16), em relação aos dados do viscosímetro capilar para o tetraetilenoglicol.

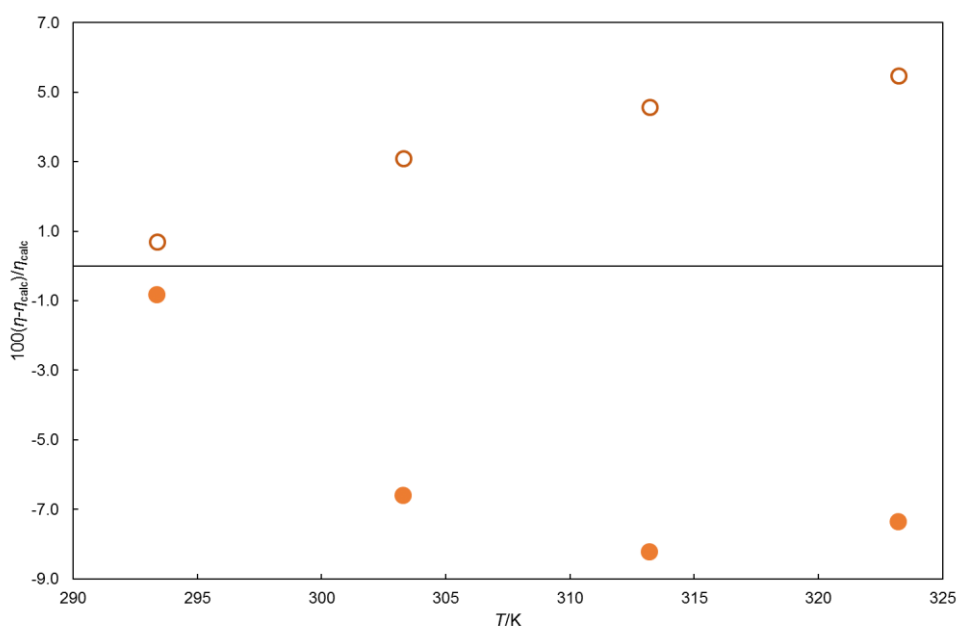


Figura 4.16 - Desvio dos dados do viscosímetro capilar em relação às correlações obtidas para o tetraetilenoglicol, ○ viscosímetro capilar aplicado a correlação de VFT modificada; ● viscosímetro capilar aplicado a correlação de Assael.

Analisando-se a figura 4.16 que representa os desvios obtidos na aplicação da correlação de VFT modificada em relação aos dados do viscosímetro capilar verifica-se que, os desvios tendem a aumentar com o aumento da temperatura, verificando-se o maior desvio (5.5%) para a temperatura de 323 K. Analisando-se os desvios obtidos na aplicação da equação de Assael em relação aos dados do viscosímetro capilar verifica-se que os desvios tendem a aumentar em modulo com o aumento da temperatura, verificando-se o maior desvio em modulo para a temperatura de 313 K. Verificou-se que os desvio obtidos para a correlação de VFT modificada encontram-se ligeiramente acima da incerteza do método à exceção do valor a 293 K e que o para a correlação aplicando a equação de Assael os desvios encontram-se todos ligeiramente a cima da incerteza do método à exceção dos valores determinados a 293 K.

4.5. Previsão das viscosidades dos polietilenoglicóis à pressão atmosférica

O objetivo final desta dissertação é a construção de um método de previsão das viscosidades dos polietilenoglicóis a partir da viscosidade dos seus monómeros. Para isso relacionou-se, primeiramente, a viscosidade dos glicóis à pressão atmosférica com a sua massa molar.

A correlação das viscosidades pode ser expressa em função da massa molar, aplicando-se a equação (4.20), uma equação exponencial (Bailey & Koleske, 1991).

$$\eta = AM^n \quad (4.20)$$

Onde, η é a viscosidade em mPa.s, A e n são parâmetros de ajuste, M é a massa molar em g.mol⁻¹.

Os parâmetros desta equação foram determinados a partir dos valores de viscosidades dos glicóis (dietilenoglicol, trietilenoglicol e tetraetilenoglicol) obtidos pelo viscosímetro capilar (estes valores encontram-se indicados na secção 4.3.3) e dos valores de massa molar. Os parâmetros A e n foram obtidos para cada uma das isotérmicas em estudo, estes valores encontram-se indicados na tabela 4.18.

Tabela 4.18 - Parâmetros de ajuste da equação (4.20) para cada uma das temperaturas em estudo.

T/K	A	n
293	1.012	0.768
303	0.774	0.723
313	0.620	0.683
323	0.498	0.652

Aplicando-se a equação (4.20), tendo-se em conta os parâmetros obtidos em cada isotérmica e as massas molares obtidas por espetrometria de massa para o protão é possível prever a viscosidade dos polietilenoglicóis. A correlação anterior foi utilizada para prever as viscosidades do PEG 200, PEG 400 e PEG 600. A tabela 4.19 apresenta os desvios entre os valores previstos pela equação e os determinados pelo viscosímetro capilar (estes valores encontram-se indicados na secção 4.3.3.), estes desvios encontram-se representados graficamente na figura 4.17.

Tabela 4.19 - Desvios entre os valores previstos pela equação (4.20) e os valores de viscosidade determinados pelo viscosímetro capilar.

T/K	Desvios do PEG		
	200/%	400/%	600/%
293	0.17	-1.50	_____
303	0.25	-3.41	-35.75
313	0.00	-4.85	-27.43
323	-0.18	-6.39	-29.38

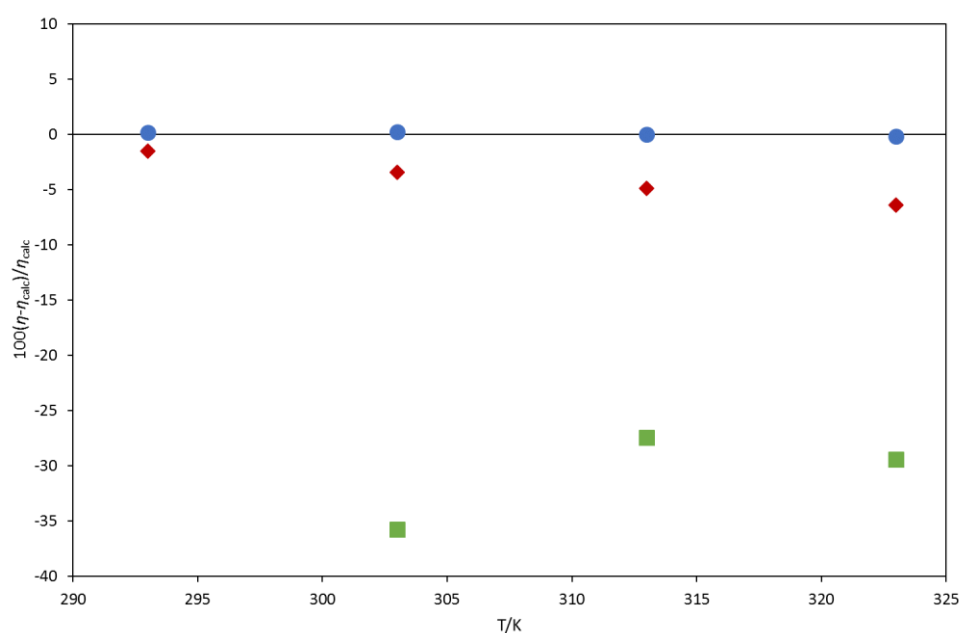


Figura 4.17 - Desvios entre os valores previstos pela equação (4.20) e os valores de viscosidade determinados pelo viscosímetro capilar para os PEGs, ●, PEG 200; ◆, PEG 400; ■, PEG 600.

A correlação das viscosidades em função das massas molares foi realizada para valores de massa molar entre $106.12 \text{ g.mol}^{-1}$ e $194.23 \text{ g.mol}^{-1}$. Analisando-se os desvios indicados na tabela 4.19 e representados na figura 4.17, verifica-se que a correlação permite uma boa previsão dos valores de viscosidade do PEG 200. Para o PEG 400 os desvios já são ligeiramente superiores, e aumentam com o aumento da temperatura, como a massa molar do PEG 400 é superior a massa molar dos glicóis utilizados na construção da correlação (cerca de 2 vezes) os desvios obtidos são maiores. O PEG 600 apresenta uma massa molar muito superior à massa molar dos glicóis utilizados na construção da correlação, não se conseguindo deste modo uma boa previsão dos valores de viscosidades para este polietilenoglicol.

4.6. Bibliografia

- Assael, M. J., Avelino, H. M. T., Dalaouti, N. K., Fareleira, J. M. N. A., & Harris, K. R. (2001). Reference Correlation for the Viscosity of Liquid Toluene from 213 to 373 K at Pressures to 250 MPa. *International Journal of Thermophysics*, 22(3), 789–799. https://doi.org/0195-928X_01_0500-0789_19.50_0
- Assael, M. J., Dymond, J. H., Papadaki, M., & Patterson, P. M. (1992). Correlation and Prediction of Dense Fluid Transport Coefficients. I. n-Alkanes. *International Journal of Thermophysics*, 13(2), 269–281. <https://doi.org/0195-92gx/92/0300-0269506.50/0>
- Assael, M. J., Dymond, J. H., & Patterson, P. M. (1992). Correlation and Prediction of Dense Fluid Transport Coefficients. V. Aromatic Hydrocarbons. *International Journal of Thermophysics*, 13(5), 895–905. [https://doi.org/10.1016/0378-3812\(92\)87021-E](https://doi.org/10.1016/0378-3812(92)87021-E)
- Assael, M. J., Dymond, J. H., & Polimatidou, S. K. (1994). Correlation and Prediction of Dense Fluid Transport Coefficients. VI. n-Alcohols. *International Journal of Thermophysics*, 15(2), 189–201. <https://doi.org/0195-928X/94/0300-0189507.00/0>
- Assael, M. J., Polimatidou, S. K., Vogel, E., & Wakeham, W. A. (1994). Measurements of the Viscosity of R11, R12, R141b, and R152a in the Temperature Range 270–340 K at Pressures up to 20 MPa. *International Journal of Thermophysics*, 15(5), 575–589. <https://doi.org/0195-928X/94/0700-0575507,00/00>
- Bailey, F. E., & Koleske, J. V. (1991). *Alkylene Oxides and Their Polymers*. Marcel Dekker, Inc.
- Bauer, H., & Meerlender, G. (1984). Precise viscosity measurements of Newtonian liquids with $\nu < 1 \text{ mm}^2/\text{s}$ for the selection of suitable standards. *Rheologica Acta*, 23(5), 514–521. <https://doi.org/10.1007/BF01329284>
- Caetano, F. J. P., Fareleira, J. M. N. A., Fernandes, A. C., Oliveira, C. M. B. P., Serro, A. P., Simões de Almeida, I. M., & Wakeham, W. A. (2006). Diisodecylphthalate (DIDP)-a potential standard of moderate viscosity: Surface tension measurements and water content effect on viscosity. *Fluid Phase Equilibria*, 245(1), 1–5. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2006.03.012>
- Caetano, F. J. P., Fareleira, J. M. N. A., Oliveira, C. M. B. P., & Wakeham, W. A. (2004). Viscosity of Di-isodecylphthalate: A Potential Standard of Moderate Viscosity. *International Journal of Thermophysics*, 25(5), 1311–1322.

<https://doi.org/10.1007/S10765-004-5740-2>

- Caetano, F. J. P., Fareleira, J. M. N. A., Oliveira, C. M. B. P., & Wakeham, W. A. (2005a). New Measurements of the Viscosity of Diisodecyl Phthalate Using a Vibrating Wire Technique. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 50(6), 1875–1878. <https://doi.org/10.1021/je050151n>
- Caetano, F. J. P., Fareleira, J. M. N. A., Oliveira, C. M. B. P., & Wakeham, W. A. (2005b). Validation of a Vibrating-Wire Viscometer: Measurements in the Range of 0.5 to 135 mPa·s. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 50(1), 201–205. <https://doi.org/10.1021/je049733f>
- Chhabra, R. P., & Richardson, J. F. (2008). *Non-Newtonian Flow and Applied Rheology*. (ChemE, Ed.) (second).
- Comuñas, M. J. P., Paredes, X., Gaciño, F. M., Fernández, J., Bazile, J.-P., Boned, C., ... Harris, K. R. (2014). Viscosity measurements for squalane at high pressures to 350 MPa from T = (293.15 to 363.15) K. *Journal of Chemical Thermodynamics*, 69, 201–208. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2013.10.001>
- Diogo, J. C. F., Avelino, H. M. N. T., Caetano, F. J. P., & Fareleira, J. M. N. A. (2014). Tris(2-ethylhexyl) trimellitate (TOTM) a potential reference fluid for high viscosity. Part I: Viscosity measurements at temperatures from (303 to 373) K and pressures up to 65 MPa, using a novel vibrating-wire instrument. *Fluid Phase Equilibria*, 384, 50–59. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2014.10.002>
- Diogo, J. C. F., Avelino, H. M. N. T., Caetano, F. J. P., & Fareleira, J. M. N. A. (2014). Tris(2-Ethylhexyl) trimellitate (TOTM) a potential reference fluid for high viscosity. Part II: Density measurements at temperatures from (293 to 373)K and pressures up to 68MPa. *Fluid Phase Equilibria*, 384, 36–42. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2014.10.003>
- Diogo, J. C. F., Caetano, F. J. P., Fareleira, J. M. N. A., & Wakeham, W. A. (2013). Viscosity measurements of three ionic liquids using the vibrating wire technique. *Fluid Phase Equilibria*, 353, 76–86. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2013.05.012>
- Diogo, J. C. F., Caetano, F. J. P., Fareleira, J. M. N. A., Wakeham, W. A., Afonso, C. A. M., & Marques, C. S. (2012). Viscosity Measurements of the Ionic Liquid Trihexyl(tetradecyl)phosphonium Dicyanamide [P_{6,6,6,14}][dca] Using the Vibrating Wire Technique. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 57(4), 1015–1025. <https://doi.org/10.1021/je200830j>

- Ducoulombier, D., Zhou, H., Boned, C., Peyrelasse, J., Saint-guirons, H., & Xans, P. (1986). Pressure (1-1000 bars) and Temperature (20-100 C) Dependence of the viscosity of liquid Hydrocarbons. *Journal of Physical and Chemical*, 90(8), 1692–1700. <https://doi.org/10.1021/j100399a047>
- Dymond, J. H. (1985). Hard-sphere theories of transport properties. *Chemical Society Reviews*, 14, 317–356.
- Gonçalves, F. (1969). Problemas da viscosimetria de líquidos, 11(Rev. Port. Quím.), 197–211.
- Gonçalves, F. A., Hamano, K., Sengers, J. V., & Kestin, J. (1987). Viscosity of Liquid Toluene in the Temperature Range 25-75°C. *International Journal of Thermophysics*, 8(6), 641–647. <https://doi.org/10.1007/BF00500784>
- ISO 3105. (1994). Glass capillary kinematic viscosimeters - Specifications and operating instructions.
- Mylona, S. K., Assael, M. J., Comuñas, M. J. P., Paredes, X., Gaciño, F. M., Fernández, J., ... Harris, K. R. (2014). Reference Correlations for the Density and Viscosity of Squalane from 273 to 473 K at Pressures to 200 MPa. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 43(1), 1–11. <https://doi.org/10.1063/1.4863984>
- Oliveira, C. M. B. P. (1991). Viscosity of Liquid Hydrocarbons at High Pressure. Ph.D. Thesis. *Imperial College of Science Technology and Medicine, London, United Kingdom*.
- Pádua, A. A. H., Fareleira, J. M. N. A., Calado, J. C. G., & Wakeham, W. A. (1998). Electromechanical model for vibrating-wire instruments. *Review of Scientific Instruments*, 69(6), 2392–2399. <https://doi.org/10.1063/1.1148965>
- Paredes, X., Fandiño, O., Pensado, A. S., Comuñas, M. J. P., & Fernández, J. (2012). Experimental density and viscosity measurements of di(2ethylhexyl)sebacate at high pressure. *Journal of Chemical Thermodynamics*, 44(1), 38–43. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2011.07.005>
- Retsina, T., Richardson, S. M., & Wakeham, W. A. (1986). The theory of a vibrating-rod densimeter. *Applied Scientific Research*, 43, 127–158.
- Sagdeev, D. I., Fomina, M. G., Mukhamedzyanov, G. K., & Abdulagatov, I. M. (2012). Experimental study of the density and viscosity of polyethylene glycols and their mixtures at temperatures from 293K to 465K and at high pressures up to 245MPa. *Fluid Phase Equilibria*, 315, 64–76. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2011.11.022>

SCHOTT-GERÄTE Mainz. (2002). Germany, Manufacturer's Certificate for capillary viscometer (according to DIN 55350, part 18); apparatus no. 1012949.

Ubbelohde, L. (1937). The Principle of the Suspended Level. *Industrial and Engineering*

Chemistry, 9(2)Assael, M. J., Dymond, J. H., Polimatidou, S. K. (1992). Correlation and Prediction of Dense Fluid Transport Coefficients. V. Aromatic Hydrocarbons. *Fluid Phase Equilibria*, 15(3), 189–201. [https://doi.org/10.1016/0378-3812\(92\)87021-E](https://doi.org/10.1016/0378-3812(92)87021-E), 85–90.

Viswanath, D. S., Ghosh, T. K., Prasad, D. H. L., Dutt, N. V. K., & Rani, K. Y. (2007). *Viscosity of Liquids*. (Springer, Ed.) (1^a).

Wakeham, W. A., Assael, M. J., Avelino, H. M. N. T., Bair, S., Baled, H. O., Bamgbade, B. A., ... Tsolakidou, C. M. (2017). In Pursuit of a High-Temperature, High-Pressure, High-Viscosity Standard: The Case of Tris(2-ethylhexyl) Trimellitate. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 62(9), 2884–2895. <https://doi.org/10.1021/acs.jced.7b00170>

Capítulo 5 – Conclusões

O objetivo principal desta dissertação foi a realização de medidas experimentais de propriedades termofísicas como as viscosidades e as densidades, e a sua correlação com a precisão adequada à aplicação prática. Os estudos realizados incluíram uma vasta gama de temperaturas e pressões com o objetivo de se abranger as temperaturas e pressões utilizadas a nível industrial. A viscosidade e a densidade dos fluidos são propriedades muito relevantes no dimensionamento de equipamentos devido à sua importância a nível industrial, estas propriedades dos fluidos devem ser disponibilizadas para consulta, preferencialmente sobre a forma de correlações.

No decorrer do trabalho experimental foram realizadas medidas de viscosidade do dietilenoglicol, do trietilenoglicol, do tetraetilenoglicol, do PEG 200, do PEG 400 e do PEG 600 à pressão atmosférica utilizando-se um viscosímetro capilar e medidas de viscosidade do trietilenoglicol e do tetraetilenoglicol a pressões moderadamente altas utilizando-se um viscosímetro de fio vibrante. A densidade do etilenoglicol do dietilenoglicol, do trietilenoglicol, do tetraetilenoglicol, do PEG 200, PEG 400 e do PEG 600 à pressão atmosférica, e a pressões superiores à pressão atmosférica, também foi determinada, tendo-se utilizado para medir a densidade à pressão atmosférica um densímetro de tubo em U, DMA 5000 de Anton Paar e para medir as densidades a pressões superiores à pressão atmosférica um densímetro de tubo em U, DMA HP de Anton Paar.

Além das medidas de densidade e viscosidade, o estudo foi complementado através da caracterização dos polietilenoglicóis; realização da determinação da massa molar destes, tensão superficial e estudo Newtoniano.

A investigação tem vindo cada vez mais a investir na determinação das propriedades termofísicas de fluidos como os polímeros, existindo ainda uma escassez de dados de polímeros de baixa massa molar. Esta dissertação pretende colmatar a falta de dados de propriedade termofísicas de fluidos, nomeadamente dos glicóis e polietilenoglicóis.

A presente dissertação é constituída por três partes: a caracterização dos polietilenoglicóis; a determinação das densidades dos glicóis e polietilenoglicóis e medidas de viscosidade dos mesmos.

No primeiro tópico realizou-se a caracterização dos polietilenoglicóis, efetuando-se a determinação da massa molar dos mesmos, característica importante sendo estas massas molares dispersas, utilizando-se para tal a cromatografia de permeação em gel, espetrometria de massa e o método da viscosidade intrínseca. Os valores da massa

molar ponderal média e de massa molar numérica média obtida pelos vários métodos para o PEG 200, PEG 400 e PEG 600 encontram-se bastante concordantes entre si.

A tensão superficial foi determinada pelo método da gota suspensa, efetuando-se medidas a cinco temperaturas distintas entre 303 K e 340 K, para o PEG 200 os valores de tensão superficial variam entre 37.09 mJ.m^{-2} e 35.20 mJ.m^{-2} , para o PEG 400 variam entre 42.04 mJ.m^{-2} e 38.04 mJ.m^{-2} e para o PEG 600 entre 42.70 mJ.m^{-2} e 39.04 mJ.m^{-2} , concluiu-se que a tensão superficial tal como seria de esperar diminui com o aumento da temperatura, determinou-se ainda a correlação da tensão superficial dos três PEGs em estudo.

O estudo Newtoniano dos três fluidos foi realizado com o viscosímetro de Brookfield a duas temperaturas distintas 303 K e 323 K, sendo essa opção tomada para se verificar se para diferentes temperaturas estes fluidos se comportam de igual modo (se têm comportamento Newtoniano) e realizou-se o estudo Newtoniano do PEG 600 recorrendo-se a um reómetro à temperatura de 303 K. Os declives das retas que representam a tensão de cisalhamento em função da taxa de cisalhamento (que corresponde à viscosidade) a 303 e 323 K do PEG 200 são respetivamente 39.64 mPa.s e 16.99 mPa.s, do PEG 400 são respetivamente 71.45 mPa.s e 28.63 mPa.s e do PEG 600 são respetivamente 106.28 mPa.s e 44.79 mPa.s. Na análise realizada ao PEG 600 utilizando-se o reómetro verifica-se que o declive das retas que representa a tensão de cisalhamento em função da taxa de cisalhamento a 303 K é de 106.13 mPa.s, encontra-se concordante com os valores de viscosidade obtidos em função da taxa de cisalhamento. Concluiu-se através do estudo realizados que o PEG 200, PEG 400 e PEG 600 têm comportamento Newtoniano.

Na segunda parte, determinou-se as densidades dos fluidos estudados à pressão atmosférica usando-se um densímetro DMA 5000 de Anton Paar e a pressões moderadamente altas usando-se um densímetro DMA HP de Antoon Paar. Os dados obtidos foram correlacionados com a equação de Tait. As medidas realizadas à pressão atmosférica foram realizadas a numa gama de temperaturas entre 293 K e 323 K exceto para o PEG 400 que foram realizadas entre 303 K e 323 K e para o PEG 600 que foram realizadas entre 303 K e 343 K.

Verificou-se que os valores das densidades de etilenoglicol e do dietilenoglicol para as mesmas temperaturas à pressão atmosférica encontram-se distantes entre si e por sua vez distantes dos valores da densidade do trietilenoglicol e do tetraetilenoglicol. As densidades destes últimos encontram-se muito próximas entre si e o mesmo se verifica

nos valores das densidades do polietilenoglicóis estudados, podendo-se concluir que quanto maiores são as moléculas estudadas menor é o efeito dos grupos terminais hidróxidos sentido, passando a ser os grupos etileno que exercem uma maior influencia nos valores da densidade.

As medidas de densidade dos glicóis para pressões acima da atmosférica, foram realizadas na gama de temperaturas entre 283 K e 363 K e pressões entre 0.1 MPa e 70.0 MPa. Para o PEG 200 que foram realizadas de 283 K a 353 K, para o PEG 400 foram realizadas entre 288 K e 353 K e desde a pressão atmosférica até 70 MPa. Para o PEG 600 as medidas foram realizadas entre 303 e 353 K desde a pressão atmosférica até 70 MPa, sendo que para a temperatura de 303 K a pressão variou entre 0.1 MPa e 20.0 MPa e para a temperatura de 313 K a pressão variou entre 0.1 MPa e 40.0 MPa.

Os valores das densidades determinados com o densímetro DMA HP de Antoon Paar devem ser corrigidos, deste modo, realizou-se a correção das densidades dos glicóis em estudo, a densidade do etilenoglicol e do dietilenoglicol foi corrigida tendo em conta valores de viscosidades a pressões acima da atmosférica que se encontram na literatura. Os valores da densidade do trietilenoglicol e do tetraetilenoglicol foram corrigidos através dos valores de viscosidade determinados experimentalmente para a mesma gama de pressões e temperaturas utilizando-se para tal as viscosidades correlacionadas pela equação de Vogel-Fulcher-Tammann, a percentagem de correção das densidades do etilenoglicol é de $\pm 0.05\%$, do dietilenoglicol é de $\pm 0.06\%$, e do trietilenoglicol e do tetraetilenoglicol é de $\pm 0.07\%$. Os valores da densidade dos polietilenoglicóis não foram corrigidas porque não foram encontrados dados de viscosidade na literatura para os PEGs a pressões superiores à atmosférica e as medidas de viscosidade destes fluidos a pressões altas não foram realizadas na presente dissertação, não sendo possível deste modo a correção das densidades obtidas. As densidades presentes na literatura foram comparadas com as densidades corrigidas dos glicóis e as densidades obtidas experimentalmente dos polietilenoglicóis. Concluiu-se com esta comparação que os valores obtidos por Sagdeev et al., são os que apresentam maiores desvios, no entanto, estes valores não foram obtidos pelo método do tubo vibrante como os restantes valores da literatura e os valores obtidos experimentalmente. Os dados da densidade dos polietilenoglicóis foram comparados com dados existentes na literatura à pressão atmosférica uma vez que só para o PEG 400 é que existem valores de densidade a pressões altas, neste caso efetuou-se a comparação também com os valores de densidade para pressões mais altas. Os desvios dos valores obtidos na literatura relativamente aos valores experimentais são maiores para os valores obtidos por Trivedi et al., verifica-se, no entanto, que os desvios

são superiores para as temperaturas mais elevadas (333 K a 363 K). Crespo et al. realizou a determinação da densidade do etilenoglicol, do dietilenoglicol, do trietilenoglicol, do tetraetilenoglicol e do PEG 400 utilizando também um densímetro de tudo vibrante, comparando-se os resultados obtidos no presente trabalho experimental com os valores obtidos por Crespo et al. que utiliza o mesmo método verifica-se que os desvios dos valores obtidos por este autor comparativamente aos valores experimentais de $\pm 0.14\%$ para o etilenoglicol, de $\pm 0.21\%$ para o dietilenoglicol, de $\pm 0.19\%$ para o trietilenoglicol, de $\pm 0.18\%$ para o tetraetilenoglicol e de $\pm 0.35\%$ para o PEG 400. Pela análise dos desvios obtidos verifica-se que não existe uma grande discrepância entre os valores obtidos experimentalmente no presente trabalho e os valores presentes na literatura publicados por Crespo et al..

Na terceira parte foram determinadas as viscosidades dos glicóis e dos polietilenoglicóis à pressão atmosférica utilizando-se um viscosímetro capilar a temperaturas entre 293 K e os 343 K exceto para o PEG 600 que foram realizadas entre 303 K e 343 K. As viscosidades do trietilenoglicol e do tetraetilenoglicol foram também determinadas a pressões moderadamente altas utilizando-se o método do fio vibrante, foram realizadas numa gama de temperaturas entre 293 K e os 363 K e para pressões entre os 0.1 MPa e os 70.0 MPa.

As viscosidades determinadas à pressão atmosférica apresentavam o comportamento esperado, diminuíram com o aumento da temperatura e a viscosidade é menor para os fluidos com menor massa molar.

Os valores das viscosidades acima da pressão atmosférica foram correlacionados pela equação de Vogel-Fulcher-Tammann modificada e a equação universal de Assael, os desvios obtidos encontram-se praticamente todos dentro da incerteza do método experimental. Compararam-se os dados da literatura com os determinados nesta dissertação da viscosidade do trietilenoglicol calculadas através da aplicação da correlação determinada através da aplicação da equação Vogel-Fulcher-Tammann modificada e a equação universal de Assael, para os dados experimentais do viscosímetro capilar e dos dados presentes na literatura, o mesmo se efetuou para o tetraetilenoglicol comparando-se apenas com os dados experimentais obtidos pelo viscosímetro capilar, uma vez que não foram encontrados dados da viscosidade a pressões acima da atmosférica do tetraetilenoglicol publicados. Conclui-se que os desvios obtidos através destas comparações são maiores quando aplicada a equação universal de Assael.

Os dados de viscosidade à pressão atmosférica dos glicóis foram correlacionados em função da massa molar, com esta correlação foram previstas as viscosidades do PEG 200, PEG 400 e do PEG 600. Estes valores foram comparados com os dados experimentais. Concluiu-se que os desvios entre os valores de viscosidade obtido pela correlação para o PEG 200 e os valores de viscosidade obtidos pelo viscosímetro capilar são muito pequenos, os desvios das viscosidades do PEG 400 são (cerca de duas vezes) superiores aos verificados para o PEG 200, e aumentam com o aumento da temperatura, para o PEG 600 os desvios são ainda maiores, a massa molar do PEG 600 já se encontra muito longe da gama de massa molar usada na correlação, que foi de 106.12 g.mol⁻¹ a 194.23 g.mol⁻¹.

Com este trabalho experimental contribui-se com dados novos de viscosidade do trietilenoglicol e do tetraetilenoglicol para pressões acima da pressão atmosférica, dados de tensão superficial do PEG 200, PEG 400 e do PEG 600 e com o estudo do comportamento Newtoniano do PEG 200, PEG 400 e do PEG 600 para a literatura. Contribui-se ainda com uma correlação para a previsão dos valores das viscosidades dos polietilenoglicóis de baixa massa molar à pressão atmosférica.

Trabalho Futuro:

Partindo-se do presente trabalho pode-se continuar a desenvolver e a tirar partido de algumas das medidas já realizadas no presente trabalho para a determinação da viscosidade de polietilenoglicóis no estado líquido. Um dos objetivos deste trabalho determinação de um esquema para prever a viscosidade dos polietilenoglicóis (PEG 200, PEG 400 e PEG 600) a partir da sua massa molar. Para isso é necessário completar o programa de medidas, essencialmente, viscosidades do dietilenoglicol, PEG 200, PEG 400 e PEG 600.

Apêndice

Ao longo desta dissertação foram realizados cálculos de parâmetros estatísticos como o desvio médio quadrático (RMSD), o desvio absoluto médio (AAD) e o enviesamento (*bias*), as equações que são aplicadas para a determinação destes parâmetros são a equação (A.1), (A.2) e (A.3), respetivamente.

$$RMSD = \left[\frac{1}{N} \sum_i^N \left(\frac{X_{exp,i}}{X_{calc,i}} - 1 \right)^2 \right]^{1/2} \quad (A.1)$$

Onde, *RMSD* corresponde ao desvio médio quadrático, *N* ao número de ensaios realizados, $X_{exp,i}$ à propriedade em estudo obtida experimentalmente e $X_{calc,i}$ à propriedade em estudo calculada (Diogo et al.).

$$AAD = \left[\frac{1}{N} \sum_i^N \left(\left| \frac{X_{exp,i}}{X_{calc,i}} - 1 \right| \right) \right] \quad (A.2)$$

Onde, *AAD* corresponde ao desvio absoluto médio, *N* ao número de ensaios realizados, $X_{exp,i}$ à propriedade em estudo obtida experimentalmente e $X_{calc,i}$ à propriedade em estudo calculada (Diogo et al.).

$$bias = \left[\frac{1}{N} \sum_i^N \left(\frac{X_{exp,i}}{X_{calc,i}} - 1 \right) \right] \quad (A.3)$$

Onde, *bias* corresponde ao erro padrão residual, *N* ao número de ensaios realizados, $X_{exp,i}$ à propriedade em estudo obtida experimentalmente e $X_{calc,i}$ à propriedade em estudo calculada (Diogo et al.).

Determinou-se também o valor dos desvios entre os valores obtidos experimentalmente e os valores calculados das propriedades em estudo e os desvios entre os valores da literatura e as correlações obtidas, aplicando-se a equação (A.4).

$$Desvio\ de\ X = \frac{X - X_{calc}}{X_{calc}} \times 100 \quad (A.4)$$

Onde, desvio de *X*, é o desvio da propriedade em estudo, *X* é o valor da propriedade em estudo determinado e X_{calc} é o valor calculado da propriedade em estudo.

Anexo

Procedimento de utilização do Karl Fisher:

Para a realização destas medidas procede-se do seguinte modo: começa-se por encher a seringa que é utilizada nas medidas com azoto, para se garantir que não existe ar no interior desta (pois este pode influenciar as medidas realizadas), introduz-se de seguida 5 mL do fluido na seringa e determina-se o seu peso, recorrendo-se a uma balança analítica (Mettler Toledo, Newclassic MS), utiliza-se cerca de 0.5 mL do fluido em estudo para se realizar uma titulação no Karl Fisher (831 KF coulometer, Ω Metrchrn), e pesa-se novamente a seringa, para se determinar o peso de fluido titulado e deste modo se determinar a quantidade de água presente no mesmo. Repete-se este procedimento até se obter o valor obtido da quantidade de água presente no fluido ser concordante em três medidas realizadas.

Método da viscosidade intrínseca

Tabela 1 – Massa de soluto/g, massa de solvente/g e quantidade de água, H₂O/(mg.kg⁻¹) das soluções da diluição infinita.

Fluido	Massa Soluto/g	Massa Solvente/g	H ₂ O/(mg.kg ⁻¹)
Tetraetilenoglicol + Etanol	0.92937	30.53288	514.3
Hexaetilenoglicol + Etanol	0.93376	29.38494	500.1
PEG200 + Etanol	0.94651	29.13233	844.8
PEG 400 + Etanol	0.92551	29.08290	811.9
PEG 600 + Etanol	0.91171	29.12880	409.8

Viscosidade à pressão atmosférica

Tabela 2 - Temperatura T/K, tempo de escoamento do dietilenoglicol ao longo do capilar t/s para os vários ensaios realizados.

Ensaio	T/K	Tempo/s	Ensaio	T/K	Tempo/s
1	293.28	331.53	1	313.21	138.94
2	293.28	331.22	2	313.21	138.96
3	293.28	331.63	3	313.21	138.95
4	293.28	331.68	4	313.21	138.95
5	293.28	331.69	5	313.21	138.94
1	303.29	207.56	1	323.23	97.49

Caracterização de poli (etileno glicóis) - PEGs

2	303.30	207.50	2	323.24	97.47
3	303.29	207.57	3	323.23	97.49
4	303.29	207.53	4	323.23	97.49
5	303.29	207.56	5	323.23	97.47

Tabela 3 - Temperatura T/K, tempo de escoamento do trietilenoglicol ao longo do capilar t/s para os vários ensaios realizados.

Ensaio	T/K	Tempo/s	Ensaio	T/K	Tempo/s
1	293.29	441.09	1	313.23	178.45
2	293.28	441.08	2	313.28	178.42
3	293.28	441.11	3	313.23	178.45
4	293.29	440.92	4	313.23	178.42
5	293.29	440.80	5	313.23	178.45
1	303.31	270.83	1	323.24	123.62
2	303.30	270.77	2	323.24	123.62
3	303.30	270.83	3	323.24	123.64
4	303.30	270.78	4	323.25	123.62
5	303.30	270.79	5	323.25	123.60

Tabela 4 - Temperatura T/K, tempo de escoamento do Tetraetilenoglicol ao longo do capilar t/s para os vários ensaios realizados.

Ensaio	T/K	Tempo/s	Ensaio	T/K	Tempo/s
1	293.37	526.61	1	313.21	209.52
2	293.37	526.61	2	313.20	209.49
3	293.37	526.57	3	313.20	209.51
4	293.37	526.58	4	313.20	209.49
5	293.37	526.58	5	313.21	209.52
1	303.30	320.62	1	323.22	144.30
2	303.30	320.65	2	323.22	144.30
3	303.30	320.66	3	323.22	144.30
4	303.30	320.66	4	323.21	144.30
5	303.30	320.62	5	323.22	144.28

Tabela 5 - Temperatura T/K, tempo de escoamento do PEG 200 ao longo do capilar t/s para os vários ensaios realizados.

Ensaio	T/K	Tempo/s	Ensaio	T/K	Tempo/s
1	293.27	595.35	1	313.22	233.88
2	293.29	594.64	2	313.21	233.82
3	293.29	594.45	3	313.21	233.88
4	293.29	594.82	4	313.21	233.79
5	293.29	594.75	5	313.21	233.88
1	303.29	359.39	1	323.22	160.60
2	303.29	359.40	2	323.22	160.44
3	303.29	359.38	3	323.22	160.46
4	303.29	359.47	4	323.22	160.58
5	303.28	359.45	5	323.22	160.50

Tabela 6 - Temperatura T/K, tempo de escoamento do PEG 400 ao longo do capilar t/s para os vários ensaios realizados.

Ensaio	T/K	Tempo/s	Ensaio	T/K	Tempo/s
1	293.36	334.36	1	313.22	404.61
2	293.36	334.10	2	313.22	404.48
3	293.36	335.17	3	313.22	404.53
4	293.37	335.00	4	313.21	404.72
5	293.37	334.29	5	313.22	404.83
1	303.20	633.87	1	323.23	274.86
2	303.20	633.62	2	323.23	274.87
3	303.20	633.80	3	323.26	274.79
4	303.20	633.74	4	323.26	274.41
5	303.20	633.57	5	323.27	274.55

Caracterização de poli (etileno glicóis) - PEGs

Tabela 7 - Temperatura T/K, tempo de escoamento do PEG 600 ao longo do capilar t/s para os vários ensaios realizados.

Ensaio	T/K	Tempo/s
1	300.16	320.54
2	300.20	319.90
3	300.24	319.81
4	300.28	319.35
5	300.35	318.11
1	312.97	597.82
2	312.97	597.81
3	312.97	597.83
4	312.97	597.84
5	312.97	597.87
1	323.03	402.80
2	323.02	402.82
3	323.05	402.69
4	323.04	402.59
5	323.05	402.52

O artigo que se encontra de seguida foi escrito com base nos dados experimentais da presente dissertação.



Viscosity of liquid diethylene, triethylene and tetraethylene glycols at moderately high pressures using a vibrating wire instrument

Marta F.V. Pereira^a, Helena M.N.T. Avelino^{a, b, *}, Fernando J.P. Caetano^{a, c}, João M.N.A. Fareleira^{a, *}

^a Centro de Química Estrutural, Instituto Superior Técnico, Universidade de Lisboa, Av. Rovisco Pais, 1, 1049-001, Lisboa, Portugal

^b Área Departamental de Engenharia Química, Instituto Superior de Engenharia de Lisboa, Instituto Politécnico de Lisboa, R. Conselheiro Emídio Navarro, 1, 1959-007, Lisboa, Portugal

^c Departamento de Ciências e Tecnologia, Universidade Aberta, Rua da Escola Politécnica, 141-147, 1269-001, Lisboa, Portugal

ARTICLE INFO

Article history:

Received 27 July 2018
Received in revised form
24 September 2018
Accepted 26 September 2018
Available online xxx

Keywords:

Ethylene glycol
PEG
Viscosity
Vibrating wire
High pressure

ABSTRACT

New viscosity measurements of compressed liquid diethylene glycol (DiEG), triethylene glycol (TriEG) and tetraethylene glycol (TeEG) have been performed using a vibrating wire instrument operated in the forced oscillation mode. The measurements have been carried out in a range of pressures up to 70 MPa and temperatures from (293–363) K, covering a total range of viscosities from $(3.46–1.15 \times 10^2)$ mPa·s. Complementary experimental density data were obtained for the same glycols using an Anton Paar vibrating U-tube densimeter. These measurements have been performed in a range of temperatures from about (283–363) K and at pressures up to about 70 MPa.

The viscosity results were correlated with density, using a modified hard-spheres scheme. The experimental density data were correlated, as a function of temperature and pressure, with a modified Tait-type equation.

The expanded uncertainty of the present viscosity results at a 95% confidence level is estimated to be less than $\pm 2.0\%$ for viscosities up to 68 mPa·s and less than $\pm 2.6\%$ for higher viscosities. The densities have an expanded uncertainty of $\pm 0.2\%$ at a 95% confidence level.

© 2018 Published by Elsevier B.V.

1. Introduction

The main goal of the present paper is the realisation of experimental measurements of thermophysical properties of a homologous series of ethylene glycols $[H(OCH_2CH_2)_nOH]$, and the development of correlation methods, with an accuracy adequate for the applications.

Ethylene glycols and poly (ethylene) glycols (PEG) are widely used in many industrial applications as green solvents and as components of important sustainable processes as they are considered environmentally acceptable compounds [1,2]. The study of this series of compounds is important in many respects, not only because it is part of a study of PEGs, which have innumerable practical applications, but also because this study may be useful to monitor the degree of polymerization in the production of PEGs, themselves. In summary, the present article is part of a

programme aimed at studying the viscosity of ethylene glycols, PEGs and their mixtures. According to their environmental characteristics and toxicological studies, PEGs are nontoxic and biodegradable polymers [3]. PEGs have also been used as model liquids for studying the viscosity reduction of viscous fluids by addition of supercritical CO₂, which is a subject of major importance for many industrial processes [4,5]. Adding to that important current industrial usage there have recently been some suggestions to their potential use in some novel applications. Namely, these compounds have been suggested as promising Phase Change Materials (PCM) for heat storage applications [6,7]. In particular, some of those substances are potentially suitable for cold thermal energy storage (CTES) systems, as some of them have melting temperatures near room temperature, which may be suited to improve building thermal comfort, without incurring in high costs [8].

* Corresponding author. Centro de Química Estrutural, Instituto Superior Técnico, Universidade de Lisboa, Av. Rovisco Pais, 1, 1049-001, Lisboa, Portugal.
E-mail addresses: htavelino@deq.ist.utl.pt (H.M.N.T. Avelino), jfareleira@tecnico.ulisboa.pt (J.M.N.A. Fareleira).

To this multiplicity of sustainable applications for PEGs, it is noteworthy that ethylene glycols are themselves important fluids for many industrial applications. In the course of our programme, the first part involving several ethylene glycols is an interesting goal in itself.

2. Materials and methods

2.1. Materials

Table 1 shows the characterization of the samples of all glycols used in the density and viscosity measurements, namely, diethylene glycol (DiEG), triethylene glycol (TriEG) and tetraethylene glycol (TeEG). All the samples were dried with molecular sieves from Sigma Aldrich with 0.4 nm porosity before introduction in the viscosity and density measurement cells. The water content was monitored, before the measurements, using a Karl–Fischer 831 KF Coulometer from Metrohm.

2.2. Vibrating U-tube density measurements

The density measurements of compressed liquid DiEG, TriEG and TeEG have been performed with an Anton Paar DMA HP vibrating U-tube densimeter, using a DMA 5000 Anton Paar densimeter as the reading unit. The measurements were carried out, according to the procedure described by Brito e Abreu et al. [9]. The calibration of the instrument has been performed by Brito e Abreu et al. [9].

2.2.1. Viscosity effect on the U-tube density measurements

Although some Anton Paar instruments for the measurement of density are equipped with a built-in system to correct for the effect of the viscosity of the samples on the density read by the instrument, that is not the case for the high pressure densimeter (model DMA HP) used in the present work. The effect is dependent on the specific equipment used, particularly on the vibrating U-tube. As a consequence, it became necessary to account for this effect for the densimeter used in our group to measure the density of several highly viscous ionic liquids [10,11] and of some substances that were candidates to be adopted as high viscosity reference fluids at high pressures [12,13]. This problem has been tackled by Diogo et al. [12] who produced a correction equation for the viscosity effect on the results delivered by the densimeter used in the present work. Those authors have studied the uncertainty of the correction itself, setting up a lower limit to the viscosity, below which the correction would be deprived of valuable statistical significance. That limit was then found to be 10 mPa s [12].

The present density data are corrected for the viscosity effect on the measurements subject to the above mentioned restriction. Furthermore, the correction is only significant if it is higher than the repeatability of the measurement results.

Table 1
Characterization of the samples used in this work.

Fluid	Source of the Sample	Water content ^a (mg·kg ⁻¹)	Water content ^b (mg·kg ⁻¹)	Purity (Mass Fraction) ^c
diethylene glycol (DiEG)	Sigma Aldrich	279.9	–	0.99
diethylene glycol (DiEG)	Merck KGaA	–	150.6	0.99
triethylene glycol (TriEG)	Alfa Aesar	322.6	337.3	0.99
tetraethylene glycol (TeEG)	Alfa Aesar	318.2	314.4	0.99

^a Water content of the samples before the density measurements.

^b Water content of the samples before the viscosity measurements.

^c Mass fraction purity reported by the supplier.

2.3. Vibrating wire viscosity measurements

The vibrating wire method used for the viscosity measurements, including, namely, the working equations and the corresponding tests to their quality, has been described by Diogo et al. [10,11]. The experimental technique, including the vibrating wire sensor, the electronic instrumentation and the ancillary high pressure and temperature control instruments, has been described in another publication by Diogo et al. [13]. The experimental setup has subsequently been used to measure the viscosity of compressed di-alkyl adipates [14,15], n-tetradecane [16,17] and to perform complementary viscosity measurements of tris(2-ethylhexyl) trimellitate (TOTM) [13,18] thus contributing to the proposal of this liquid to be a high pressure and high temperature, high viscosity reference fluid [19]. For this reason, only a brief general description of the experimental method will be given here.

The viscosity measurement method used in the present work is based on a sensor composed of an axially tensioned tungsten wire immersed in a permanent magnetic field. An electrical AC current is passed along the wire and the vibrations created by the interaction with the magnetic field give rise to an electromotive force (emf). The technique is nowadays widely described in the literature. The present measurements were performed using the forced or steady-state operation mode, whereby the frequency response of the sensor is analyzed in order to obtain the viscosity of the sample where the sensor is immersed. The experimental setup, including a description of the vibrating wire sensor, the pressure vessel, the high pressure line and the ancillary equipment, has been described by Diogo et al. [13]. The vibrating wire viscosity measurement method used in the present work is described in previous articles by Diogo et al. [10,11]. In this method the complex voltage drop at the vibrating wire ends is modeled by a lumped circuit which is aimed to accommodate the distorting perturbations of the sensor's response that may affect the calculation of the viscosity of the sample surrounding the sensor. The hydrodynamics underlying this calculation has been described by Retsina et al. [20,21].

3. Experimental results and discussion

3.1. Density

3.1.1. Experimental results

The density of compressed liquid DiEG, TriEG and TeEG were performed at pressures up to 70 MPa and along nine isotherms in a temperature range from (283–363) K. The results for viscosity and for density are coupled because density is required to compute the viscosity from the vibrating wire viscosity raw data, and, simultaneously, the viscosity is required to correct the oscillating U-tube density raw data. However, this is easily solved by a quick iteration procedure as described elsewhere [12,13]. The density results were therefore corrected for the effect of

Table 2
Fitting parameters of eqs. (3)–(5) for the density data, ρ , obtained with an Anton Paar DMA HP densimeter, shown in Tables S1–S3.

	DiEG	TriEG	TeEG
$b_0/(\text{kg}\cdot\text{m}^{-3})$	1293.081	1343.465	1360.872
$b_1/(\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{K}^{-1})$	-0.49919	-0.72630	-0.82801
$b_2/(\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{K}^{-2})$	-3.58591×10^{-4}	-8.84165×10^{-5}	4.50821×10^{-5}
d_0/MPa	-1715.683	1149.49	-251.013
$d_1/(\text{MPa}\cdot\text{K}^{-1})$	19.26534	2.524403	5.991692
$d_2/(\text{MPa}\cdot\text{K}^{-2})$	-6.23088×10^{-2}	-1.12984×10^{-2}	-2.23541×10^{-2}
$d_3/(\text{MPa}\cdot\text{K}^{-3})$	6.44211×10^{-5}	1.25503×10^{-5}	2.42636×10^{-5}
C	0.080466	0.079224	0.079452
$\sigma/\%$	0.006	0.003	0.003
$\text{bias}/\%$	0.000	0.000	0.000

viscosity using the correlation of the present results (see §3.2.2) according to the procedure described by Diogo et al. [12]. It is noteworthy that the viscosity values at 283.15 K have been obtained by extrapolation. However, the effect of the resulting uncertainty was deemed to be insignificant in regard of the calculation of the correction. The repeatability of the present density measurements is better than 0.1 kg m^{-3} . The estimated overall maximum uncertainty of the density measurements is $\pm 0.2\%$. This estimate is based on previous sensitivity studies [9], taking into account the particular characteristics of the present experiments. The density results are shown in the Supporting Material in Tables S1–S3, both with (ρ) and without (ρ_{HTP}) correction for the viscosity effect on the U-tube density readings.

3.1.2. Correlation of the density with temperature and pressure

The density results shown in Tables S1–S3 for each of the ethylene glycols studied were correlated as a function of temperature and pressure. The statistical parameters, used to characterize the quality of the fittings, both of density and of viscosity, are the relative root mean square deviation, σ , and the bias, defined as

$$\sigma = \left[\frac{1}{N} \sum_i \left(\frac{X_{\text{exp},i}}{X_{\text{calc},i}} - 1 \right)^2 \right]^{1/2} \quad (1)$$

$$\text{bias} = \frac{1}{N} \sum_i \left(\frac{X_{\text{exp},i}}{X_{\text{calc},i}} - 1 \right) \quad (2)$$

where N is the total number of experimental data points, the subscripts (exp, i and calc, i) stand for the i th experimental and calculated data points, respectively, and X stands either for density or viscosity.

The corrected density data, ρ , for DiEG, TriEG and TeEG, were correlated using the modified Tait equation [22].

$$\rho = \rho_0 \left\{ 1 - C \ln \left[\frac{D+p}{D+p_0} \right] \right\}^{-1} \quad (3)$$

where ρ_0 stands for the density at the pressure $p_0 = 0.1 \text{ MPa}$, whose temperature dependence is described by the polynomial

$$\rho_0 = \sum_{i=0}^2 b_i T^i \quad (4)$$

D , C and b_i are empirical fitting parameters. It is assumed that C is temperature independent and the temperature dependence of D is described by the polynomial

$$D = \sum_{i=0}^3 d_i T^i \quad (5)$$

The fitting parameters C , b_i and d_i were obtained by fitting eqs. (3)–(5) to all the density data corrected for the viscosity effect on the U-tube densimeter, ρ , presented in Tables S1–S3. The values of the parameters are shown in Table 2.

The deviations of the density results from the correlation eqs. (3)–(5) with parameters given in Table 2 are shown in Figs. 1–3 for each of the three ethylene glycols studied.

The maximum deviation of the density results from the corresponding data correlation for DiEG reaches about 0.015%, while for both TriEG and TeEG is lower than 0.01%. Therefore, all the deviations are well within the claimed uncertainty of the measurements.

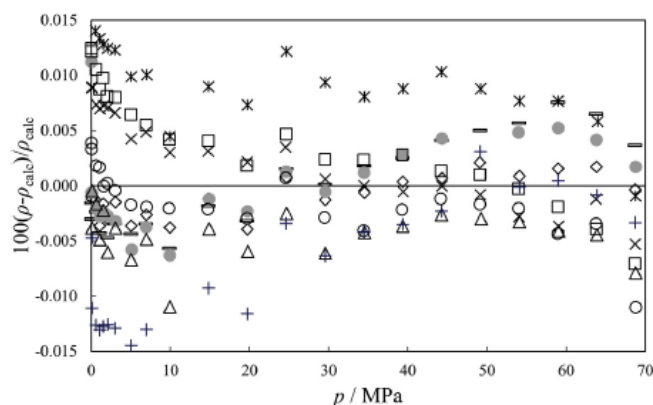


Fig. 1. Deviations of the density, ρ , of DiEG obtained with the Anton Paar DMA HP densimeter, corrected for viscosity effects, as shown in Table S1, from correlation eqs. (3)–(5) with parameters given in Table 2, along 9 isotherms and pressures up to 70 MPa: \times , 283 K; \circ , 293 K; $+$, 303 K; \bullet , 313 K; \triangle , 323 K; \square , 333 K; \ast , 343 K; $+$, 353 K; \circ , 363 K

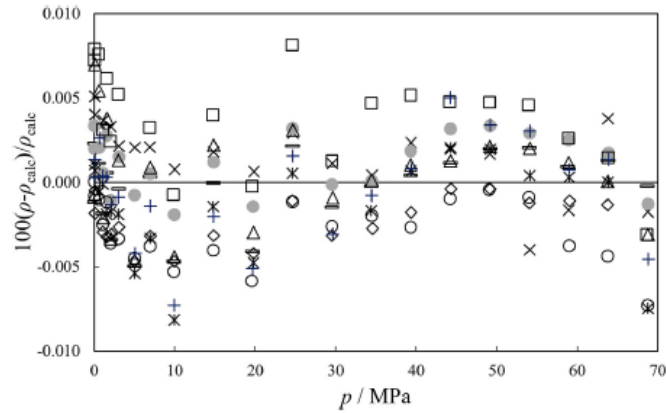


Fig. 2. Deviations of the density, ρ , of TriEG obtained with the Anton Paar DMA HP densimeter, corrected for viscosity effects, as shown in Table S2, from correlation eqs. (3)–(5) with parameters given in Table 2, along 9 isotherms and pressures up to 70 MPa: x, 283 K; o, 293 K; +, 303 K; *, 313 K; Δ, 323 K; □, 333 K; * (343 K); * (353 K); +, 363 K

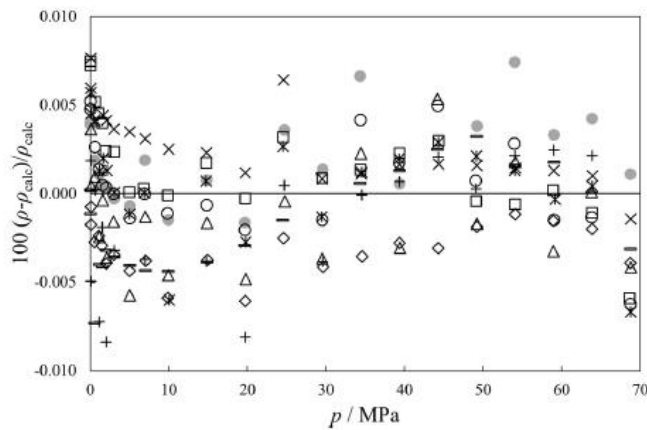


Fig. 3. Deviations of the density, ρ , of TeEG obtained with the Anton Paar DMA HP densimeter, corrected for viscosity effects, as shown in Table S3, from correlation eqs. (3)–(5) with parameters given in Table 2, along 9 isotherms and pressures up to 70 MPa: x, 283 K; o, 293 K; +, 303 K; * (313 K); Δ, 323 K; □, 333 K; * (343 K); * (353 K); +, 363 K

3.2. Viscosity

3.2.1. Experimental results

The viscosity of compressed liquid DiEG, TriEG and TeEG was measured with a vibrating-wire viscometer operated in the forced mode of oscillation, at pressures from (1–70) MPa and temperatures between (293 and 363) K. The viscosity results are shown in the Supporting Material in Tables S4–S6. In these tables, the density data used to compute the vibrating wire viscosity results were obtained using the corresponding Tait-type eqs. (3)–(5) with parameters listed in Table 2 and incorporate the correction for the viscosity effect on the oscillating U-tube density measurements as described in section 2.2.1. The expanded uncertainty of the present viscosity results at a 95% confidence level is estimated to be less than $\pm 2\%$ for viscosities up to 68 mPa s and less than $\pm 2.6\%$ for higher viscosities. These estimates are based on previous sensitivity studies [10,13,14].

Table 3

Reference molar volume, $V_0(T_{ref})$, with $T_{ref} = 313.15$ K for the three ethylene glycols studied.

Fluid	DiEG	TriEG	TeEG
$V_{0,ref} / (\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$	74.39826×10^{-6}	106.2714×10^{-6}	138.1428×10^{-6}

3.2.2. Correlation of the viscosity with the molar volume

All the measurements of the viscosity of the ethylene glycols studied were correlated with the fluid molar volume using a semi-empirical method proposed by Li et al. [23]. This technique is a heuristic development of the application of the kinetic theory of a dense hard-sphere fluid to the van der Waals model of a liquid [23]. This correlation technique uses a reduced viscosity, η^* , which in SI units, can be written as

$$\eta^* = 6.035 \times 10^8 \eta V^{2/3} / (MRT)^{1/2} \quad (6)$$

Table 4
Fitting parameters of eqs. (7) and (8) for the viscosity results, obtained with a vibrating wire viscometer, shown in Tables S4–S6.

Fluid	DiEG	TriEG	TeEG
$l/(\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	-1.407×10^{-7}	-1.698×10^{-7}	-2.066×10^{-7}
$m/(\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-2})$	3.333×10^{-10}	4.463×10^{-10}	7.937×10^{-10}
a_0	-8.290×10^{-2}	-2.759×10^{-1}	-4.322×10^{-2}
a_1	2.734×10^{-1}	8.323×10^{-1}	6.847×10^{-2}
a_2	-3.175×10^{-1}	-9.161×10^{-1}	2.603×10^{-2}
a_3	1.491×10^{-1}	4.290×10^{-1}	-8.795×10^{-2}
a_4	-2.192×10^{-2}	-6.992×10^{-2}	3.651×10^{-2}
$\sigma/\%$	0.38	0.46	0.40
bias/%	0.00	0.00	0.00

where M is the molar mass, R the gas constant, T the temperature, and V the molar volume. The quantity η^* is assumed to depend on V/V_0 , only, where V_0 is a characteristic molar volume, which is slightly dependent on temperature, accounting for the finite gradient of the repulsive part of a potential for real molecules. Therefore, the reduced viscosity defined by eq. (6), obtained from the experimental viscosity, η , can be represented as a function of the molar volume.

Application of the present correlation scheme has recently been described in detail by Avelino et al. [24]. The dimensionless viscosity, η^* , for each glycol obtained in the present work was correlated with the molar volume by an equation of the form:

$$\frac{1}{\eta^*} = \sum_{i=0}^4 a_i \left(\frac{V_m}{V_0}\right)^i \quad (7)$$

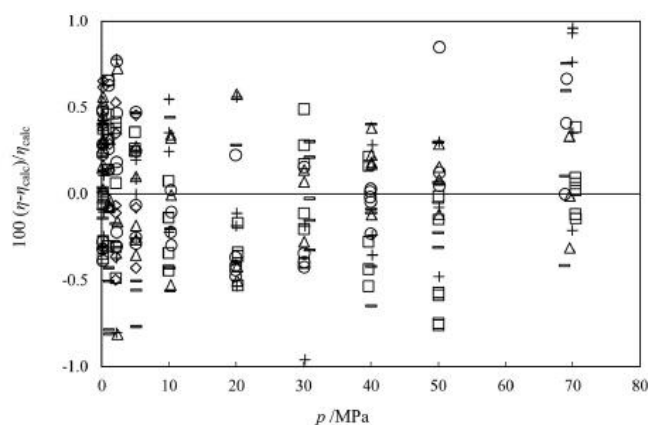


Fig. 4. Deviations of the viscosity, η , of DiEG obtained with the vibrating wire technique, as shown in Table S4, from correlation eqs. (7) and (8) with parameters given in Tables 3 and 4 for several isotherms: \diamond , 293 K; \blacklozenge , 303 K; \triangle , 313 K; \circ , 333 K; \square , 343 K; $+$, 363 K

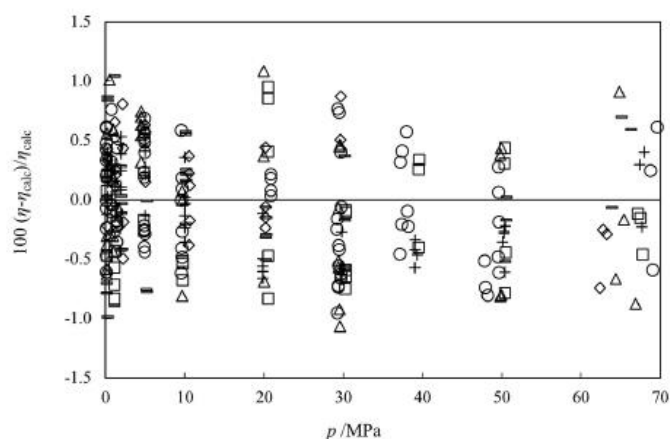


Fig. 5. Deviations of the viscosity, η , of TriEG obtained with the vibrating wire technique, as shown in Table S5, from correlation eqs. (7) and (8) with parameters given in Tables 3 and 4 for several isotherms: \diamond , 293 K; \blacklozenge , 303 K; \triangle , 313 K; \circ , 333 K; \square , 343 K; $+$, 363 K

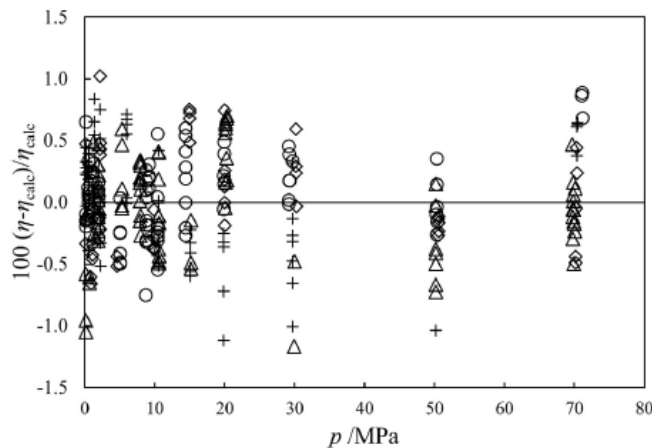


Fig. 6. Deviations of the viscosity, η , of TeEG obtained with the vibrating wire technique, as shown in Table S6, from correlation eqs. (7) and (8) with parameters given in Tables 3 and 4 for several isotherms: \diamond , 293 K; \triangle , 313 K; \circ , 333 K; $+$, 363 K.

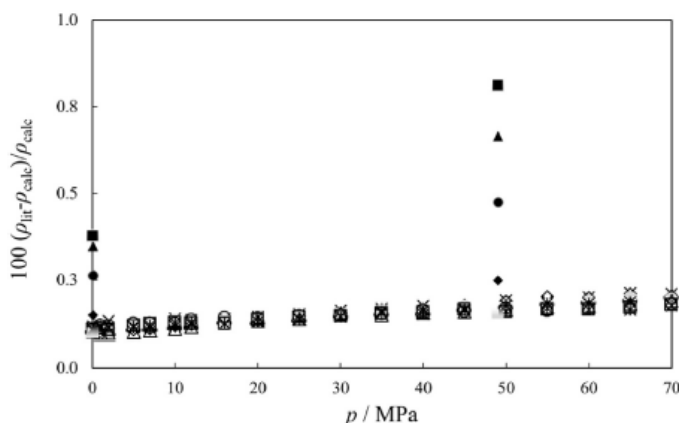


Fig. 7. Deviations of the literature density data, ρ_{lit} , for DiEG from the present correlation eqs. (3)–(5). Crespo et al. [32]: \times , 283 K; \diamond , 293 K; \ast , 303 K; \oplus , 313 K; \triangle , 323 K; \circ , 333 K; \square , 343 K; \ast , 353; $+$, 363 K; Sagdeev et al. [31]: \blacksquare , 293 K; \blacklozenge , 298 K; \bullet , 313 K; \blacktriangle , 335 K; \blacksquare , 350 K.

The V_0 dependence on the temperature has been described by a fitting equation of the form:

$$V_0(T) = V_{0,ref} + l(T - T_{ref}) + m(T - T_{ref})^2 \quad (8)$$

In the present work, a reference value of $V_0(T_{ref})$ has been calculated at 313.15 K for each glycol, assuming it would be equivalent to the volume of close-packing of hard-spheres, calculated from the hard-sphere diameter according to the procedure described in Ref. [24].

As before, the determination of the value of $V_0(T_{ref})$ has required the critical temperatures and volumes. In the present work, the recommended values by Nikitin et al. [25] for the critical temperatures of the three ethylene glycols, have been used. The critical volumes have been estimated by the method by Marrero-Marejón and Pardillo-Fontdevila [26], as described in

Ref. [27]. The critical parameters were then used to estimate the Lennard-Jones potential parameters [28] and the close-packing volume of hard-spheres [29,30] of the three ethylene glycols.

The reference molar volumes, $V_0(T_{ref})$, with $T_{ref}=313.15$ K for the DiEG, TriEG and TeEG are listed in Table 3. The fitting parameters of eqs. (7) and (8) for each of the ethylene glycols studied are shown in Table 4. The deviations of the viscosity results from the correlation eqs. (7) and (8) with parameters given in Tables 3 and 4 are shown in Figs. 4–6 for each of the three ethylene glycols studied.

The quality of the fittings obtained is demonstrated by the statistical parameters shown in Table 4 and by observation of the deviation plots of Figs. 4–6. In fact, the figures evidence that the maximum deviations are clearly less than the claimed uncertainty of the measurements for all the liquids. One important characteristic of the present hard-sphere based correlation scheme is that

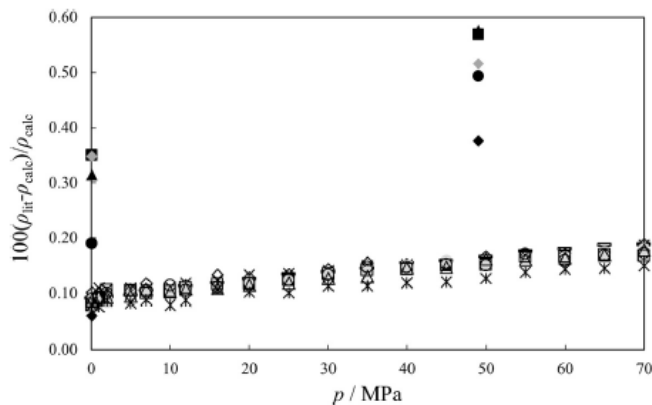


Fig. 8. Deviations of the literature density, ρ_{lit} , for TriEG from the present correlation eqs. (3)–(5). Crespo et al. [32]: x, 283 K; o, 293 K; •, 303 K; ◐, 313 K; △, 323 K; ◊, 333 K; □, 343 K; *, 353; +, 363 K; Sagdeev et al. [31]: ◆, 298 K; ●, 313 K; ▲, 335 K; ■, 350 K; ⊕, 364 K

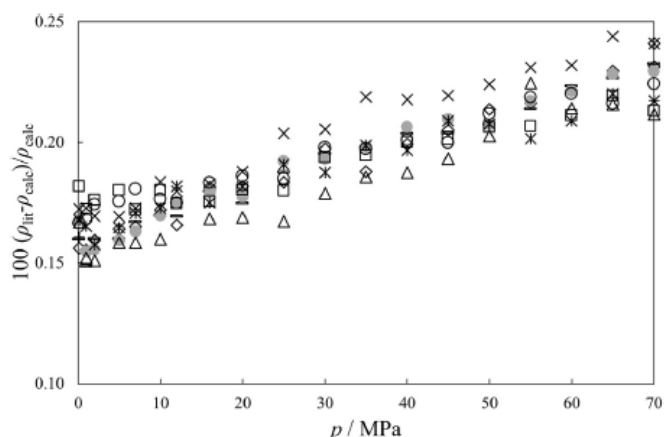


Fig. 9. Deviations of the literature density data, ρ_{lit} , for TeEG obtained by Crespo et al. [32] from the present correlation eqs. (3)–(5): x, 283 K; o, 293 K; •, 303 K; ◐, 313 K; △, 323 K; ◊, 333 K; □, 343 K; *, 353 K; +, 363 K.

the quality of the fitting is not diminished as pressure increases, as it is quite clear from an analysis of the deviation plots of Figs. 4–6. It is also deemed that small extrapolations both in pressure and temperature like those performed to predict the viscosity of the samples at 283.15 K, as was required to correct the density data at that temperature, involve an uncertainty which is insignificant for that aim.

3.3. Comparisons with the literature

The data that could be found in the literature both for density and for viscosity of ethylene glycols studied at pressures higher than 0.1 MPa are very scarce. Namely, only one set could be found of viscosity measurements for DiEG and for TriEG, both including just one pressure within the range of the present measurements. For density two literature data sets could be found.

Two sources of compressed liquid density data for ethylene

glycols have been found in the literature. Sagdeev et al. [31] have used a hydrostatic weighing technique to measure the density of DiEG and TriEG over the temperature range from (293–465) K and at pressures up to 245 MPa with an estimated uncertainty between (0.15–0.30) %. However, their measurements include only two isobars, namely at 0.1 MPa and 50 MPa, within the pressure range of our results.

More recently, Crespo et al. [32] published density measurements for the three glycols studied in the present work, using an Anton Paar DMA-HPM vibrating-tube densimeter, from (283–363) K and pressures up to 95 MPa, with a claimed standard uncertainty of $5 \times 10^{-4} \text{ g cm}^{-3}$.

Both literature data sets are compared with the present results in Figs. 7–9. It is observed that the density data obtained by Crespo et al. [32] compare very well with the results obtained in the present work for all three ethylene glycols. The highest deviations occur for TriEG, varying from (0.04–0.18) %, which are within the

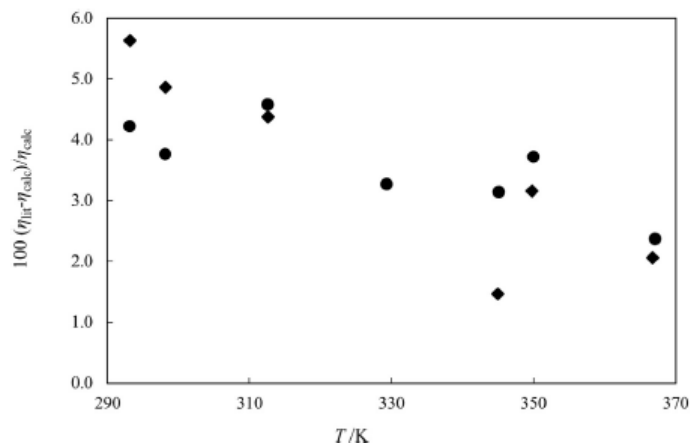


Fig. 10. Deviations of the viscosity, η_{lit} , of DiEG published by Sagdeev et al. [31], from correlation eqs. (7) and (8): \blacklozenge , 0.049 MPa; \bullet , 50.0 MPa.

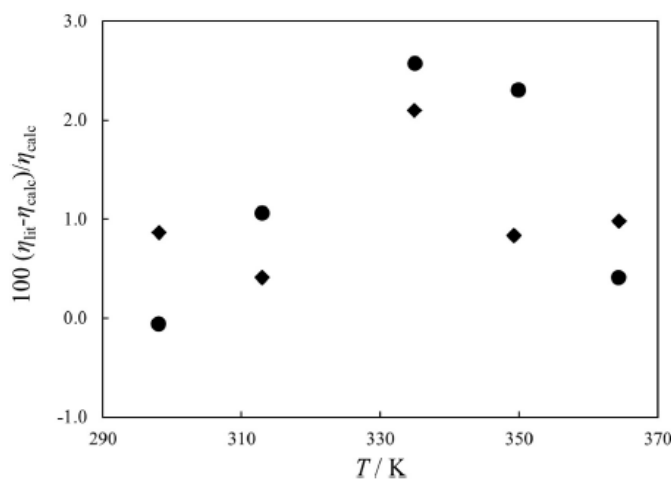


Fig. 11. Deviations of the viscosity, η_{lit} , of TriEG published by Sagdeev et al. [31], from correlation eqs. (7) and (8): \blacklozenge , 0.049 MPa; \bullet , 50.0 MPa.

estimated uncertainty of our data. It is noteworthy, that this good agreement is observed despite the fact that the results published by those authors have not been corrected for viscosity effects of the U-tube density readings.

The data published by Sagdeev et al. [31] for DiEG at 50 MPa agree within 0.1% with the present results at the lowest temperature measured, increasing up to almost 0.9% at the highest temperature. The results obtained by those authors for TriEG at 50 MPa deviate from the measurements of the present work from 0.06% for the lowest temperature measured, increasing with temperature up to a maximum of 0.6%. Therefore, the data obtained by Sagdeev et al. [31] agrees well with the present results at the lowest temperatures, but their deviations to the present results increase with increasing temperature, reaching values that are higher than the mutual estimated uncertainties of both data sets.

Only one set of high pressure viscosity data was found in the

literature for DiEG and TriEG in the temperature range from (293–364) K. In the case of TeEG no viscosity data were found at pressures higher than 0.1 MPa. The viscosity data for DiEG and TriEG were published by Sagdeev et al. [31]. Those measurements were carried out with a falling body viscometer. Only two points are within the pressure range of this work, namely, (0.1 and 50) MPa. The expanded uncertainty of those viscosity measurements was estimated by Sagdeev et al. [31] as (1.5–2.0) % (depending on the temperature and pressure ranges). Figs. 10 and 11 show the deviations of the viscosity measurements made by Sagdeev et al. [31] from the present viscosity results as described by Eqs. (7) and (8) with parameters given in Tables 3 and 4. The deviations of the viscosity of DiEG are in reasonable agreement with the present work for temperatures higher than 330 K. However, for the lowest temperatures the deviations become higher reaching almost 6%. We note that the datum at 329.3 K and 0.098 MPa deviates about 22%, which is possibly a misprint, and it is not

Table 5

Viscosity and Density of DiEG at nominal temperatures and pressures calculated by Eqs. (7) and (8) and Eqs. (3)–(5), respectively.

T/K	p/MPa	ρ /(kg·m ⁻³)	η /(mPa·s)	T/K	p/MPa	ρ /(kg·m ⁻³)	η /(mPa·s)
293	0.1	1116.0	34.85	333	0.1	1087.1	7.344
1	1116.4	35.11		1	1087.6	7.386	
5	1118.2	36.28		5	1089.6	7.571	
10	1120.4	37.78		10	1092.1	7.806	
20	1124.6	40.91		20	1096.9	8.284	
30	1128.7	44.21		30	1101.5	8.775	
40	1132.6	47.70		40	1105.9	9.278	
50	1136.4	51.37		50	1110.2	9.795	
60	1140.0	55.22		60	1114.3	10.33	
70	1143.6	59.27		70	1118.2	10.87	
303	0.1	1108.9	21.68	343	0.1	1079.7	5.546
1	1109.3	21.83		1	1080.2	5.576	
5	1111.1	22.49		5	1082.3	5.711	
10	1113.4	23.34		10	1084.9	5.881	
20	1117.7	25.09		20	1089.9	6.227	
30	1121.9	26.93		30	1094.6	6.579	
40	1125.9	28.86		40	1099.2	6.939	
50	1129.8	30.88		50	1103.6	7.307	
60	1133.5	33.00		60	1107.8	7.683	
70	1137.1	35.21		70	1111.8	8.066	
313	0.1	1101.7	14.39	353	0.1	1072.2	4.309
1	1102.1	14.48		1	1072.7	4.332	
5	1104.0	14.89		5	1074.9	4.434	
10	1106.3	15.40		10	1077.6	4.562	
20	1110.8	16.47		20	1082.7	4.820	
30	1115.1	17.58		30	1087.7	5.083	
40	1119.2	18.73		40	1092.4	5.350	
50	1123.2	19.93		50	1096.9	5.622	
60	1127.1	21.17		60	1101.2	5.898	
70	1130.8	22.46		70	1105.4	6.179	
323	0.1	1094.4	10.07	363	0.1	1064.6	3.431
1	1094.9	10.13		1	1065.1	3.448	
5	1096.8	10.39		5	1067.4	3.527	
10	1099.2	10.73		10	1070.2	3.625	
20	1103.9	11.42		20	1075.5	3.824	
30	1108.3	12.14		30	1080.5	4.025	
40	1112.6	12.88		40	1085.4	4.229	
50	1116.7	13.64		50	1090.0	4.435	
60	1120.7	14.43		60	1094.4	4.644	
70	1124.5	15.24		70	1098.7	4.856	

The uncertainty of the viscosity obtained by interpolation is estimated to be less than $\pm 1\%$ at a 95% confidence level. For the density the uncertainty of the interpolated values is less than $\pm 0.02\%$.

shown in Fig. 10.

The deviations of the viscosity data for TriEG published by Sagdeev et al. [31] shown in Fig. 11 are in good agreement with the present results, as the majority lies below 2% and just two data points deviate slightly more, but clearly less than 3%, which is commensurate with the mutual uncertainty of the measurement sets.

4. Viscosity and density at nominal temperatures and pressures

In the Supplementary Material, a file containing all the experimental viscosity and density data for DiEG, TriEG and TeEG, obtained in the present work is available. For all the three ethylene glycols studied, the density and viscosity have been calculated for some nominal temperatures and pressures, using the correlation Eqs. (3)–(5) and (7) and (8), respectively. These calculated values are shown in Tables 5–7. As a complement, a software tool – an Excel™ file – is available to enable an easy interpolation of the viscosity and density values shown in Tables 5–7. The uncertainty of the viscosity values obtained by interpolation is estimated to be less than $\pm 1\%$ at a 95% confidence

Table 6

Viscosity and Density of TriEG at nominal temperatures and pressures calculated by Eqs. (7) and (8) and Eqs. (3)–(5), respectively.

T/K	p/MPa	ρ /(kg·m ⁻³)	η /(mPa·s)	T/K	p/MPa	ρ /(kg·m ⁻³)	η /(mPa·s)
293	0.1	1123.1	47.63	333	0.1	1091.8	9.364
1	1123.5	48.04		1	1092.3	9.426	
5	1125.2	49.88		5	1094.3	9.703	
10	1127.4	52.26		10	1096.8	10.05	
20	1131.6	57.32		20	1101.7	10.77	
30	1135.6	62.81		30	1106.3	11.52	
40	1139.5	68.79		40	1110.7	12.29	
50	1143.2	75.30		50	1115.0	13.10	
60	1146.8	82.44		60	1119.1	13.92	
70	1150.3	90.27		70	1123.0	14.78	
303	0.1	1115.3	28.96	343	0.1	1083.9	6.975
1	1115.7	29.18		1	1084.4	7.019	
5	1117.5	30.18		5	1086.6	7.219	
10	1119.7	31.47		10	1089.2	7.472	
20	1124.1	34.16		20	1094.2	7.991	
30	1128.2	37.02		30	1099.0	8.525	
40	1132.2	40.05		40	1103.6	9.076	
50	1136.1	43.27		50	1108.0	9.643	
60	1139.8	46.70		60	1112.2	10.23	
70	1143.4	50.35		70	1116.3	10.83	
313	0.1	1107.5	18.92	353	0.1	1076.1	5.355
1	1107.9	19.05		1	1076.6	5.389	
5	1109.8	19.66		5	1078.8	5.539	
10	1112.1	20.44		10	1081.5	5.729	
20	1116.6	22.06		20	1086.8	6.116	
30	1120.9	23.76		30	1091.8	6.513	
40	1125.0	25.54		40	1096.5	6.921	
50	1129.0	27.41		50	1101.1	7.340	
60	1132.9	29.37		60	1105.4	7.769	
70	1136.6	31.43		70	1109.6	8.211	
323	0.1	1099.6	13.03	363	0.1	1068.2	4.222
1	1100.1	13.12		1	1068.7	4.248	
5	1102.1	13.52		5	1071.0	4.364	
10	1104.5	14.03		10	1073.9	4.511	
20	1109.1	15.08		20	1079.3	4.810	
30	1113.6	16.17		30	1084.5	5.115	
40	1117.9	17.31		40	1089.4	5.428	
50	1122.0	18.50		50	1094.1	5.747	
60	1126.0	19.73		60	1098.6	6.074	
70	1129.8	21.02		70	1103.0	6.408	

The uncertainty of the viscosity obtained by interpolation is estimated to be less than $\pm 1\%$ at a 95% confidence level. For the density the uncertainty of the interpolated values is less than $\pm 0.02\%$.

level, for all the three data sets. For the density the uncertainty of the interpolated values is less than $\pm 0.02\%$ for DiEG and $\pm 0.01\%$ for TriEG and TeEG at a 95% confidence level.

5. Conclusions

A new programme to study ethylene glycols and poly(ethylene) glycols (PEGs) has been initiated with the present article on the viscosity and density measurements of diethylene, triethylene and tetraethylene glycols in a range of temperatures from about (293–363) K and pressures up to 70 MPa. No previous data for the viscosity of tetraethylene glycol have been found in the literature for pressures higher than 0.1 MPa. For the other two ethylene glycols studied, the only literature viscosity data above 0.1 MPa were obtained at a single pressure of 50 MPa. The present results cover pressures up to 70 MPa with a large number of different points (ca. 20) for each isotherm. Therefore, the viscosity measurements made in this work for DiEG and TriEG represent in practice new data along a large and useful range of pressures. The present experimental results were successfully correlated using a hard-spheres based method. The present experimental work will be continued with viscosity

Table 7
Viscosity and Density of TeEG at nominal temperatures and pressures calculated by Eqs. (7) and (8) and Eqs. (3)–(5), respectively.

T/K	p/MPa	ρ /(kg·m ⁻³)	η /(mPa·s)	T/K	p/MPa	ρ /(kg·m ⁻³)	η /(mPa·s)
293	0.1	1122.1	58.61	333	0.1	1090.1	10.56
1	1122.5	59.16		1	1090.6	10.64	
5	1124.3	61.65		5	1092.7	11.00	
10	1126.5	64.88		10	1095.3	11.45	
20	1130.8	71.78		20	1100.3	12.39	
30	1134.9	79.30		30	1105.1	13.37	
40	1138.9	87.50		40	1109.6	14.39	
50	1142.7	96.46		50	1114.0	15.45	
60	1146.4	106.3		60	1118.2	16.56	
70	1150.0	117.0		70	1122.2	17.72	
303	0.1	1114.1	34.45	343	0.1	1082.2	7.814
1	1114.5	34.74		1	1082.7	7.872	
5	1116.4	36.07		5	1084.9	8.131	
10	1118.7	37.78		10	1087.6	8.460	
20	1123.1	41.38		20	1092.8	9.137	
30	1127.4	45.24		30	1097.7	9.841	
40	1131.5	49.36		40	1102.4	10.57	
50	1135.4	53.76		50	1106.9	11.33	
60	1139.2	58.48		60	1111.3	12.12	
70	1142.9	63.53		70	1115.4	12.94	
313	0.1	1106.1	21.95	353	0.1	1074.2	5.980
1	1106.6	22.13		1	1074.7	6.024	
5	1108.5	22.92		5	1077.0	6.220	
10	1110.9	23.94		10	1079.8	6.469	
20	1115.5	26.07		20	1085.2	6.980	
30	1119.9	28.32		30	1090.4	7.509	
40	1124.1	30.70		40	1095.2	8.056	
50	1128.2	33.21		50	1099.9	8.622	
60	1132.1	35.87		60	1104.4	9.207	
70	1135.9	38.68		70	1108.7	9.811	
323	0.1	1098.1	14.86	363	0.1	1066.2	4.714
1	1098.6	14.98		1	1066.8	4.748	
5	1100.6	15.49		5	1069.2	4.902	
10	1103.1	16.15		10	1072.1	5.097	
20	1107.9	17.52		20	1077.7	5.497	
30	1112.5	18.95		30	1083.0	5.908	
40	1116.9	20.46		40	1088.1	6.333	
50	1121.1	22.04		50	1092.9	6.770	
60	1125.1	23.70		60	1097.5	7.221	
70	1129.0	25.43		70	1101.9	7.686	

The uncertainty of the viscosity obtained by interpolation is estimated to be less than ±1% at a 95% confidence level. For the density the uncertainty of the interpolated values is less than ±0.02%.

measurements of PEGs at pressures higher than 0.1 MPa.

Acknowledgements and funding

This work was supported by the Project UID/QUI/00100/2013 funded by Fundação para a Ciência e a Tecnologia (FCT), Portugal. The authors are grateful to FCT (Portugal) for its support.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2018.09.026>.

References

[1] T. Welton, Solvents and sustainable chemistry, *Proc. R. Soc. A* 471 (2015), <https://doi.org/10.1098/rspa.2015.0502>, 20150502.
 [2] C.J. Clarke, W.C. Tu, O. Levers, A. Brühl, J.P. Hallett, Green and sustainable solvents in chemical processes, *Chem. Rev.* 118 (2018) 747–800, <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00571>.
 [3] D.J. Heldebrandt, H.N. Witt, S.M. Walsh, T. Ellis, J. Rauscher, P.G. Jessop, Liquid polymers as solvents for catalytic reductions, *Green Chem.* 8 (2006) 807–815, <https://doi.org/10.1039/b605405f>.
 [4] D. Gourgouillon, H.M.N.T. Avelino, J.M.N.A. Fareira, M. Nunes da Ponte, Simultaneous viscosity and density measurement of supercritical CO₂-

saturated PEG 400, *J. Supercrit. Fluids* 13 (1998) 177–185, [https://doi.org/10.1016/S0896-8446\(98\)00050-3](https://doi.org/10.1016/S0896-8446(98)00050-3).
 [5] H.M.N.T. Avelino, J.M.N.A. Fareira, D. Gourgouillon, J.M. Igreja, M. Nunes da Ponte, Viscosity of poly(ethyleneglycol) 200 [PEG 200] saturated with supercritical carbon dioxide, *J. Supercrit. Fluids* 128 (2017) 300–307, <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2017.02.024>.
 [6] C. Li, H. Yu, Y. Song, M. Zhao, Synthesis and characterization of PEG/ZSM-5 composite phase change materials for latent heat storage, *Renew. Energy* 121 (2018) 45–52, <https://doi.org/10.1016/j.renene.2017.12.089>.
 [7] Y. Yang, Y. Pang, Y. Liu, H. Guo, Preparation and thermal properties of polyethylene glycol/expanded graphite as novel form-stable phase change material for indoor energy saving, *Mater. Lett.* 216 (2018) 220–223, <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2018.01.025>.
 [8] M. Rostamizadeh, M. Khanlarkhani, S. Mojtaba Sadrameli, Simulation of energy storage system with phase change material (PCM), *Energy Build.* 49 (2012) 419–422, <https://doi.org/10.1016/j.enbuild.2012.02.037>.
 [9] S. Brito e Abreu, H.M.N.T. Avelino, F.J.P. Caetano, J.M.N.A. Fareira, Density of diisodicyl phthalate at temperatures from (283.15 to 363.15) K and pressures from (0.1 to 65) MPa, *J. Chem. Eng. Data* 55 (2010) 3525–3531, <https://doi.org/10.1021/j1001413>.
 [10] J.C.F. Diogo, J.M.N.A. Fareira, W.A. Wakeham, F.J.P. Caetano, C.A.M. Afonso, C.S. Marques, Viscosity measurements of the ionic liquid tetrabutylammonium dicyanamide [P 6,6,6,14][dca] using the vibrating wire technique, *J. Chem. Eng. Data* 6 (2012) 1015–1025, <https://doi.org/10.1021/je200830j>.
 [11] J.C.F. Diogo, F.J.P. Caetano, J.M.N.A. Fareira, W.A. Wakeham, Viscosity measurements of three ionic liquids using the vibrating wire technique, *Fluid Phase Equil.* 353 (2013) 76–86, <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2013.05.012>.
 [12] J.C.F. Diogo, H.M.N.T. Avelino, F.J.P. Caetano, J.M.N.A. Fareira, Tris(2-Ethylhexyl) trimellitate (TOTM) a potential reference fluid for high viscosity, Part II: density measurements at temperatures from (293 to 373)K and pressures up to 68MPa, *Fluid Phase Equil.* 384 (2014) 36–42, <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2014.10.003>.
 [13] J.C.F. Diogo, H.M.N.T. Avelino, F.J.P. Caetano, J.M.N.A. Fareira, Tris(2-ethylhexyl) trimellitate (TOTM) a potential reference fluid for high viscosity, Part I: viscosity measurements at temperatures from (303 to 373)K and pressures up to 65MPa, using a novel vibrating-wire instrument, *Fluid Phase Equil.* 384 (2014) 50–59, <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2014.10.002>.
 [14] J.C.F. Diogo, F.J.P. Caetano, J.M.N.A. Fareira, Viscosity and density measurements of compressed liquid dimethyl adipate using oscillating body techniques, *Fluid Phase Equil.* 367 (2014) 85–94, <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2014.01.030>.
 [15] J.C.F. Diogo, H.M.N.T. Avelino, F.J.P. Caetano, J.M.N.A. Fareira, Viscosity measurements of compressed liquid dipropyl and dibutyl adipates, *Fluid Phase Equil.* 395 (2015) 26–32, <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2015.03.016>.
 [16] T.V.M. Santos, M.F.V. Pereira, H.M.N.T. Avelino, F.J.P. Caetano, J.M.N.A. Fareira, Viscosity and density measurements on liquid n-tetradecane at moderately high pressures, *Fluid Phase Equil.* 453 (2017) 46–57, <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2017.08.025>.
 [17] T.V.M. Santos, M.F.V. Pereira, H.M.N.T. Avelino, F.J.P. Caetano, J.M.N.A. Fareira, Erratum to “Viscosity and density measurements on liquid n-tetradecane at moderately high pressures” [Fluid Phase Equil. 453 15 December 2017 46–57] (S0378381217303242)(10.1016/j.fluid.2017.08.025), *Fluid Phase Equil.* 456 (2018) 203, <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2017.11.014>.
 [18] J.C.F. Diogo, H.M.N.T. Avelino, F.J.P. Caetano, J.M.N.A. Fareira, W.A. Wakeham, Tris(2-ethylhexyl) trimellitate (TOTM) as a potential industrial reference fluid for viscosity at high temperatures and high pressures: new viscosity, density and surface tension measurements, *Fluid Phase Equil.* 418 (2016) 192–197, <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2016.01.012>.
 [19] W.A. Wakeham, M.J. Assael, H.M.N.T. Avelino, S. Bair, H.O. Baled, B.A. Bamgbade, J.-P. Bazile, F.J.P. Caetano, M.J.P. Comuñas, J.-L. Daridon, J.C.F. Diogo, R.M. Enick, J.M.N.A. Fareira, J. Fernández, M.C. Oliveira, T.V.M. Santos, C.M. Tsolakidou, In Pursuit of a high-temperature, high-pressure, high-viscosity standard: the case of tris(2-ethylhexyl) trimellitate, *J. Chem. Eng. Data* 62 (2017) 2884–2895, <https://doi.org/10.1021/acs.jced.7b00170>.
 [20] T. Retsina, S.M. Richardson, W.A. Wakeham, The theory of a vibrating-rod densimeter, *Appl. Sci. Res.* 43 (1986) 127–158.
 [21] T. Retsina, S.M. Richardson, W.A. Wakeham, The theory of a vibrating-rod viscometer, *Appl. Sci. Res.* 6 (1987) 325–346.
 [22] J.H. Dymond, R. Malhotra, The Tait equation: 100 years on, *Int. J. Thermophys.* 9 (1988) 941–951, <https://doi.org/10.1007/BF01133262>.
 [23] S.F.Y. Li, R.D. Trengove, W.A. Wakeham, M. Zalaf, The transport coefficients of polyatomic liquids, *Int. J. Thermophys.* 7 (1986) 273–284, <https://doi.org/10.1007/BF00500154>.
 [24] H.M.N.T. Avelino, J.C.F. Diogo, F.J.P. Caetano, J.M.N.A. Fareira, Viscosity and self-diffusion coefficients of dialkyl adipates: a correlation scheme with predictive capabilities, *J. Chem. Eng. Data* 60 (2015) 3696–3702, <https://doi.org/10.1021/acs.jced.5b00622>.
 [25] E.D. Nikitin, A.P. Popov, Critical temperatures and pressures of ethylene glycols, *Fluid Phase Equil.* 472 (2018) 56–61, <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2018.05.011>.
 [26] J. Marrero-Morejón, E. Pardillo-Fontdevila, Estimation of pure compound properties using group-interaction contributions, *AIChE J.* 45 (1999) 615–621, <https://doi.org/10.1002/aic.690450318>.

- [27] J.P. Poling, B.E. Prausnitz, J.M. O'Connell, *The Properties of Gases and Liquids*, fifth ed., McGraw-Hill, 2001. ISBN: 0-07-011682-2.
- [28] T.H. Chung, M. Ajlan, L.L. Lee, K.E. Starling, Ajlan, Generalized multiparameter correlation for nonpolar and polar fluid transport-properties, *Ind. Eng. Chem. Res.* 27 (1988) 671–679, <https://doi.org/10.1021/ie00076a024>.
- [29] J.H. Dymond, Corrected Enskog theory and the transport coefficients of liquids, *J. Chem. Phys.* 60 (1974) 969–973, <https://doi.org/10.1063/1.1681175>.
- [30] K.D. Hammonds, D.M. Heyes, Transport coefficients of model simple liquids. A molecular-dynamics study and effective hard-sphere analysis, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2* (1988) 705–725, <https://doi.org/10.1039/t29888400705>, 84.
- [31] D.I. Sagdeev, M.G. Fomina, G.K. Mukhamedzyanov, I.M. Abdulagatov, Experimental study of the density and viscosity of polyethylene glycols and their mixtures at temperatures from 293K to 465K and at high pressures up to 245MPa, *Fluid Phase Equil.* 315 (2012) 64–76, <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2011.11.022>.
- [32] E.A. Crespo, J.M.L. Costa, Z.B.M.A. Hanafiah, K.A. Kurnia, M.B. Oliveira, F. Lovell, L.F. Vega, P.J. Carvalho, J.A.P. Coutinho, New measurements and modeling of high pressure thermodynamic properties of glycols, *Fluid Phase Equil.* 436 (2017) 113–123, <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2017.01.003>.