

Universidade de Lisboa  
Faculdade de Ciências  
Departamento de Química e Bioquímica



**Ciências  
ULisboa**

Efeito da adição de um co-solvente em propriedades macro e  
microscópicas de misturas aquosas de uma alcoxiamina com interesse  
industrial

Mestrado em Química Tecnológica

**Luís Carlos Silvestre Nobre**

Orientadores:

Professora Doutora Ângela Filomena Simões dos Santos

Professora Doutora Maria Luísa Calisto de Jesus Moita

2015



*“Measure what is measurable, make measurable what is not so”*

*- desconhecido.*



*Esta dissertação de mestrado foi realizada nos laboratórios de investigação do Grupo de Termofísica Molecular e Tecnologia de Fluidos, do Centro de Química Estrutural, e nos laboratórios de investigação do Grupo de Estrutura e Reatividade do Centro de Química e Bioquímica da Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa.*



## **Agradecimentos**

Escrever uma dissertação de mestrado é como que escrever a história de um trabalho de um ano. E estas histórias geralmente tem mais do que uma personagem envolvida. Quero deixar nesta página a lembrança de alguns intervenientes que contribuíram para este documento.

Em primeiro lugar, um enorme obrigado às minhas orientadoras, professoras Ângela Santos e Luísa Moita. Este trabalho não teria sido possível se não me tivessem recebido novamente após um desvio no meu percurso na investigação. Todas as palavras são poucas para mostrar o meu apreço por acreditarem, incentivarem e me desafiarem diariamente no decorrer do mestrado.

Um agradecimento especial à professora Isabel Lampreia, por estar sempre disponível para ajudar em vários momentos deste trabalho e pela confiança.

Obrigado à professora Filomena Martins e ao Nélson Nunes pela ajuda na parte experimental de calorimetria e pela curiosidade sobre o meu trabalho.

Como não podia deixar de ser, o ambiente no local de trabalho, tal como antigamente, não podia ser melhor. Um obrigado aos professores Matos Lopes, Maria José Lourenço, Carlos Castro e Fernando Santos, pelo bom ambiente e por me deixarem ir experimentando matérias extra dissertação

Às minhas duas colegas, companheiras e amigas de laboratório Ana Filipa e Salomé, que tantas horas passámos a trabalhar e divagar, ou até mesmo sem nada fazermos, mas que foram ótimas. À Carla pelos divertidos momentos passados e pela ajuda.

Como na investigação, o trabalho não está limitado ao laboratório. Muitos foram os que me tiveram que ouvir, quer pela faculdade quer por casa. Inês, Cecília e Rita, obrigado pelo tempo que me dispensaram nestes últimos tempos. Bruno, Ruben, Samuel Rodrigo, Ricardo e Aço. Obrigado a vocês pois ao longo destes anos vocês tem estado aqui sempre a apoiar-me. Ana Sofia, estás sempre longe, mas sabes que é como se estivesses aqui ao lado.

Por fim um obrigado aos meus pais, pois estiveram ao meu lado em todas as minhas decisões e apoiaram-me sempre. Esta é a prova do nosso esforço.

*Efeito da adição de um co-solvente em propriedades macro e microscópicas de misturas aquosas de uma alcoxiamina com interesse industrial*

## Resumo

As alcoxiaminas são compostos anfífilos com interesse industrial e científico. Várias são as aplicações já documentadas para esta família de compostos como por exemplo na síntese de polímeros e como aditivos na formulação de tintas. Assim, neste trabalho determinaram-se algumas propriedades físico-químicas do sistema aquoso da 3-butoxipropilamina (3-BPA), tendo ainda sido avaliadas as alterações provocadas nessas propriedades pela adição de um co-solvente (o 1,3-propanodiol (1,3PD)), procurando-se deste modo contribuir com informação relevante para o uso industrial destes sistemas usados como solvente.

Com este objetivo foram medidas as densidades, as velocidades de som e as entalpias molares de solução, bem como os parâmetros de polaridade de solvente de Reichardt e de Kamlet-Taft para o sistema aquoso da 3-BPA na gama de temperatura de (283,15 até 303,15) K. Na sequência do trabalho mediram-se ainda as densidades e as velocidades de som para o sistema “pseudo-binário” {água (1) + 3-BPA (2)} + 1,3PD na mesma gama de temperatura.

Através das propriedades macroscópicas determinadas calcularam-se propriedades termodinâmicas derivadas tais como volumes molares aparentes, compressões isentrópicas molares e aparentes, volumes molares de excesso, volumes molares parciais de excesso, bem como as compressões isentrópicas molares de excesso e as correspondentes propriedades molares parciais de excesso.

A análise conjunta de todos os resultados permitiu evidenciar a existência de diferentes padrões de agregação no sistema {água (1) + 3BPA (2)}, função da composição e temperatura.

Observou-se ainda que a adição do co-solvente 1,3PD à mistura binária {água (1) + 3-BPA (2)} dá origem a um solvente de estrutura mais compacta do que a do solvente binário aquoso inicial.

**Palavras-chave:** 3-Butoxipropilamina; 1,3-Propanodiol; misturas aquosas; misturas pseudo-binárias; densidade; velocidade de som; entalpias de solução; parâmetros solvatocrômicos; propriedades molares e molares parciais.

## **Abstract**

The alkoxyamines are amphiphilic compounds with industrial and scientific interest. There are several applications already documented for this family of compounds like in polymer synthesis and as additives in paint formulations. In this study were determined some physico-chemical properties of the aqueous system of the 3-butoxypropylamine (3-BPA), and was evaluated the changes in these properties caused by the addition of a co-solvent (1,3-propanediol (1,3PD)), in this way adding relevant information to the industrial use of these systems as a solvent.

With this goal, were measured densities, ultrasound speeds, the molar enthalpy of solution, and the solvent polarity parameters of Reichardt and Kamlet-Taft to the aqueous system of the 3-BPA in a temperature range of (283, 15 to 303.15) K. In this work were also measured densities and sound speeds for the "pseudo-binary" system water {(1) + 3-BPA (2)} + 1,3PD at the same range of temperature.

Through the macroscopic properties, derived thermodynamic properties were calculated such as apparent molar volume, molar and apparent isentropic compressions, excess molar volumes, excess partial molar volume and excess molar isentropic compressions and the corresponding partial excess properties .

The combined analysis of all results has highlighted the existence of different aggregation patterns in the system {water (1) + 3BPA (2)}, in function of composition and temperature.

It was also observed that the addition of the co-solvent 1,3PD to the binary mixture {water (1) + 3-BPA (2)} results in a more compact structure than the initial aqueous mixture.

**Key-words:** 3-Butoxypropylamine; 1,3-Propanediol; aqueous mixtures; pseudo binary mixtures; density; ultrasound speed; ethalpy of solution, solvatochromic parameters; molar and molar partial properties.

## Índice

Índice de tabelas.....	vii
Índice de Figuras.....	ix
Símbolos, acrónimos e abreviaturas.....	xii
<i>Capítulo I - Introdução</i> .....	1
Utilização de solventes.....	3
Alcoxiaminas, interesse industrial e científico.....	4
Caracterização das misturas de solventes. ....	5
<i>Capítulo II - Procedimento Experimental</i> .....	9
Reagentes Utilizados.....	11
Preparação de soluções.....	11
Determinação de Densidade e Velocidade de Som. ....	13
Parâmetros de polaridade.....	14
Entalpias de Solução.....	15
<i>Capítulo III - Registo de Resultados</i> .....	17
Sistema: {água (1) +3-BPA (2)}.....	19
Densidades e velocidades de som.....	19
Comprimentos de onda.....	22
Entalpias de solução.....	23
Sistema: {água (1) + 3-BPA (2)}+ 1,3PD (3).....	25
<i>Capítulo IV - Tratamento e discussão de resultados.</i> .....	27
Sistema: {água (1) +3-BPA (2)}.....	29
Ajustes às densidades e velocidades de som.....	29
Volumes molares.....	32
Expansões isobáricas molares.....	37
Compressões isentrópicas molares.....	38

<b>Entalpias molares de solução</b> .....	44
<b>Parâmetros de polaridade</b> .....	46
<b>Comparação entre o sistema aquoso com a 3-BPA e a 3-EPA</b> .....	51
<b>Sistema: {água (1) + 3BPA (2)} + 1,3PD (3)</b> .....	52
<b>Capítulo V - Preocupações ambientais e custos do trabalho.</b> .....	55
<b>Capítulo VI - Conclusões e perspectivas futuras.</b> .....	59
<b>Bibliografia</b> .....	63
<b>Anexos</b> .....	69
<b>Anexo A – Tabelas e gráficos.</b> .....	lxxi
<b>Anexo B – Fichas de segurança</b> .....	77
Ficha de dados de segurança da 3-BPA .....	77
Ficha de dados de segurança do 1,3PD.....	84
<b>Anexo C - Certificados dos Calibrantes.</b> .....	92
Dodecano.....	92
Tetracloroetileno.....	93
<b>Anexo D</b> .....	94

## Índice de tabelas

Tabela 1. Densidades, $\rho / (\text{kg.m}^{-3})$ , para o sistema {água (1) +3-BPA (2)} na gama de temperatura $T = (283,15 \text{ a } 303,15) \text{ K}$ e à pressão $P = 0,1 \text{ MPa}$ . ....	20
Tabela 2. Velocidades de som, $u / (\text{m.s}^{-1})$ , para o sistema {água (1) +3-BPA (2)} na gama de temperatura $T = (283,15 \text{ a } 303,15) \text{ K}$ e à pressão $P = 0,1 \text{ MPa}$ . ....	21
Tabela 3. Comprimentos de onda $\lambda / (\text{nm})$ e os respetivos desvios padrão entre parêntesis, para várias composições do sistema {água (1) + 3BPA (2)} na gama de temperatura $T = (293,15 \text{ a } 303,15) \text{ K}$ e à pressão $P = 0,1 \text{ MPa}$ , para as sondas: (1) 4-(dimetilamino)-nitrobenzeno; (2) betaína de Reichardt; (3) 4-amino-nitrobenzeno. ....	22
Tabela 4 Valores da entalpia de solução, $\Delta H_{\text{sol}} / \text{kJ.mol}^{-1}$ e respetivos desvios padrão entre parêntesis, para as várias misturas do sistema {água (1) + 3-BPA (2)}, para $T = 298,15 \text{ K}$ . ....	24
Tabela 5. Densidades, $\rho / (\text{kg.m}^{-3})$ , para o sistema {água (1) +3-BPA (2)}+1,3PD, para a gama de temperatura $T = (283,15 \text{ a } 303,15) \text{ K}$ e à pressão $P = 0,1 \text{ MPa}$ . ....	25
Tabela 6. Velocidades de som, $u / (\text{m.s}^{-1})$ , para o sistema {água (1) +3-BPA (2)}+ 1,3PD (3) para a gama de temperatura $T = (283,15 \text{ a } 303,15) \text{ K}$ e à pressão $P = 0,1 \text{ MPa}$ . ....	26
Tabela 7. Custos associados aos reagentes e tempo de ocupação dos aparelhos. ....	58
Tabela 8. Constantes da calibração do densímetro, $B / \text{kg.m}^{-3}$ e $\tau_0 / \text{s}$ , para a gama de temperatura $T = (283,15 \text{ a } 303,15) \text{ K}$ . ....	lxxi
Tabela 9. Parâmetros dos ajustes polinomiais da densidade ( $\rho / \text{kg.m}^{-3}$ ) e os desvios padrão para cada parâmetro entre parêntesis, para o composto 3-BPA na gama de temperatura $T = (283,15 \text{ a } 303,15) \text{ K}$ e à pressão $P = 0,1 \text{ MPa}$ . ....	lxxi
Tabela 10. Parâmetros dos ajustes polinomiais velocidade de som ( $u / \text{m.s}^{-1}$ ) e os desvios padrão para cada parâmetro entre parêntesis, para o composto 3-BPA na gama de temperatura $T = (283,15 \text{ a } 303,15) \text{ K}$ e à pressão $P = 0,1 \text{ MPa}$ . ....	lxxi
Tabela 11. Parâmetros dos ajustes polinomiais da densidade ( $\rho / \text{kg.m}^{-3}$ ) e os desvios padrão para cada parâmetro entre parêntesis, para o sistema {água (1) +3BPA (2)} para a gama de temperatura $T = (283,15 \text{ a } 303,15) \text{ K}$ e à pressão $P = 0,1 \text{ MPa}$ . Os parâmetros	

$\alpha_0$  ao ajuste feito para  $x_2 < 0,03$ , enquanto que  $b_i$  são os parâmetros do ajuste feito à restante gama de composições..... 72

Tabela 12. Parâmetros dos ajustes polinomiais da densidade ( $\rho / \text{kg.m}^{-3}$ ) e os desvios padrão para cada parâmetro entre parêntesis, para o sistema {água (1) +3BPA (2)} para a gama de temperatura  $T = (283,15 \text{ até } 303,15) \text{ K}$  e à pressão  $P = 0,1 \text{ MPa}$ . Os parâmetros  $\alpha_0$  ao ajuste feito para  $x_2 < 0,03$ , enquanto que  $b_i$  são os parâmetros do ajuste feito à restante gama de composições..... 73

Tabela 13. Coeficientes dos ajustes Redlich-Kister feitos ao volume molar de excesso,  $V_m^E / \text{cm}^3.\text{mol}^{-1}$ , para o sistema {água (1) +3BPA (2)} para a gama de temperatura  $T = (283,15 \text{ até } 303,15) \text{ K}$  e à pressão  $P = 0,1 \text{ MPa}$ ,  $A_i$  para  $x_2 < 0,03$  e  $B_i$  para a restante gama de composições do sistema..... 74

Tabela 14. Valores de  $C_{P,m}$ ,  $E_{P,m}$ ,  $K_{T,m}$  e  $K_{S,m}$  para a água e a 3-BPA na gama de  $T = (283,15 \text{ até } 303,15) \text{ K}$  e à pressão  $P = 0,1 \text{ MPa}$ , para todas as temperaturas estudadas. 74

Tabela 15. Coeficientes dos ajustes Redlich-Kister feitos aos valores de compressão isentrópica molar de excesso,  $10^{15} K_{S,m}^E / \text{m}^3.\text{Pa}^{-1}.\text{mol}^{-1}$  para o sistema {água (1) +3BPA (2)} para a gama de temperatura  $T = (283,15 \text{ até } 303,15) \text{ K}$  e à pressão  $P = 0,1 \text{ MPa}$ ,  $A_i$  para  $x_2 < 0,03$  e  $B_i$  para a restante gama de composições do sistema..... 75

Tabela 16. Volumes molares parciais de excesso a diluição infinita,  $V_i^{E,\infty}$ , e das compressões isentrópicas molares parciais de excesso a diluição infinita,  $K_{S,i}^{E,\infty}$ , para a água (1) e a 3-BPA (2) para a gama de temperatura  $T = (283,15 \text{ a } 303,15) \text{ K}$  e à pressão  $P = 0,1 \text{ MPa}$ ..... 75

Tabela 17. Parâmetros dos ajustes polinomiais da densidade ( $\rho / \text{kg.m}^{-3}$ ) e os desvios padrão para cada parâmetro entre parêntesis, para o composto 1,3PD na gama de temperatura  $T = (283,15 \text{ a } 303,15) \text{ K}$  e à pressão  $P = 0,1 \text{ MPa}$ ..... 76

Tabela 18. Comprimentos de onda determinados para as sondas em vários solventes de referência a  $T = 298,15 \text{ K}$ : (1) 4-(dimetilamino)-nitrobenzeno; (2) betaína de Reichardt; (3) 4-amino-nitrobenzeno..... 76

## Índice de Figuras

Figura 1. Estrutura molecular 3butoxipropilamina (3-BPA) .....	4
Figura 2. Estrutura molecular das sondas utilizadas: (1) 4-(dimetilamino)-nitrobenzeno; (2) 2,6-difenil-4-(2,4,6-trifenil-1 -piridinio) ou betaína de Reichardt; (3) 4-amino- nitrobenzeno .....	7
Figura 3. Balão utilizado na preparação das misturas.....	12
Figura 4. Densímetro/velocímetro utilizado para as determinações de velocidade de som (à esquerda). Esquema da disposição da célula de densidade e de velocidade de som, imagem retirada da referência 22 (à direita) .....	13
Figura 5. Espectrofotómetro (à direita) para medir os comprimentos de onda, com controlo de temperatura (à esquerda).....	14
Figura 6. Braço do calorímetro, com o vaso calorimétrico incorporado. ....	15
Figura 7. Densidades, $\rho / (\text{kg} \cdot \text{m}^{-3})$ , da 3-BPA na gama de temperatura $T = (283,15$ até $303,15) \text{ K}$ e à pressão $P = 0,1 \text{ MPa}$ . A linha tracejada representa o ajuste polinomial feito aos pontos experimentais. ....	30
Figura 8. Velocidades de som, $u / (\text{m} \cdot \text{s}^{-1})$ da 3-BPA na gama de temperatura $T = (283,15$ até $303,15) \text{ K}$ e à pressão $P = 0,1 \text{ MPa}$ . A linha tracejada representa o ajuste polinomial feito aos pontos experimentais. ....	30
Figura 9. Densidades, $\rho / (\text{kg} \cdot \text{m}^{-3})$ , para o sistema {água (1) +3-BPA (2)} para: ( $\square$ ), $T =$ $283,15 \text{ K}$ ; ( $\blacktriangle$ ), $T = 288,15 \text{ K}$ ; ( $\blacksquare$ ), $T = 293,15 \text{ K}$ ; ( $\diamond$ ), $T = 298,15 \text{ K}$ e ( $\bullet$ ), $T =$ $303,15 \text{ K}$ . As linhas tracejadas representam os ajustes polinomiais feitos aos valores experimentais. .....	31
Figura 10. Velocidades de som, $u / (\text{m} \cdot \text{s}^{-1})$ , para o sistema {água (1) +3-BPA (2)} para: ( $\square$ ), $T = 283,15 \text{ K}$ ; ( $\blacktriangle$ ), $T = 288,15 \text{ K}$ ; ( $\blacksquare$ ), $T = 293,15 \text{ K}$ ; ( $\diamond$ ), $T = 298,15 \text{ K}$ e ( $\bullet$ ), $T =$ $303,15 \text{ K}$ . As linhas tracejadas representam os ajustes polinomiais feitos aos valores experimentais.....	31
Figura 11. Volume molar de excesso, $V_m^E / (\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$ , para o sistema {água (1) +3-BPA (2)} para: ( $\square$ ), $T = 283,15 \text{ K}$ e ( $\bullet$ ), $T = 303,15 \text{ K}$ . As linhas a tracejado representam os ajustes Redlich-Kister definidos para os valores experimentais. ....	33

Figura 12. Volume molar aparente da 3-BPA,  $V_{\phi,2} / (\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$ , no sistema {água (1) +3-BPA (2)} para: ( $\square$ ),  $T = 283,15 \text{ K}$ ; ( $\blacktriangle$ ),  $T = 288,15 \text{ K}$ ; ( $\blacksquare$ ),  $T = 293,15 \text{ K}$ ; ( $\diamond$ ),  $T = 298,15 \text{ K}$  e ( $\bullet$ ),  $T = 303,15 \text{ K}$ ..... 34

Figura 13. Volumes molares parciais de excesso,  $V_i^E / (\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$ , no sistema {água (1) +3-BPA (2)}, para a pressão  $P = 0,1 \text{ MPa}$  e para as temperaturas  $T = 283,15 \text{ K}$ : ( $\cdots$ ),  $V_1^E$  e ( $-$ ),  $V_2^E$ ; e  $T = 303,15 \text{ K}$ : ( $--$ ),  $V_1^E$  e ( $\quad$ ),  $V_2^E$  ..... 35

Figura 14. Volume molar parcial de excesso a diluição infinita,  $V_i^{E,\infty} / (\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$ , no sistema {água (1) +3-BPA (2)} para a gama de temperatura  $T = (283,15 \text{ a } 303,15) \text{ K}$ . ( $\square$ ),  $V_1^{E,\infty}$ ; ( $\circ$ ),  $V_2^{E,\infty}$  ..... 37

Figura 15. Expansão isobárica molar de excesso,  $E_{p,m}^E / (\text{m}^3 \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$ , para o sistema {água (1) +3-BPA (2)} para: ( $\square$ ),  $T = 283,15 \text{ K}$ ; ( $\blacktriangle$ ),  $T = 288,15 \text{ K}$ ; ( $\blacksquare$ ),  $T = 293,15 \text{ K}$ ; ( $\diamond$ ),  $T = 298,15 \text{ K}$  e ( $\circ$ ),  $T = 303,15 \text{ K}$ . ..... 38

Figura 16.  $K_{S,m}^E / (\text{m}^3 \cdot \text{Pa}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$ , para o sistema {água (1) +3-BPA (2)} para: ( $\square$ ),  $T = 283,15 \text{ K}$  e ( $\bullet$ ),  $T = 303,15 \text{ K}$ . As linhas a tracejado representam os ajustes Redlich-Kister definidos para os valores experimentais. .... 40

Figura 17. Compressão isentrópica molar aparente da 3-BPA,  $K_{S,\phi,2} / (\text{m}^3 \cdot \text{Pa}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$ , no sistema {água (1) +3-BPA (2)} para: ( $\square$ ),  $T = 283,15 \text{ K}$ ; ( $\blacktriangle$ ),  $T = 288,15 \text{ K}$ ; ( $\blacksquare$ ),  $T = 293,15 \text{ K}$ ; ( $\diamond$ ),  $T = 298,15 \text{ K}$  e ( $\bullet$ ),  $T = 303,15 \text{ K}$ . ..... 41

Figura 18. Compressões molares parciais de excesso,  $K_{S,i}^E / (\text{m}^3 \cdot \text{Pa}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$ , em função da composição  $x_2$ , no sistema {água (1) +3-BPA (2)}, à pressão  $P=0,1 \text{ MPa}$  e para as temperaturas  $T = 283,15 \text{ K}$ : ( $\cdots$ ),  $K_{S,1}^E$  e ( $-$ ),  $K_{S,2}^E$ ; e  $T = 303,15 \text{ K}$ : ( $--$ ),  $K_{S,1}^E$  e ( $\quad$ ),  $K_{S,2}^E$  ..... 42

Figura 19. Compressões isentrópicas molares de excesso a diluição infinita,  $K_{S,i}^{E,\infty} / \text{m}^3 \cdot \text{Pa}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$  para a gama de temperatura  $T = (283,15 \text{ a } 303,15) \text{ K}$ . ( $\square$ ),  $K_{S,1}^{E,\infty}$ ; ( $\circ$ ),  $K_{S,2}^{E,\infty}$  ..... 43

Figura 20. Entalpia molar parcial de excesso da 3-BPA,  $H_2^E / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$ , em função da fração molar de  $x_2$  no sistema {água (1) + 3-BPA (2)} à pressão  $P = 0,1 \text{ MPa}$  e à temperatura  $T = 298,15 \text{ K}$ . ..... 45

Figura 21. Parâmetro de polaridade  $ETN$  para o sistema {água (1) +3BPA (2)}, à pressão  $P = 0,1 \text{ MPa}$  e à temperatura  $T = 298,15 \text{ K}$ ..... 47

Figura 22. Parâmetro de polaridade $\alpha$ para o sistema {água (1) +3-BPA (2)}, à pressão $P = 0,1$ MPa e à temperatura $T = 298,15$ K. ....	49
Figura 23. Parâmetro de polaridade $\beta$ para o sistema {água (1) +3-BPA (2)}, à pressão $P = 0,1$ MPa e para a temperatura $T = 298,15$ K. ....	49
Figura 24. Parâmetro de polaridade $\pi^*$ para o sistema {água (1) +3-BPA (2)}, à pressão $P = 0,1$ MPa e para a temperatura $T = 298,15$ K. ....	50
Figura 25 Volumes molares parciais de excesso, $V_2^E$ para as duas alcoxiaminas: $T = 283,15$ K: $V_{3-BPA}^E$ ( ), $V_{3-EPA}^E$ (- -); $T = 303,15$ K: $V_{3-BPA}^E$ (-), $V_{3-EPA}^E$ (- -) .....	51
Figura 26. Volume molar de excesso, $V_{m,123}^E / (\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$ , para a mistura {água (1) + 3-BPA (2)} + 1,3PD (3). Para: (□), $T = 283,15$ K; (▲), $T = 288,15$ K; (■), $T = 293,15$ K; (◇), $T = 298,15$ K e (●), $T = 303,15$ K. ....	53

## **Símbolos, acrónimos e abreviaturas**

3-BPA	3-butoxi-propilamina
3-EPA	3-etoxi-propilamina
1,3PD	1,3-propanodiol
C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	ciclohexano
DMSO	dimetilsulfóxido
HMPA	do inglês “ <i>hexamethylphosphoramide</i> ”
VOC	do inglês “ <i>volatile organic compounds</i> ”
$C_{p,m}$	Capacidade calorífica molar
$C_{p,m}^{id}$	Capacidade calorífica molar ideal
$E_{p,m}$	Expansão isobárica molar
$E_{p,m,i}^*$	Expansão isobárica molar do componente <i>i</i> puro
$E_{p,m}^{id}$	Expansão isobárica molar ideal
$E_{p,m}^E$	Expansão isobárica molar de excesso
$E_T(30)$	Parâmetro solvatocrômico de Reichardt
$E_T^N$	Parâmetro solvatocrômico de Reichardt normalizado
$\Delta H_{sol}$	Entalpia molar de solução
$H_2^E$	Entalpia molar parcial de excesso do componente 2
$H$	Humidade
$K_{S,m}$	Compressão isentrópica molar
$K_{S,m}^{id}$	Compressão isentrópica molar ideal
$K_{S,m}^E$	Compressão isentrópica molar de excesso
$K_{S,i}^E$	Compressão isentrópica molar parcial de excesso

$K_{S,i}^{E\infty}$	Compressão isentrópica molar parcial a diluição infinita
$K_{T,m}$	Compressão isotérmica molar
$K_{T,m}^{id}$	Compressão isotérmica molar ideal
$P$	Pressão
$T$	Temperatura
$u$	Velocidade de som
$V_m$	Volume molar
$V_m^{id}$	Volume molar
$V_m^E$	Volume molar de excesso
$V_i^E$	Volume molar parcial de excesso
$V_{\phi,i}$	Volume molar aparente do componente $i$
$V_i^{E\infty}$	Volume molar parcial de excesso a diluição infinita
$x_i$	Fração molar do componente $i$
$\alpha$	Parâmetro solvatocrómico de acidez
$\beta$	Parâmetro solvatocrómico de basicidade
$\lambda$	Comprimento de onda
$\nu$	Número de onda
$\pi$	Parâmetro solvatocrómico de dipolaridade / polarizabilidade
$\rho$	Densidade

*Efeito da adição de um co-solvente em propriedades macro e microscópicas de misturas aquosas de uma alcoxiamina com interesse industrial*

# ***Capítulo I***

***- Introdução***

*Efeito da adição de um co-solvente em propriedades macro e microscópicas de misturas aquosas de uma alcoxiamina com interesse industrial*

## Utilização de solventes

Os solventes desempenham um papel muito importante hoje em dia, sendo utilizados quer em processos tecnológicos como sínteses ou extrações, quer incorporados em produtos de utilização direta na sociedade entre os quais realçamos as tintas, os vernizes ou os produtos de limpeza.

Em 2011, o mercado mundial de solventes esteve perto de atingir os 20 milhões de toneladas, onde 60% da produção teve como destino as indústrias farmacêuticas, as de limpeza de superfícies e de tintas.<sup>1</sup>

Muitos têm sido os solventes desenvolvidos e estudados na procura para melhorar a eficiência de processos e produtos. Existe atualmente uma extensa variedade de solventes disponíveis, desde os mais convencionais como a água ou o etanol, aos solventes sintéticos produzidos mais recentemente como é o caso dos líquidos iónicos. Na base desta diversidade estão os desafios que se têm vindo a colocar cada vez mais imperiosamente no campo do desenvolvimento de solventes. Efetivamente desde que se compreendeu que muitos dos solventes utilizados eram uma fonte de poluição ambiental e/ou eram prejudiciais para a saúde humana, nomeadamente os solventes orgânicos voláteis (denominados VOC's), novas alternativas começaram a ser procuradas.<sup>1-2,3</sup>

A publicação dos princípios da química verde possibilitou um novo olhar sobre a química de modo a tornar ecologicamente mais sustentáveis, as tecnologias nela baseada<sup>4</sup>. No que diz respeito aos solventes, estes princípios indicam que a utilização de solventes voláteis deve ser evitada sempre que possível, procurando recorrer-se a solventes que tenham o menor impacto sobre o ambiente e sobre a saúde humana.

Como resultado deste esforço, várias alternativas à utilização dos VOC's têm vindo a surgir. Entre elas uma opção que tem sido largamente explorada é a utilização de misturas aquosas de solventes orgânicos<sup>5,6,7</sup>. A água é um solvente completamente inócuo sendo utilizado nos processos da natureza. As misturas de água com solventes orgânicos permitem por vezes obter um solvente com propriedades de interesse para processos tecnológicos, e/ou solventes com propriedades semelhantes às propriedades de solventes orgânicos puros. Assim estas misturas aquosas são mais económicas e sustentáveis por utilizarem menor quantidade de solvente orgânico.

Existem imensos casos de utilização de solventes aquosos na indústria, tomando como exemplo os sistemas formados por água e aminoalcoois usados para remover gases ácidos (tal como o dióxido de carbono) de correntes gasosas<sup>8</sup> na indústria petrolífera.

### **Alcoxiaminas, interesse industrial e científico.**

As alcoxiaminas são uma família de compostos caracterizada por moléculas anfifílicas que possuem um grupo amina e um grupo éter. Há já algum tempo que se têm revelado importantes nos processos industriais de produção controlada de polímeros<sup>9</sup>. Mais recentemente esta família de compostos foi identificada como tendo propriedades anticancerígenas, o que veio diversificar e alargar o seu campo de aplicações. Mais concretamente, fazem parte de um tratamento que consiste na libertação de moléculas de alcoxiamina lábeis que espontaneamente sofrerem clivagem, dando origem a um radical livre, que será o agente terapêutico, e um nitróxido estável que servirá para monitorizar o próprio tratamento<sup>10,11</sup>.

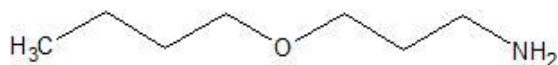


Figura 1. Estrutura molecular 3butoxipropilamina (3-BPA)

Outro exemplo de aplicação das alcoxiaminas é a sua integração na formulação de uma tinta de impressão a jato, patenteada em 2010<sup>12</sup>. Esta tinta consiste numa mistura aquosa de vários componentes, onde a 3-butoxipropilamina (Figura 1) é utilizada para controlar o vazamento das várias cores existentes nos cartuchos de tinta, evitando o esborratar das mesmas, melhorando assim a qualidade da impressão.. As quantidades utilizadas deste composto variam entre 0,1% e 8% da massa final da tinta. Nestas tintas existem outros componentes para melhorar as propriedades da tal mistura, como o 1,3 propanodiol (1,3PD) que é utilizado para aumentar a viscosidade.

Acerca das alcoxiamina e das suas misturas com água existe pouca informação disponível, destacando-se tanto quanto sabemos apenas dois estudos<sup>13,14</sup> feitos neste grupo de investigação onde foi realizada a presente dissertação. Assim, neste trabalho pretende-se determinar as propriedades do sistema aquoso da 3-BPA, bem como ver a alteração provocada nas propriedades após adição de um co-solvente, neste caso o 1,3PD, procurando-se deste modo contribuir com informação relevante para o uso industrial

destes sistemas. Por outro lado, a informação obtida sobre propriedades poderá vir a ser útil na construção de modelos de previsão de propriedades.

### **Caracterização das misturas de solventes.**

Para caracterizar os solventes recorre-se muitas vezes a propriedades físico-químicas tais como os pontos de ebulição e de fusão, a densidade, a velocidade de som, o índice de refração, a tensão superficial, *etc.* A importância do conhecimento destas propriedades dos solventes puros estende-se, naturalmente, às propriedades das suas misturas dado a maior parte destas não apresentar um comportamento ideal, que impede que o valor da propriedade da mistura não possa ser estimado usando regras de combinações baseadas na composição das misturas e nos valores das propriedades dos componentes puros.

Neste trabalho mediram-se a densidade ( $\rho$ ), a velocidade de som, ( $u$ ), e a variação das entalpias de solução ( $\Delta H_{sol}$ ).

Partindo da densidade e da velocidade de som de uma mistura de solventes cujo conhecimento por si só é necessário nos cálculos de transferências de massa e de dimensionamento de equipamentos, obtêm-se propriedades termodinâmicas derivadas a partir das quais se poderá chegar a uma compreensão mais profunda do tipo de interações estabelecidas entre os componentes em solução. Como exemplo dessas propriedades derivadas apontamos os volumes molares, as compressões isentrópicas molares e as expansões molares.

A variação de entalpia molar de solução é a quantidade de energia libertada ou absorvida no processo de dissolução de uma mole de soluto num solvente puro ou numa mistura de solventes. A nível industrial, conhecer a quantidade de energia envolvida no processo de dissolução é importante<sup>15</sup>. Em processos exotérmicos, o dimensionamento dos equipamentos pode ser feito de modo a aproveitar a energia libertada., Por outro lado o conhecimento da variação da entalpia molar de solução permite o cálculo de propriedades molares derivadas que contribuirão para um melhor conhecimento das interações envolvidas nas misturas.

Como muitas misturas de solventes são utilizadas como um solvente final para uma reação ou processo, o conhecimento de propriedades microscópicas do sistema tornam-se alvo de interesse. Neste âmbito, uma das características mais exploradas dos

solventes tem sido a sua polaridade. A polaridade de um solvente, segundo Reichardt, define-se pela capacidade global de solvatação (poder de solvatação) para reagentes e complexos ativados assim como para moléculas no estado fundamental e excitado. Este poder de solvatação depende por sua vez da intervenção de todas as interações intermoleculares específicas e não específicas entre moléculas de soluto e de solvente. Estas interações intermoleculares incluem interações de Coulomb entre iões, interações direcionais entre dipolos, indução e dispersão, ligações por pontes de hidrogénio, interações por transferência de carga e solvofóbicas, excluindo-se desta definição as interações que levem a alterações químicas definitivas das moléculas de soluto<sup>16</sup>.

Apesar desta definição de polaridade, de fácil entendimento, a sua caracterização através de uma só propriedade, como a constante dielétrica ou o índice de refração, não é possível devido à complexa descrição dos efeitos que englobam a definição de polaridade.

Existem então vários modelos empíricos que foram criados para tentar descrever a polaridade de um sistema. Estes modelos são baseados em processos que são sensíveis à alteração do solvente. Neste âmbito destacam-se os parâmetros de polaridade de solvente de Kamlet-Taft<sup>17,18,19</sup> e o parâmetro de polaridade de Reichardt<sup>16</sup>. Estas escalas baseiam-se no efeito que a alteração da polaridade do solvente tem sobre a posição e a intensidade da banda de absorção no ultravioleta-visível (UV-Vis.) de moléculas orgânicas, conhecido como solvatocromismo. As moléculas orgânicas, também designadas por sondas moleculares, são escolhidas de acordo com o tipo de interações a analisar.

Os parâmetros de polaridade têm sido menos utilizadas para misturas de solventes do que para solventes puros. Uma das razões é o fenómeno da solvatação preferencial. É preciso compreender se a sonda representa a globalidade das interações no solvente (mistura de dois ou mais componentes) ou se sofre maior interação por parte de um dos componentes da mistura.

Outro fenómeno que pode influenciar a posição da banda de absorção no UV-Vis. das sondas moleculares é o termocromismo<sup>20</sup> que consiste na alteração da posição da banda de maior comprimento de onda com o aumento ou diminuição da temperatura.

Assim neste trabalho determinaram-se os comprimentos de onda para três sondas moleculares no sistema binário {água (1) + 3-BPA (2)}, a três temperaturas diferentes (293,15 K; 298,15 K e 303,15 K) com o objetivo de determinar os parâmetros de polaridade de solvente de Kamlet-Taft e de Reichardt para as referidas misturas, a diferentes composições

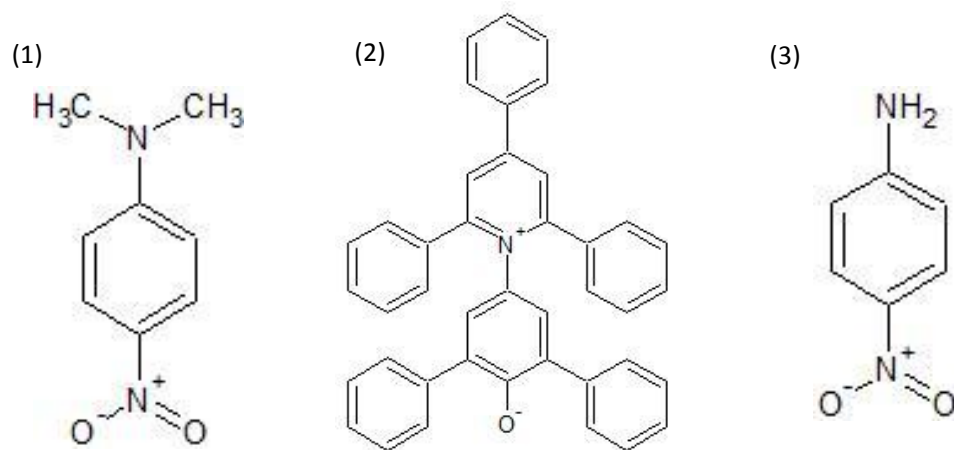


Figura 2. Estrutura molecular das sondas utilizadas: (1) 4-(dimetilamino)-nitrobenzeno; (2) 2,6-difenil-4-(2,4,6-trifenil-1 -piridinio) ou betaína de Reichardt; (3) 4-amino-nitrobenzeno

*Efeito da adição de um co-solvente em propriedades macro e microscópicas de misturas aquosas de uma alcoxiamina com interesse industrial*

# ***Capítulo II***

***-Procedimento Experimental***

*Efeito da adição de um co-solvente em propriedades macro e microscópicas de misturas aquosas de uma alcoxiamina com interesse industrial*

## Reagentes Utilizados

Os reagentes utilizados no decorrer de todas as preparações e medições experimentais foram usados exatamente como fornecidos, sem qualquer tratamento ou purificação. O composto 3-BPA foi fornecido pela *Aldrich*, com 99% de pureza. A quantidade de água, determinada por titulação coulométrica *Karl-Fischer*, foi inferior a 0,1% em massa. O 1,3PD foi fornecido pela *Merck*, com um grau de pureza de 98%. Foi determinada, também por titulação coulométrica *Karl-Fischer*, uma quantidade de água inferior a 0,05% em massa para este álcool. A água ultrapura utilizada na preparação das soluções foi purificada por um aparelho da Mili-Q tendo sido obtida com uma resistividade de 18,2 m $\Omega$ .cm<sup>2</sup>.

Para calibrar o densímetro foram utilizados padrões certificados de dodecano e tetracloroetileno, fornecidos pela *H&D Fitz-Gerald*, estando os certificados no Anexo C

As sondas moleculares utilizadas na determinação dos parâmetros de polaridade de solvente foram a 4-(dimetilamino)-nitrobenzeno (sonda 1), fornecida pela *TCl*, com uma pureza de 99%, a betaína de Reichardt com uma pureza de 90% (sonda 2), fornecida pela *Sigma Aldrich*, e a 4-amino-nitrobenzeno (sonda 3), de pureza superior a 99%, fornecida pela *Aldrich*. Por serem sensíveis à radiação luminosa, armazenaram-se ao abrigo da luz.

## Preparação de soluções.

Neste trabalho foram preparadas soluções para estudo do sistema binário 3-BPA+H<sub>2</sub>O e para o estudo do sistema pseudo-binário, onde uma mistura de 3-BPA+H<sub>2</sub>O de composição constante funcionou como solvente e o 1,3PD foi o soluto.

As soluções foram preparadas sob um fluxo de argon, pois a alcoxiamina absorve facilmente humidade existente no ar. Utilizaram-se balões volumétricos de pequenas dimensões, de 10 cm<sup>3</sup>, (exemplificados na figura 3) especialmente construídos para evitar as alterações das frações molares por evaporação. Para selar os balões usaram-se tampas de teflon rodeadas de *parafilm*. Não puderam ser utilizadas as tampas normais de teflon munidas com *o' rings* dado termos verificado que a alcoxiamina degradava o material do elastómero de que eram feitos. Por fim deixaram-se as soluções a agitar por mais de 8 horas para garantir a homogeneidade da mistura dos componentes.

A preparação de todas as misturas foi efetuada por pesagem utilizando uma balança analítica digital de 5 dígitos *Kern AEJ*.



Figura 3. Balão utilizado na preparação das misturas.

As massas foram submetidas a correção ao vácuo, de modo a eliminar o efeito da impulsão causada pelo ar sobre as amostras pesadas<sup>21</sup>. Para tal utilizou-se a seguinte expressão:

$$m = m_{ap} \left[ 1 + \rho_{ar} \left( \frac{1}{\rho} - \frac{1}{\rho_w} \right) \right] \quad (1)$$

onde  $m$  é a massa corrigida da amostra,  $m_{ap}$  é a massa aparente da amostra,  $\rho_{ar}$  é a densidade do ar,  $\rho$  é a densidade da amostra e  $\rho_w$  é a densidade dos pesos da balança.

A densidade do ar foi calculada de acordo com a seguinte expressão:

$$\rho_{ar} = \left[ \frac{0,348444P - (0,00252T - 0,020582)H}{273,15 + T} \right] \quad (2)$$

sendo  $\rho_{ar}$  a densidade do ar ( $\text{kg.m}^{-3}$ ),  $P$  a pressão (hPa ou mbar),  $T$  a temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ ) e  $H$  a humidade do ar (%).

As incertezas padrão nos valores das composições das soluções, expressas em fração molar e calculadas pelo método da propagação de erro têm um valor de  $1 \times 10^{-5}$ .

Todas as soluções antes de serem utilizadas foram desgaseificadas por submersão parcial dos balões num banho de ultrassons *Bandelin SONOREX Super 514 BH*.

## Determinação de Densidade e Velocidade de Som.

As medidas de densidade e velocidade de som foram feitas recorrendo a um densímetro/velocímetro de tubo vibrante *Anton Paar DSA 5000 M* (figura 4). O aparelho tem um controlo interno da temperatura realizado por uma unidade *Peltier*. A medição da temperatura é feita por duas sondas de platina Pt-100. Este sistema de termostatização permite medições de temperatura da amostra com uma incerteza padrão inferior a 0,01 K.

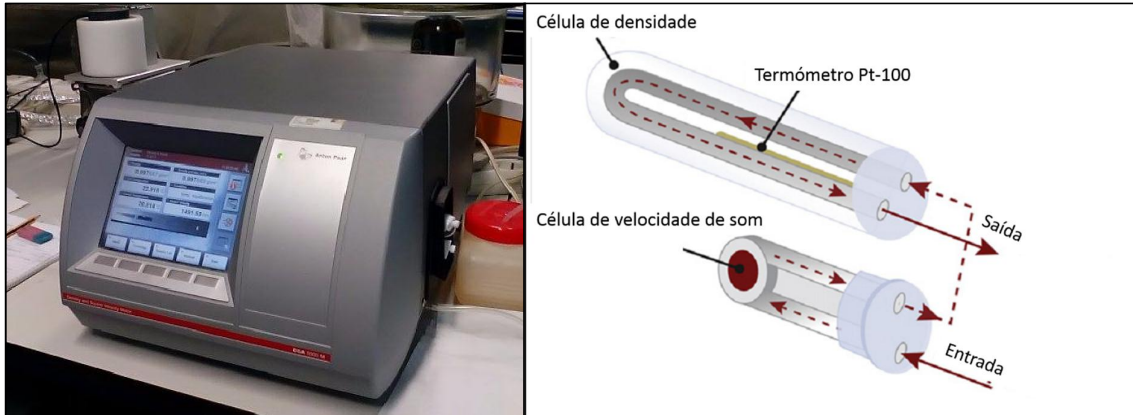


Figura 4. Densímetro/velocímetro utilizado para as determinações de velocidade de som (à esquerda). Esquema da disposição da célula de densidade e de velocidade de som, imagem retirada da referência 22 (à direita)

Para a determinação da densidade, a amostra é introduzida numa célula de vidro borossilicato em forma de U, que é excitada eletronicamente a uma frequência específica que varia de acordo com a densidade da amostra. Então, pela medição do período de oscilação da célula a densidade pode ser calculada por conversão matemática.

A conversão dos períodos de vibração medidos no *Anton Paar DSA 5000 M* foi feita de acordo com um método rigoroso desenvolvido no nosso laboratório<sup>23</sup>. Assim em lugar do procedimento recomendado pelo fabricante e que consiste na verificação do valor da densidade da água e do ar a uma única temperatura (293 K), este novo método implica a calibração regular do equipamento, a cada temperatura, com três líquidos calibrantes – a água<sup>24</sup>, o dodecano e o tetracloroetileno. Esta calibração permite a obtenção das constantes da célula,  $B$  e  $\tau_0$ , que serão utilizadas para o cálculo da densidade das amostras. A calibração é realizada uma a duas vezes por ano, sendo a densidade da água determinada antes da realização das experiências e utilizada para calcular o  $B$ .

Como referido antes, o aparelho determina simultaneamente densidades e a velocidades de som. Ao ser injetada, a amostra enche a célula da velocidade de som e a

célula da densidade, que se encontram dispostas em série (figura 4). A célula da velocidade de som possui um emissor ultrassónico numa das extremidades que emite ondas ultrassónicas com um período conhecido, sendo estas recebidas por um recetor na outra extremidade da célula. A velocidade de som é então calculada a partir do período das ondas sonoras que atravessam a amostra e a distância entre o emissor e o recetor.

Para verificar o correto funcionamento do densímetro/velocímetro, as densidades e velocidades de som do ar e da água são medidas sistematicamente antes de se iniciar as determinações dos sistemas em estudo, e comparadas com os valores de referência a  $293,15\text{K}^{24}$ .

## **Parâmetros de polaridade**

Para determinar os comprimentos de onda do máximo de absorvância para a transição menos energética de cada sonda, utilizou-se um espectrofotómetro *Nicolet Evolution 300* com uma resolução de 0,5 nm. A temperatura foi controlada por um termístor ligado a um multímetro *Tektronix DMM 4020*.

O procedimento consistiu em encher uma célula de quartzo com a amostra a analisar e em dissolver uma quantidade ínfima de sonda molecular de forma a obter espectros de absorvância máxima se situe na gama de 0,5 a 1,5 (concentração das sondas na gama de  $10^{-6}$  a  $10^{-5}$  M). Desta maneira a formação de dímeros ou agregados será minimizada. O valor do comprimento de onda registado foi o valor médio de um conjunto de 5 repetições do espectro de absorvância da sonda.



Figura 5. Espectrofotómetro (à direita) para medir os comprimentos de onda, com controlo de temperatura (à esquerda).

## Entalpias molares de solução

As medições experimentais das entalpias de solução foram realizadas recorrendo a um calorímetro *Isoperibol Thermometric Precision Solution*. Este calorímetro está dividido num vaso de *Pyrex* com um volume de 100ml, incorporando um termístor para a medir a temperatura e uma resistência para equilíbrio da mesma, e um banho termostático. Este equipamento tem uma resolução de 1  $\mu$ K, correspondendo a uma resolução de 1-4 mJ na entalpia.

Mediram-se as entalpias de solução do soluto 3-BPA em várias misturas aquosas binárias de solvente {água (1) + 3-BPA (2)} preparadas previamente e na zona mais rica em água. Para tal encheu-se cada ampola pesando com rigor cerca de 1 mg de 3-BPA. Estas ampolas foram em seguida seladas com cera e cuidadosamente colocadas no braço calorimétrico. O calor associado ao processo de quebra tomou-se como negligenciável.



Figura 6. Braço do calorímetro, com o vaso calorimétrico incorporado.

No anexo D encontra-se um exemplo do resultado de uma das experiências calorimétricas. Tal como descrito mais adiante, este processo experimental permite a determinação direta das entalpias molares parciais de excesso de solução de 3-BPA.

*Efeito da adição de um co-solvente em propriedades macro e microscópicas de misturas aquosas de uma alcoxiamina com interesse industrial*

# ***Capítulo III***

***-Registo de Resultados***

*Efeito da adição de um co-solvente em propriedades macro e microscópicas de misturas aquosas de uma alcoxiamina com interesse industrial*

Ao longo deste capítulo serão apresentados os resultados experimentais obtidos para as várias propriedades determinadas para os sistemas em estudo.

### **Sistema: {água (1) +3-BPA (2)}**

#### **Densidades e velocidades de som.**

Os valores de densidade foram obtidos a partir do período de oscilação para cada componente puro e para as suas misturas. Estes períodos foram convertidos em valores de densidade, a partir da calibração referida no Capítulo II, através da equação (3):

$$\rho = B \left( \frac{\tau^2}{\tau_0^2} - 1 \right) \quad (3)$$

onde  $\tau$  é o período de oscilação lido para cada mistura ou componente puro,  $\tau_0$  é o período de oscilação da célula no vácuo e  $B$  um parâmetro característico do densímetro. Estes dois últimos parâmetros são obtidos através da medição dos calibrantes certificados. Os valores das constantes para cada temperatura encontram-se na tabela 8 do Anexo A.

Como não existem quaisquer dados disponíveis de densidade referente a este sistema, não é possível comparar os valores obtidos.

A reprodutibilidade e a repetibilidade das medições, sendo os seus valores de 0,02 e de 0,005 kg.m<sup>-3</sup>, respetivamente.

Na tabela 1 estão registados os valores de densidade obtidos para as misturas do sistema

De forma a eliminar desvios sistemáticos na determinação das velocidades de som os valores obtidos experimentalmente,  $u'$ , foram sujeitos à seguinte correção:

$$\Delta u = u' - u_0 \quad (4)$$

$$u = \Delta u + u(\text{ref.}) \quad (5)$$

onde  $\Delta u$  é a diferença obtida entre  $u'$ , e  $u_0$ , a velocidade de som da água experimental, determinada à mesma temperatura que  $u'$ . Ao  $\Delta u$  obtido somou-se o valor de referencia para a água,  $u(\text{ref.})$ <sup>24</sup>.

Observou-se uma repetibilidade das medições de 0,02 m.s<sup>-1</sup> e uma reprodutibilidade de 0,5 m.s<sup>-1</sup>.

*Efeito da adição de um co-solvente em propriedades macro e microscópicas de misturas aquosas de uma alcoxiamina com interesse industrial*

Tabela 1. Densidades,  $\rho$  / (kg.m<sup>-3</sup>), para o sistema {água (1) +3-BPA (2)} na gama de temperatura  $T = (283,15 \text{ a } 303,15) \text{ K}$  e à pressão  $P = 0,1 \text{ MPa}$ .

$x_2$	283,15 K	288,15 K	293,15 K	298,15 K	303,15 K
0,00000	999,699	999,099	998,203	997,043	995,645
0,00108	999,084	998,461	997,538	996,354	994,926
0,00393	997,672	996,947	995,933	994,481	993,149
0,00610	996,728	995,910	994,834	993,486	991,898
0,00826	995,916	995,008	993,820	992,379	990,703
0,01222	994,504	993,357	991,922	990,227	988,305
0,01502	993,284	991,881	990,208	988,319	986,236
0,01955	991,197	989,325	987,362	985,255	982,994
0,02237	989,672	987,776	985,721	983,520	981,177
0,02501	988,233	986,228	984,077	981,810	979,394
0,02839	986,421	984,293	982,040	979,665	977,166
0,03137	984,820	982,596	980,268	977,814	975,242
0,03725	981,871	979,430	976,850	974,279	971,558
0,04061	980,143	977,678	975,111	972,429	969,679
0,06021	971,184	968,322	965,396	962,385	959,295
0,07087	966,784	963,757	960,809	957,523	954,286
0,09798	957,098	953,744	950,338	946,881	943,356
0,13262	946,988	943,353	939,678	935,959	932,190
0,18542	934,508	930,611	926,678	922,709	918,700
0,23439	925,056	921,014	916,943	912,839	908,695
0,28875	916,161	912,015	907,848	903,643	899,405
0,39037	902,465	898,207	893,922	889,621	885,285
0,47253	893,332	889,014	884,674	880,324	875,941
0,53104	887,679	883,349	878,990	874,609	870,207
0,59160	882,347	877,990	873,619	869,231	864,813
0,65799	877,428	873,054	868,668	864,267	859,846
0,70809	873,000	868,617	864,235	859,831	855,415
0,78778	867,962	863,571	859,170	854,759	850,334
0,88295	862,240	857,848	853,449	849,043	844,625
0,91768	860,235	855,843	851,446	847,043	842,638
0,96265	857,629	853,238	848,846	844,449	840,047
1,00000	855,839	851,457	847,073	842,685	838,288

Tabela 2. Velocidades de som,  $u$  / (m.s<sup>-1</sup>), para o sistema {água (1) +3-BPA (2)} na gama de temperatura  $T = (283,15 \text{ a } 303,15) \text{ K}$  e à pressão  $P = 0,1 \text{ MPa}$ .

$x_2$	283,15 K	288,15 K	293,15 K	298,15 K	303,15 K
0,00000	1447,59	1466,70	1482,66	1497,00	1509,44
0,00108	1455,78	1474,26	1490,06	1503,55	1515,41
0,00393	1478,07	1494,52	1508,50	1520,26	1530,60
0,00610	1494,28	1509,20	1521,32	1531,80	1540,83
0,00826	1508,17	1521,55	1532,70	1541,67	1549,22
0,01222	1532,10	1541,05	1546,81	1551,13	1554,13
0,01502	1540,68	1545,20	1548,18	1550,20	1552,03
0,01955	1544,31	1545,68	1546,52	1547,23	1548,13
0,02237	1543,24	1544,47	1544,88	1545,45	1545,61
0,02501	1540,69	1542,58	1543,61	1543,89	1543,67
0,02839	1540,26	1541,84	1542,26	1542,12	1541,22
0,03137	1541,86	1542,31	1541,45	1540,50	1538,92
0,03725	1542,56	1542,10	1540,23	1538,14	1535,27
0,04061	1542,30	1541,33	1538,91	1536,26	1532,97
0,06021	1543,61	1539,46	1533,79	1527,96	1521,57
0,07087	1541,41	1536,65	1530,53	1523,59	1515,94
0,09798	1540,25	1531,70	1522,41	1512,35	1502,16
0,13262	1533,00	1522,51	1510,88	1498,81	1486,33
0,18542	1522,34	1508,44	1493,53	1479,15	1464,49
0,23439	1509,27	1494,08	1477,94	1462,44	1446,69
0,28875	1493,84	1478,03	1461,95	1445,52	1429,38
0,39037	1471,34	1454,56	1437,47	1419,44	1402,33
0,47253	1455,98	1438,41	1420,23	1402,13	1384,49
0,53104	1446,65	1428,66	1410,04	1391,77	1373,72
0,59160	1436,42	1420,18	1399,30	1380,81	1362,50
0,65799	1428,23	1409,65	1390,34	1371,39	1352,65
0,70809	1420,09	1401,26	1382,09	1362,49	1343,82
0,78778	1410,16	1391,10	1371,30	1352,10	1333,19
0,82769	1405,45	1386,20	1365,93	1347,31	1327,16
0,88295	1399,81	1380,41	1360,21	1340,61	1321,25
0,91768	1394,89	1375,64	1355,64	1336,09	1316,65
0,96265	1389,36	1370,08	1349,99	1330,33	1310,70
1,00000	1387,33	1367,30	1346,70	1326,39	1306,74

## Comprimentos de onda.

Começou-se por testar o aparelho determinando os comprimentos de onda,  $\lambda$ , das transições eletrônicas das sondas estudadas na região do UV-Vis. em ciclohexano ( $C_6H_{12}$ ), metanol, hexametilfosforamida (HMPA) e dimetilsulfoxido (DMSO). Os valores de comprimento de onda obtidos encontram-se na tabela 18 do anexo A.

Seguidamente foram determinados os comprimentos de onda das sondas, nas misturas de {água (1) + 3-BPA (2)} às temperaturas de 293,15 K, 298,15 K e 303,15 K. Na tabela 3 encontram-se os resultados obtidos de cada sonda no sistema, a diferentes temperaturas. Cada valor a média de cinco determinações.

Tabela 3. Comprimentos de onda  $\lambda$  / (nm) e os respetivos desvios padrão (entre parêntesis), para várias composições do sistema {água (1) + 3-BPA (2)} na gama de temperatura  $T = (293,15$  a  $303,15)$  K e à pressão  $P = 0,1$  MPa, para as sondas: (1) 4-(dimetilamino)-nitrobenzeno; (2) betaína de Reichardt; (3) 4-amino-nitrobenzeno.

	293,15 K			298,15 K			303,15 K		
$x_2$	$\lambda_1$	$\lambda_2$	$\lambda_3$	$\lambda_1$	$\lambda_2$	$\lambda_3$	$\lambda_1$	$\lambda_2$	$\lambda_3$
0,00000	422,5		378	423,5	453,0 <sup>a</sup>	377,5	423,5		377
	(0,3)		(0,3)	(0,3)		(0,3)	(0,3)		(0,3)
0,12754	397,6	556,7	375,8	397,2	556,4	375,3	396,6	555,9	374,7
	(0,3)	(0,6)	(0,8)	(0,8)	(0,3)	(0,6)	(0,6)	(1,1)	(0,6)
0,23903	395,9	571,5	376,3	394,7	571,6	375,6	394,4	572,7	374,8
	(0,5)	(0,7)	(0,9)	(0,5)	(0,3)	(0,9)	(0,6)	(0,4)	(0,8)
0,34731	394,0	589,1	377,4	393,1	589,1	376,7	393,6	588,8	375,4
	(0,7)	(0,6)	(0,5)	(0,5)	(0,7)	(0,6)	(0,9)	(1,0)	(0,7)
0,51943	388,9	624,3	378,1	390,8	620,8	377,1	390,2	621,2	376,5
	(0,3)	(0,5)	(0,3)	(0,3)	(0,5)	(0,5)	(0,4)	(0,8)	(0,4)
0,64890	388,6	-	378,3	387,8	-	377,6	386,1	-	376,6
	(0,3)		(0,4)	(0,5)		(1,0)	(0,5)		(0,85)
0,83805	384,9	-	377,0	384,4	-	376,2	383,8	-	375,1
	(0,7)		(0,4)	(0,4)		(0,4)	(0,8)		(0,7)
0,91777	383,7	-	375,6	382,8	-	374,9	382,8	-	373,9
	(0,4)		(0,6)	(0,3)		(0,4)	(0,3)		(0,4)
1,00000	382,7	-	371,8	382,3	-	371,6	382,1	-	371,4
	(0,6)		(0,6)	(0,4)		(0,6)	(0,7)		(0,4)

a – valor da referência 16

Não foi possível determinar os comprimentos de onda para a betaína de Reichardt (sonda 2), para as misturas com fração molar  $x_2 > 0,5$ . A adição da sonda molecular às misturas binárias dava origem uma solução de cor azul que depressa se desvanecia e passando a amarelo. Este tipo de fenómeno normalmente é associado à protonação da betaína na presença de ácidos fortes<sup>16</sup>, o que, no entanto, não justificará a presente observação.

### **Entalpias de solução.**

Determinadas as entalpias molares de solução do 3-BPA, a diluição infinita em misturas binárias aquosas de 3-BPA (na zona mais rica em água) a 298,15 K. A zona mais diluída corresponde à formulação de maior interesse na preparação das tintas de jato enunciadas na *Introdução*.

Na tabela 4 encontram-se os valores determinados de  $\Delta H_{sol}$  determinados para as misturas do sistema binário

*Efeito da adição de um co-solvente em propriedades macro e microscópicas de misturas aquosas de uma alcoxiamina com interesse industrial*

Tabela 4 Valores da entalpia de solução,  $\Delta H_{sol} / kJ.mol^{-1}$  e respectivos desvios padrão (entre parêntesis), para as várias misturas do sistema {água (1) + 3-BPA (2)}, para  $T = 298,15$  K.

$x_2$	$\Delta H_{sol} / kJ.mol^{-1}$
0,00000	-30,52 (0,02)
0,00223	-29,50 (0,05)
0,00311	-28,94 (0,03)
0,00419	-26,05 (0,01)
0,00495	-25,84 (0,01)
0,00836	-23,97 (0,02)
0,01011	-21,77 (0,01)
0,02006	-16,43 (0,01)
0,04909	-14,91 (0,02)
0,09920	-13,20 (0,02)

**Sistema: {água (1) + 3-BPA (2)}+ 1,3PD (3)**

As densidades e as velocidades de som para o sistema {água (1) + 3-BPA (2)} + 1,3PD (3) foram determinadas para misturas que continham uma quantidade fixa de uma mistura binária {água (1) + 3-BPA (2)} ( $x_2 = 0,0062$ ) e diferentes quantidades de 1,3PD

Nas tabelas seguintes (5 e 6) estão representados os valores determinados para ambas as propriedades, para as temperaturas 283,15 K; 288,15 K; 293,15 K; 298,15 K e 303,15 K.

Tabela 5. Densidades,  $\rho$  / (kg.m<sup>-3</sup>), para o sistema {água (1) +3-BPA (2)}+1,3PD, para a gama de temperatura  $T = (283,15 \text{ a } 303,15)$  K e à pressão  $P = 0,1$  MPa.

$x_{1,3PD}$	283,15 K	288,15 K	293,15 K	298,15 K	303,15 K
0,00000	996,792	995,991	994,841	993,428	991,893
0,10026	1023,426	1021,508	1019,450	1017,260	1014,931
0,19996	1039,694	1037,124	1034,475	1031,751	1028,943
0,29644	1048,622	1045,758	1042,840	1039,885	1036,858
0,39067	1053,669	1050,671	1047,637	1044,559	1041,446
0,48926	1056,682	1053,607	1050,508	1047,387	1044,220
0,58074	1058,228	1055,118	1051,996	1048,848	1045,669
0,67968	1059,093	1055,968	1052,832	1049,678	1046,504
0,77543	1059,417	1056,290	1053,146	1049,994	1046,821
0,86381	1059,513	1056,362	1053,215	1050,066	1046,902
1,00000	1059,629	1056,465	1053,302	1050,143	1046,988

*Efeito da adição de um co-solvente em propriedades macro e microscópicas de misturas aquosas de uma alcoxiamina com interesse industrial*

Tabela 6. Velocidades de som,  $u$  / (m.s<sup>-1</sup>), para o sistema {água (1) +3-BPA (2)} + 1,3PD (3) para a gama de temperatura  $T = (283,15 \text{ a } 303,15) \text{ K}$  e à pressão  $P = 0,1 \text{ MPa}$ .

$x_{1,3PD}$	283,15 K	288,15 K	293,15 K	298,15 K	303,15 K
0,00000	1495,01	1510,12	1522,55	1532,69	1541,58
0,10026	1656,41	1656,10	1655,21	1653,71	1651,54
0,19996	1722,28	1716,14	1709,57	1702,60	1695,27
0,29644	1741,50	1732,75	1723,71	1714,35	1703,80
0,39067	1741,41	1731,27	1720,90	1710,39	1699,76
0,48926	1731,50	1720,66	1709,69	1698,64	1687,56
0,58074	1718,52	1707,33	1696,08	1684,81	1673,51
0,6797	1703,00	1691,71	1680,33	1668,99	1657,69
0,77543	1688,57	1677,03	1665,59	1654,24	1642,92
0,86381	1676,05	1664,45	1652,97	1641,56	1630,24
1,00000	1659,19	1647,57	1636,01	1624,55	1613,19

## ***Capítulo IV***

***-Tratamento e discussão de resultados.***

*Efeito da adição de um co-solvente em propriedades macro e microscópicas de misturas aquosas de uma alcoxiamina com interesse industrial*

**Sistema: {água (1) +3-BPA (2)}****Ajustes às densidades e velocidades de som**

Foram feitos ajustes polinomiais aos resultados experimentais de densidade e de velocidade de som. A equação 6 refere-se ao ajuste em função da temperatura efetuado para o 3-BPA pura e a equação 7 refere-se ao ajuste polinomial em função da composição para as misturas binárias de {água (1) + 3-BPA (2)}. Para densidade do sistema binário ajustaram-se dois polinómios diferentes (um para  $x_2 < 0,03$  e o outro para a restante gama de composições) de modo a descrever melhor a variação da densidade. Foram também ajustados dois polinómios para as velocidades de som em função da composição para as mesmas regiões de  $x_2$ . A escolha do melhor ajuste foi feita usando uma análise estatística baseada no desvio padrão do ajuste, nas incertezas padrão que afetam os coeficientes de ajuste e ainda no teste F. Os parâmetros para cada ajuste encontram-se nas tabelas 9-12 do anexo A.

$$x = \sum_{i=0}^n a_i T^i \quad (6) \qquad x = \sum_{i=0}^n a_i x_2^i \quad (7)$$

Com  $x = \rho$  ou  $u$

Nas figuras seguintes (7-10), apresentam-se os gráficos com os resultados experimentais de densidade e velocidade de som da 3-BPA pura e do sistema {água (1) + 3-BPA (2)}, a várias composições e várias temperaturas.

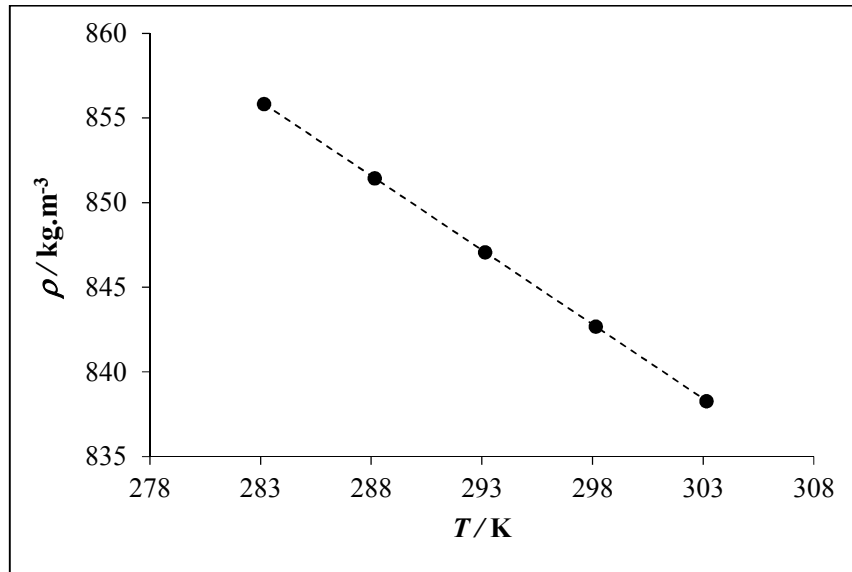


Figura 7. Densidades,  $\rho / (\text{kg.m}^{-3})$ , da 3-BPA na gama de temperatura  $T = (283,15 \text{ até } 303,15) \text{ K}$  e à pressão  $P = 0,1 \text{ MPa}$ . A linha tracejada representa o ajuste polinomial feito aos pontos experimentais.

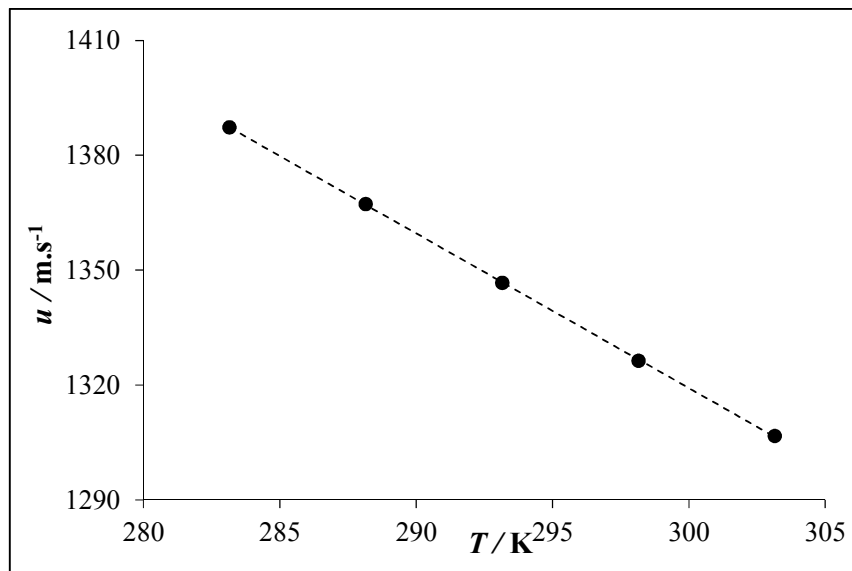


Figura 8. Velocidades de som,  $u / (\text{m.s}^{-1})$  da 3-BPA na gama de temperatura  $T = (283,15 \text{ até } 303,15) \text{ K}$  e à pressão  $P = 0,1 \text{ MPa}$ . A linha tracejada representa o ajuste polinomial feito aos pontos experimentais.

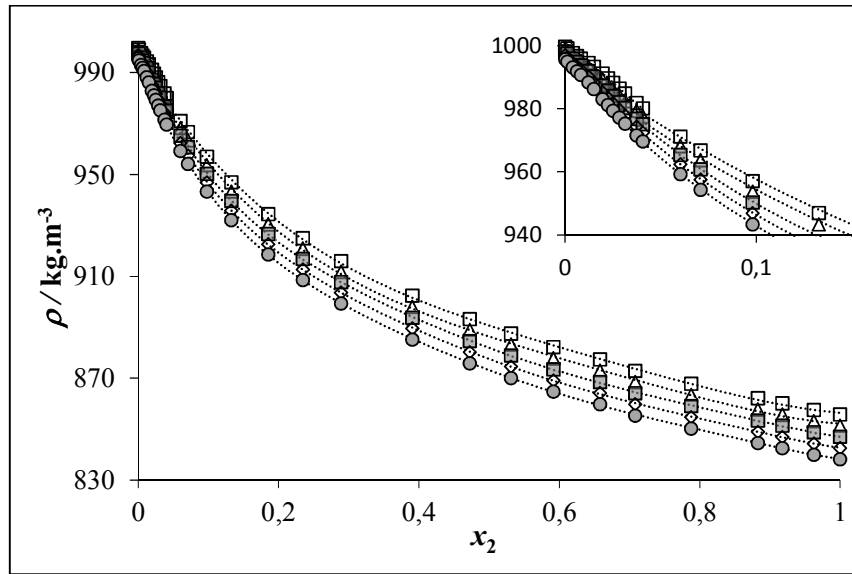


Figura 9. Densidades,  $\rho$  / ( $\text{kg.m}^{-3}$ ), para o sistema {água (1) +3-BPA (2)} para: ( $\square$ ),  $T = 283,15$  K; ( $\blacktriangle$ ),  $T = 288,15$  K; ( $\blacksquare$ ),  $T = 293,15$  K; ( $\diamond$ ),  $T = 298,15$  K e ( $\bullet$ ),  $T = 303,15$  K. As linhas tracejadas representam os ajustes polinomiais feitos aos valores experimentais.

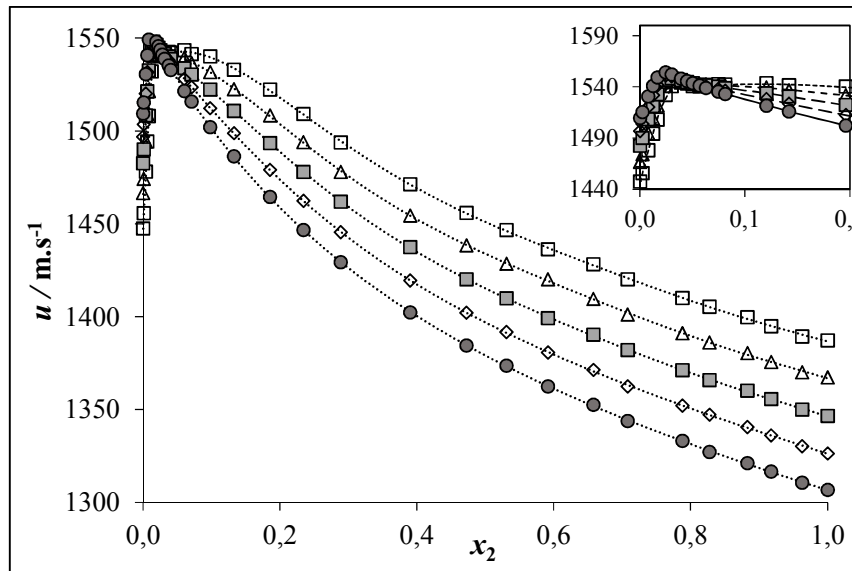


Figura 10. Velocidades de som,  $u$  / ( $\text{m.s}^{-1}$ ), para o sistema {água (1) +3-BPA (2)} para: ( $\square$ ),  $T = 283,15$  K; ( $\blacktriangle$ ),  $T = 288,15$  K; ( $\blacksquare$ ),  $T = 293,15$  K; ( $\diamond$ ),  $T = 298,15$  K e ( $\bullet$ ),  $T = 303,15$  K. As linhas tracejadas representam os ajustes polinomiais feitos aos valores experimentais.

## **Volumes molares**

O volume molar,  $V_m$ , é uma das propriedades mais importantes a ter em conta quando se analisam misturas de solventes. O conhecimento dos valores de  $V_m$  é uma mais-valia quer a nível industrial quer científico. Para determinar os volumes molares de uma mistura utiliza-se a seguinte expressão:

$$V_m = \sum_{i=1}^n \frac{x_i M_i}{\rho} \quad (8)$$

onde  $x_i$  é a fração molar do componente  $i$ ,  $M_i$  a massa molecular do componente  $i$  e  $\rho$  a densidade da mistura. Os desvios ao comportamento ideal de uma mistura podem ser expressos através dos volumes molares de excesso,  $V_m^E$ , calculados a partir da equação (9):

$$V_m^E = V_m - V_m^{id} \quad (9)$$

O volume molar ideal,  $V_m^{id}$ , é determinado aplicando a seguinte regra de mistura válida para as propriedades Gibbsianas<sup>25</sup>:

$$Q^{id} = \sum_{i=1}^n Q_i^* x_i \quad (10)$$

sendo  $Q^{id}$  a propriedade ideal e  $Q_i^*$  a propriedade para o componente puro. Através dos valores experimentais de densidade para as misturas binárias {água (1) + 3-BPA (2)} calcularam-se os volumes molares de excesso em toda a gama de composições e no intervalo de temperatura entre 283,15 K e 303,15 K.

Aos valores obtidos de  $V_m^E$  foram ajustados polinómios do tipo Redlich-Kister (R-K)<sup>26</sup>, equação 11, que descrevem adequadamente o comportamento das propriedades de excesso de misturas binárias.

$$Q_m^E = x_1 x_2 \sum_{k=0}^n A_k (1 - 2x_2)^k \quad (11)$$

onde  $Q_m^E$  é a propriedade de excesso a descrever.

A escolha do número de parâmetros que melhor se adequa a cada conjunto de  $V_m^E$ , foi feita recorrendo a uma análise estatística baseada no desvio padrão do ajuste, no desvio padrão de cada parâmetro e no teste F.

Após uma análise mais detalhada, e à semelhança de trabalhos anteriores<sup>8</sup> verificou-se não ser possível efetuar um único ajuste que conseguisse descrever

adequadamente o comportamento do sistema ao longo de toda a gama de composições. Assim usou-se um polinómio R-K na região mais rica em água  $x_2 < 0,03$  e outro na restante gama de composições.

Na figura 11 estão representados os valores de  $V_m^E$  para os extremos da gama de temperatura estudada (283,15 K e 303,15 K), afetados por uma incerteza padrão inferior a  $2 \times 10^{-9} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ . Na tabela 13 do Anexo A encontram-se os parâmetros dos polinómios R-K ajustados para cada temperatura.

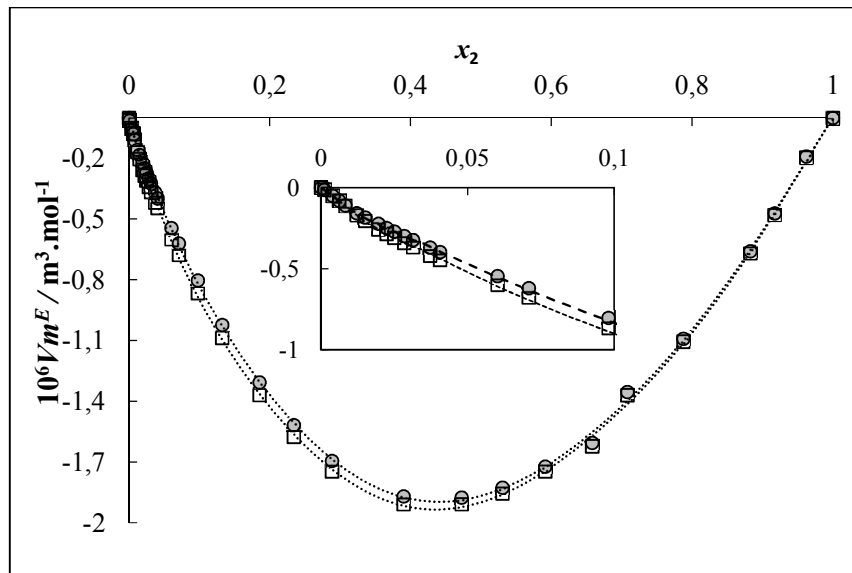


Figura 11. Volume molar de excesso,  $V_m^E / (\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$ , para o sistema {água (1) +3-BPA (2)} para: ( $\square$ ),  $T = 283,15 \text{ K}$  e ( $\bullet$ ),  $T = 303,15 \text{ K}$ . As linhas a tracejado representam os ajustes Redlich-Kister definidos para os valores experimentais.

Como se pode observar, os valores de  $V_m^E$  são negativos em toda a gama de composições da 3-BPA, o que mostra que as moléculas na mistura se compactam de forma mais eficiente relativamente a um comportamento ideal. A sua variação com a temperatura é pouco significativa. No entanto, na gama de composição ( $0 < x_2 < 0,5$ ) é possível observar que o desvio à idealidade diminui com o aumento da temperatura.

Com o objetivo de se obter uma informação mais detalhada sobre a natureza das interações existentes em solução recorreu-se à determinação dos volumes molares aparentes e dos volumes molares parciais, propriedades estas que possibilitam a observação das contribuições de cada um dos componentes da mistura<sup>27</sup>.

O volume molar aparente,  $V_{\varphi,i}$ , é o volume que seria atribuído a uma mole de um componente em solução, assumindo que o outro componente contribuiria para o volume

de forma ideal. Os volumes molares aparentes do componente 2 numa mistura binária podem ser calculados da seguinte forma:

$$V_{\varphi,2} = [x_1 M_1 (\rho_1^* - \rho) / x_2 \rho \rho_1^*] + M_2 / \rho \quad (12)$$

Na figura 12 apresentam-se os valores obtidos para a 3-BPA no sistema {água (1) + 3-BPA (2)} às cinco temperaturas experimentais.

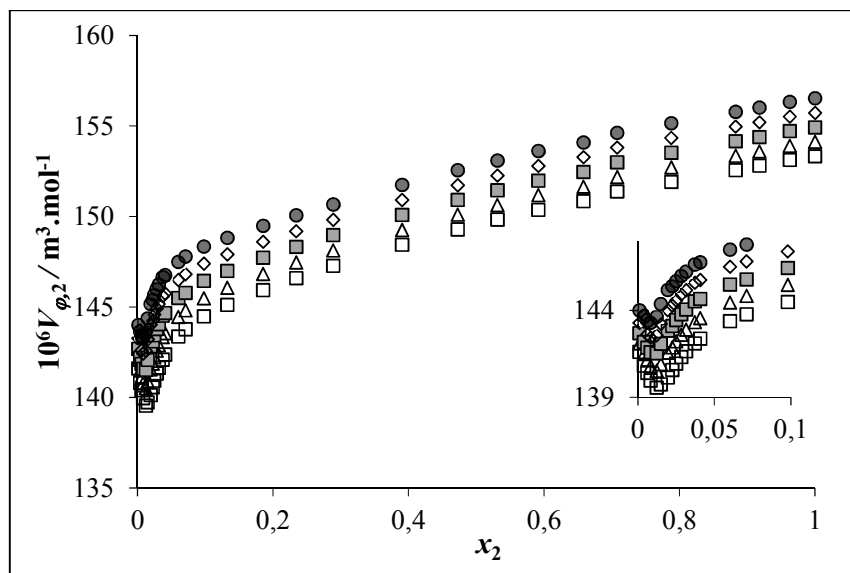


Figura 12. Volume molar aparente da 3-BPA,  $V_{\varphi,2} / (\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$ , no sistema {água (1) + 3-BPA (2)} para: ( $\square$ ),  $T = 283,15 \text{ K}$ ; ( $\blacktriangle$ ),  $T = 288,15 \text{ K}$ ; ( $\blacksquare$ ),  $T = 293,15 \text{ K}$ ; ( $\diamond$ ),  $T = 298,15 \text{ K}$  e ( $\bullet$ ),  $T = 303,15 \text{ K}$ .

Nas regiões ricas em água observam-se mínimos para os valores de  $V_{\varphi,2}$  que tendem a ser menos acentuados à medida que aumenta a temperatura, sugerindo a existência de alterações nos padrões de agregação molecular da 3-BPA

O volume molar parcial  $V_i$ , de um componente  $i$  num dado sistema é igual à variação infinitesimal do volume em ordem à variação infinitesimal do número de moles de substância que está a ser adicionada mantendo constante o número de moles dos outros componentes da mistura, por outras palavras é a variação de volume quando se adiciona uma pequena quantidade de componente  $i$  a um volume total infinito.

As expressões utilizadas no cálculo dos volumes molares parciais de excesso,  $V_i^E$ , para cada um dos componentes numa mistura binária são:

$$V_1^E = V_m^E - x_2 \frac{dV_m^E}{dx_2} \quad (13)$$

$$V_2^E = V_m^E + (1 - x_2) \frac{dV_m^E}{dx_2} \quad (14)$$

Para calcular as derivadas parciais dos volumes molares de excesso utilizaram-se os polinómios ajustados aos  $V_m^E$  determinados anteriormente. Na figura 13 apresenta-se o comportamento de  $V_i^E$  em função da composição para cada um dos componentes às temperaturas de 283,15 K e 303,15 K (correspondentes aos extremos da gama de temperatura estudada).

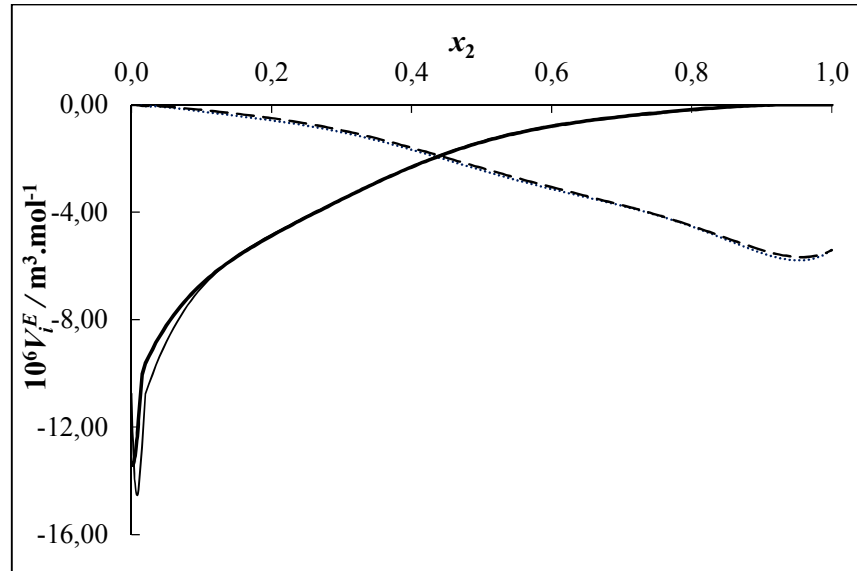


Figura 13. Volumes molares parciais de excesso,  $V_i^E / (\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$ , no sistema {água (1) + 3-BPA (2)}, para a pressão  $P = 0,1 \text{ MPa}$  e para as temperaturas  $T = 283,15 \text{ K}$ : ( $\cdots$ ),  $V_1^E$  e ( $-$ ),  $V_2^E$ ; e  $T = 303,15 \text{ K}$ : ( $--$ ),  $V_1^E$  e ( $\leftarrow$ ),  $V_2^E$

Os volumes molares parciais de excesso mostram-se mais eficientes na separação das contribuições de cada um dos componentes da mistura, possibilitando a recolha de informação estrutural mais aprofundada. De facto, na representação gráfica de  $V_2^E$  versus  $x_2$ , além do mínimo na região mais rica em água, já notado na figura 12, observam-se várias zonas de comportamento correspondentes a diferentes declives que se vão atenuando à medida que os valores de  $x_2$  tendem para 1. Na zona rica em água, o mínimo observado será devido ao efeito hidrofóbico e à sobreposição das esferas de solvatação de pares soluto-soluto, dando origem à contração de volume observada. Com o aumento da temperatura, observa-se quer um desvanecimento do mínimo quer o seu deslocamento para valores de  $x_2$  iguais a zero. Isto vem confirmar a prevalência do efeito hidrofóbico nesta zona muito rica em água.

As diferentes variações de declive observadas na curva de  $V_2^E$  versus  $x_2$  para valores de  $x_2 > 0,02$  indiciam distintos padrões de agregação. Devido ao carácter anfifílico das moléculas de 3-BPA, com o aumento da sua concentração haverá uma

agregação hidrofóbica de modo a minimizar o contacto direto entre as suas cadeias alquílicas ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ ) e as moléculas de água, resultando na formação de agregados pseudo-micelares. À medida que se aumenta a composição de 3-BPA a forma da curva sugere a formação de diferentes agregados, provavelmente agregados esféricos e, seguidamente, na zona  $0,2 < x_2 < 0,5$  onde o andamento da curva é praticamente linear, agregados lamelares. As subseqüentes alterações de declives indiciam ainda a existência de outros padrões estruturais que na zona mais rica em 3-BPA serão provavelmente do tipo micelares invertidas.

Seguidamente, calcularam-se e analisaram-se as propriedades a diluição infinita uma vez que nos permitem inferir sobre as interações soluto-solvente.

No cálculo dos volumes molares parciais de excesso a diluição infinita, a cada temperatura, usaram-se os parâmetros de ajuste de R-K feitos aos volumes molares de excesso usando  $B_i$  para  $V_1^{E,\infty}$  e  $A_i$  para  $V_2^{E,\infty}$ , pois temos que:

$$V_{\phi,i}^E = \frac{V_m^E}{x_i} \quad (15)$$

e ao substituir  $V_m^E$  na equação 15 pelo ajuste R-K obtido e para quando  $x_i$  tende para zero,  $V_i^{E,\infty}$  pode ser expresso em termos dos coeficientes do ajuste R-K.

$$\lim_{x_1 \rightarrow 0} V_{\phi,1}^E = V_1^{E,\infty} = \sum_{k=\text{par}} A_k - \sum_{k=\text{impar}} A_k \quad (16)$$

$$\lim_{x_2 \rightarrow 0} V_{\phi,2}^E = V_2^{E,\infty} = \sum_k A_k \quad (17)$$

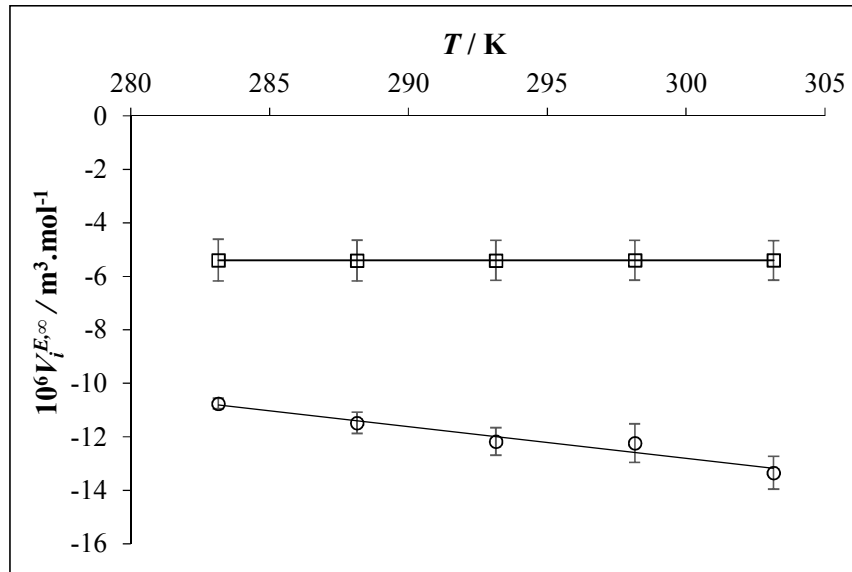


Figura 14. Volume molar parcial de excesso a diluição infinita,  $V_i^{E,\infty} / (\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$ , no sistema {água (1) +3-BPA (2)} para a gama de temperatura  $T = (283,15 \text{ a } 303,15) \text{ K}$ . (□),  $V_1^{E,\infty}$ ; (○),  $V_2^{E,\infty}$ .

Na figura 14 apresentam-se os valores de  $V_i^{E,\infty}$  obtidos e as respetivas barras de erro (os valores numéricos encontram-se na tabela 16 do anexo A). Como é possível verificar os valores do volume molar parcial de excesso a diluição infinita são negativos para ambos os componentes, às várias temperaturas estudadas. Observa-se ainda que enquanto para a água os valores de  $V_1^{E,\infty}$  praticamente não se alteram com o aumento da temperatura, os valores de  $V_2^{E,\infty}$  são cada vez mais negativos à medida que a temperatura aumenta. Este declive negativo é associado à diminuição do efeito de hidratação hidrofóbica o que corrobora afirmações anteriores.

## Expansões isobáricas molares

As expansões isobáricas descrevem a variação do volume da mistura em função da temperatura, podendo ser descritas pela seguinte equação<sup>28</sup>:

$$E_{p,m} = \left( \frac{dV_m}{dT} \right)_p \quad (18)$$

Continuando a analisar a diferença de comportamento relativamente à idealidade, foram calculadas as expansões isobáricas molares de excesso. Na figura 15 podemos

observar a variação da expansão isobárica molar de excesso com a variação da composição da mistura e a temperatura, afetados por uma incerteza padrão de  $4 \times 10^{-10} \text{ m}^3 \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

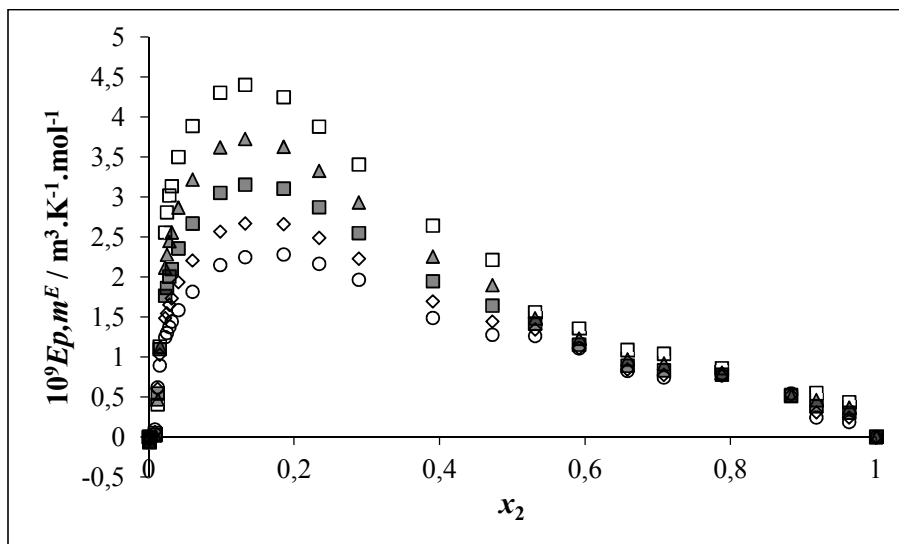


Figura 15. Expansão isobárica molar de excesso,  $E_{p,m}^E / (\text{m}^3 \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$ , para o sistema {água (1) +3-BPA (2)} para: ( $\square$ ),  $T = 283,15 \text{ K}$ ; ( $\blacktriangle$ ),  $T = 288,15 \text{ K}$ ; ( $\blacksquare$ ),  $T = 293,15 \text{ K}$ ; ( $\diamond$ ),  $T = 298,15 \text{ K}$  e ( $\circ$ ),  $T = 303,15 \text{ K}$ .

Os valores positivos desta propriedade evidenciam que as misturas formadas têm uma estrutura mais expansível do que a dos componentes puros, verificando-se esta ocorrência mais acentuadamente na gama de composições de  $x_2 < 0,5$ . É também nesta gama de composições que se dá a maior variação dos valores de  $E_{p,m}^E$  com a temperatura. Estas observações que sugerem a formação de agregados mais expansíveis corroboram a informação obtida através dos  $V_m^E$ , que indicavam a formação de agregados mais expansíveis na região descrita pela primeira metade do gráfico da figura 11.

## Compressões isentrópicas molares

Outra propriedade indicativa de alterações estruturais no seio de misturas de solventes é a compressão isentrópica molar  $K_{S,m}$ . Esta propriedade é definida por:

$$K_{S,m} = \left( \frac{dV}{dP} \right)_S = V_m \cdot \kappa_S \quad (19)$$

onde  $\kappa_S$  é a compressibilidade isentrópica da mistura e é definida por:

$$\kappa_S = \frac{1}{\rho u^2} \quad (20)$$

Assim, a partir dos valores de densidade e de velocidade de som determinados para o sistema {água (1) + 3-BPA (2)} foi possível determinar os valores de  $K_{S,m}$  para toda a gama de composições e para as várias temperaturas estudadas.

Tal como para os volumes molares, as propriedades de excesso aqui também podem ser utilizadas para ver a diferença entre o estado real e o estado ideal. Contudo, a  $K_{S,m}$  não é uma propriedade Gibbsiana<sup>25</sup>, logo a regra de mistura média aplicada ao  $V_m^{id}$  não pode ser aplicada nesta situação, sendo utilizada a seguinte expressão:

$$K_{S,m}^{id} = K_{T,m}^{id} - T \frac{E_{p,m}^{id}}{C_{p,m}^{id}} \quad (21)$$

sendo,  $C_{p,m}^{id}$ , a capacidade calorífica molar ideal,  $K_{T,m}^{id}$  a compressão isotérmica molar ideal e  $E_{p,m}^{id}$  a expansão isobárica molar ideal. Estas três propriedades podem ser determinadas utilizando a equação 10. Para a 3-BPA, a  $C_{p,m}$  foi determinada pelo método de contribuição de grupos de Missenrd<sup>29</sup>.

Na tabela 14 do anexo A estão os valores de  $C_{p,m}$ ,  $K_{T,m}$ ,  $E_{p,m}$  e  $K_{S,m}$  para cada um dos componentes do sistema binário {água (1) + 3-BPA (2)}, para as cinco temperaturas estudadas.

Na figura 16 apresentam-se as compressões isentrópicas molares de excesso do sistema binário em estudo, para as duas temperaturas extremas estudadas, a mais elevada e a mais baixa. A incerteza padrão associada a estes valores é inferior a  $0,1 \times 10^{-15} \text{ m}^3 \cdot \text{Pa}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Aos valores calculados de  $K_{S,m}^E$  foram ajustados polinómios do tipo R-K para descrever o seu comportamento. Tal como nos  $V_m^E$ , verificou-se não ser possível efetuar um único ajustes que descrevesse adequadamente o comportamento do sistema ao longo de toda a gama de composição. Assim ajustou-se um polinómio de R-K para a região mais rica em água,  $x_2 < 0,03$ , e outro para a restante gama de composições. Na tabela 15 do anexo A encontrando-se os parâmetros obtidos para cada ajuste.

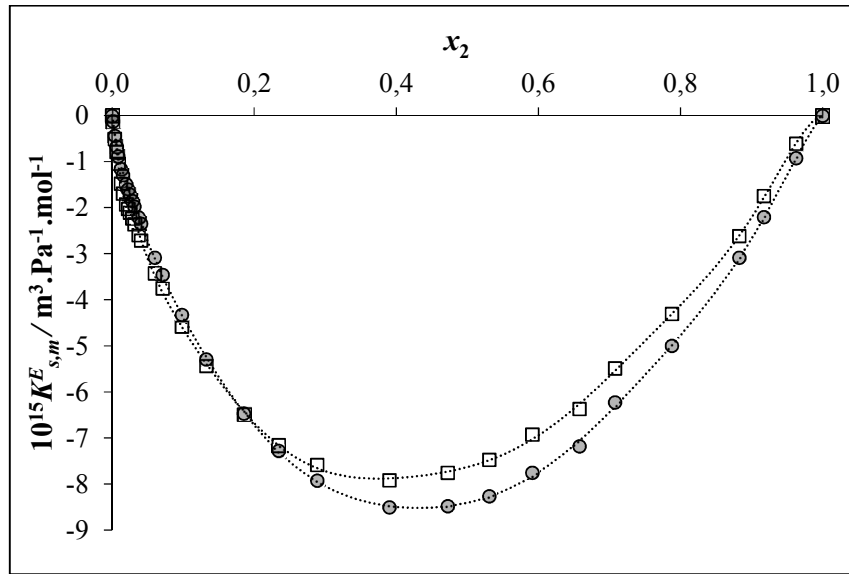


Figura 16.  $K_{S,m}^E / (\text{m}^3.\text{Pa}^{-1}.\text{mol}^{-1})$ , para o sistema {água (1) +3-BPA (2)} para: ( $\square$ ),  $T = 283,15 \text{ K}$  e ( $\bullet$ ),  $T = 303,15 \text{ K}$ . As linhas a tracejado representam os ajustes Redlich-Kister definidos para os valores experimentais.

Como é possível observar os valores de  $K_{S,m}^E$  são negativos em toda a gama de composições indicando uma perda de compressibilidade face comportamento ideal. Perto da fração molar  $x_2 = 0,2$  existe um ponto onde os valores de  $K_{S,m}^E$  são coincidentes para as várias temperaturas estudadas. Sendo que para valores de  $x_2 < 0,2$  os valores  $K_{S,m}^E$  aumentam ligeiramente com o aumento da temperatura, por outro lado para valores de  $x_2 > 0,2$  os valores de  $K_{S,m}^E$  são cada vez mais negativos com o aumento de temperatura. Nesta região as diferenças entre temperaturas são mais significativas.

Mais uma vez, de forma a separar as contribuições de cada um dos componentes para esta propriedade, calcularam-se as compressões isentrópicas molares aparentes e as compressões isentrópicas molares parciais de excesso.

A compressão isentrópica molar aparente da 3-BPA,  $K_{S,\varphi,i}$  é dada pela expressão:

$$K_{S,\varphi,2} = \frac{M_2 \kappa_S}{\rho} - \frac{M_1 (1-x_2) (\kappa_{S,1}^* \rho - \kappa_S \rho_1^*)}{x_2 \rho \rho_1^*} \quad (22)$$

A representação do seu comportamento em função da composição de 3-BPA no sistema binário, e para as temperaturas estudadas, pode ser encontrada na figura 17.

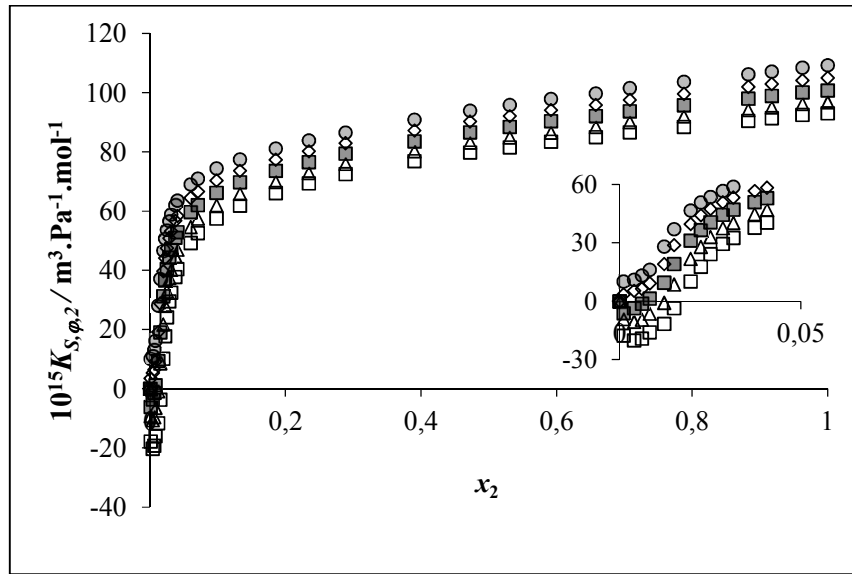


Figura 17. Compressão isentrópica molar aparente da 3-BPA,  $K_{S,\varphi,2} / (\text{m}^3 \cdot \text{Pa}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$ , no sistema {água (1) +3-BPA (2)} para: ( $\square$ ),  $T = 283,15 \text{ K}$ ; ( $\blacktriangle$ ),  $T = 288,15 \text{ K}$ ; ( $\blacksquare$ ),  $T = 293,15 \text{ K}$ ; ( $\diamond$ ),  $T = 298,15 \text{ K}$  e ( $\bullet$ ),  $T = 303,15 \text{ K}$ .

Como se pode ver o  $K_{S,\varphi,2}$  diminui à medida que diminui a fração molar de 3-BPA nas misturas. Na região mais diluída,  $x_2 < 0,05$ , regista-se uma perda de compressão por parte da alcóxiamina, atingindo valores negativos para as temperaturas mais baixas. É perceptível um ligeiro mínimo para a temperatura de 283,15 K, que tende a desaparecer à medida que a temperatura aumenta.

À semelhança dos volumes molares parciais de excesso, as compressões isentrópicas molares parciais de excesso podem ser calculadas por:

$$K_{S,1}^E = K_{S,m}^E - x_2 \frac{dK_{S,m}^E}{dx_2} \quad (23)$$

$$K_{S,2}^E = K_{S,m}^E + (1 - x_2) \frac{dK_{S,m}^E}{dx_2} \quad (24)$$

Na figura 18 está representada a variação de  $K_{S,i}^E$  para os dois componentes do sistema, nos extremos da gama de temperatura estudada.

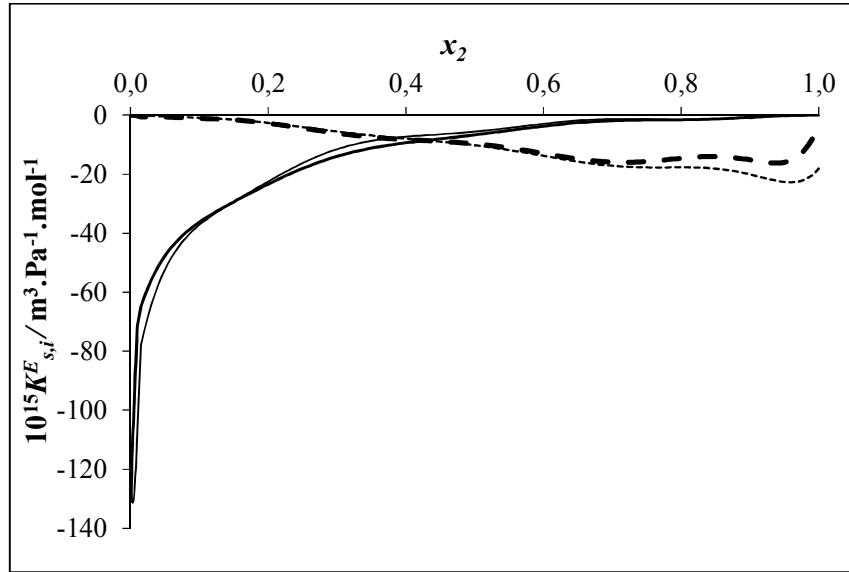


Figura 18. Compressões molares parciais de excesso,  $K_{S,i}^E$  ( $\text{m}^3.\text{Pa}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ ), em função da composição  $x_2$ , no sistema {água (1) + 3-BPA (2)}, à pressão  $P=0,1\text{MPa}$  e para as temperaturas  $T = 283,15\text{K}$ : ( $\cdots$ ),  $K_{S,1}^E$  e ( $-$ ),  $K_{S,2}^E$ ; e  $T = 303,15\text{K}$ : ( $- -$ ),  $K_{S,1}^E$  e ( $\text{—}$ ),  $K_{S,2}^E$

Como se pode ver pelo gráfico, os valores desta propriedade molar parcial de excesso são negativos para ambos os componentes da mistura. A variação de  $K_{S,2}^E$  com a fração molar é muito acentuada na região diluída em alcoxiamina. Contudo, à medida que a quantidade de 3-BPA aumenta na mistura esta variação diminui até se aproximar de zero. É possível observar algumas variações desta propriedade com a temperatura para a alcoxiamina. Para a fração molar  $x_2 = 0,15$  nota-se que há uma inversão no comportamento de  $K_{S,2}^E$ . Para valores inferiores a  $x_2 < 0,15$  observa-se que para a temperatura mais alta os valores de  $K_{S,2}^E$  são menos negativos, passando a ser mais positivos para valores de  $x_2 > 0,15$ . Esta evidência corrobora o ponto de inversão observado nos  $K_{S,m}^E$ , aproximadamente na mesma zona de fração molar indicando uma alteração nos padrões de agregação entre as moléculas.

Analogamente ao que foi descrito para os volumes molares parciais de excesso a diluição infinita, os valores de compressões isentrópicas molares de excesso a diluição infinita, podem ser calculados a partir dos valores de compressão isentrópica molar aparente, recorrendo as seguintes equações finais:

$$\lim_{x_1 \rightarrow 0} K_{S,\varphi,1}^E = K_{S,1}^{E,\infty} = \sum_{k=\text{par}} A_k - \sum_{k=\text{impar}} A_k \quad (25)$$

$$\lim_{x_2 \rightarrow 0} K_{S,\varphi,2}^E = K_{S,2}^{E,\infty} = \sum_k A_k \quad (26)$$

Na figura 19 está representada a variação da compressão isentrópica molar de excesso a diluição infinita, bem como as barras de erro associadas, para ambos os componentes do sistema {água (1) +3-BPA (2)}, na gama de temperatura  $T = (283,15$  a  $303,15)$  K (os valores numéricos encontram-se na tabela 16 do anexo A).

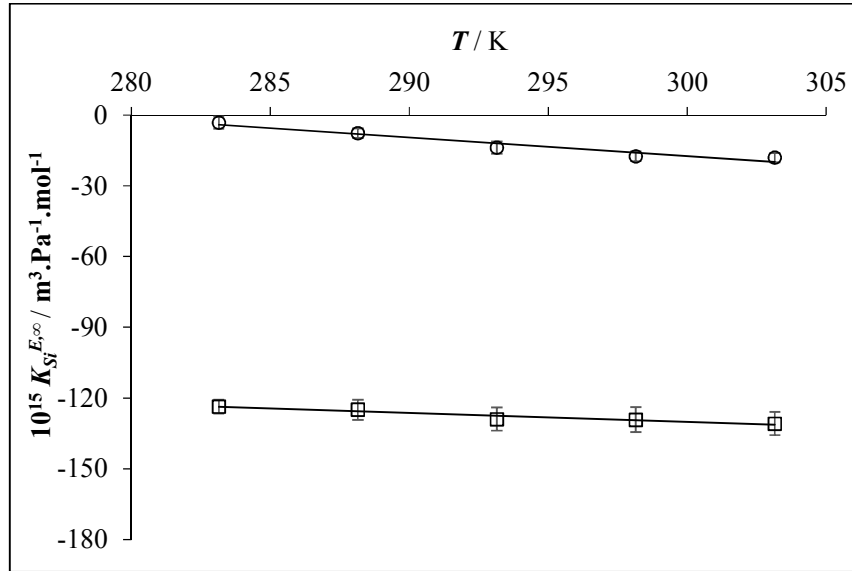


Figura 19. Compressões isentrópicas molares de excesso a diluição infinita,  $K_{S,i}^{E,\infty} / m^3 \cdot Pa^{-1} \cdot mol^{-1}$  para a gama de temperatura  $T = (283,15$  a  $303,15)$  K. (□),  $K_{S,1}^{E,\infty}$ ; (○),  $K_{S,2}^{E,\infty}$ .

Observa-se que para a gama de temperatura estudada ambos os componentes apresentam valores negativos de  $K_{S,i}^{E,\infty}$ . É visível um maior decréscimo desta propriedade para a água do que para a alcoxiamina. O fato de os valores de  $K_{S,2}^{E,\infty}$  serem negativos pode dever-se a alterações na esfera de hidratação devido ao efeito hidrofóbico ou então devido as quatro posições disponíveis na alcoxiamina para estabelecer ligações de hidrogénio com a água.

## **Entalpias molares de solução**

A energia envolvida num processo de dissolução de uma mole de soluto num dado solvente é comumente referida como entalpia molar de solução. Esta propriedade é facilmente descrita para uma mistura binária, como o somatório de três processos.

$$\Delta H_{sol} = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 \quad (27)$$

onde  $\Delta H_1$  corresponde à quebra das interações soluto-soluto,  $\Delta H_2$  à quebra de interações solvente-solvente, e por fim  $\Delta H_3$  está associado à formação de novas interações soluto-solvente. Os dois primeiros processos são endotérmicos e o terceiro é exotérmico.

Se o valor da  $\Delta H_{sol} = 0$  significa que a energia absorvida pelo sistema na quebra de ligações no processo 1 e 2 é igual à energia libertada no processo 3 onde há formação de novas ligações.

O método experimental usado neste trabalho tem um especial interesse pois dadas as quantidades envolvidas de soluto e solvente em cada experiência, é possível a determinação direta das entalpias molares parciais de excesso<sup>30,31</sup>, da 3-BPA nas misturas {água (1) + 3-BPA (2)},  $H_2^E$ . Uma vez que  $H_2^E = \left( \frac{\partial H^E}{\partial n_2} \right)_{P,T,n_1}$ , cada valor de  $\Delta H_{sol}$  anteriormente apresentado na tabela 4 corresponde efetivamente à grandeza  $H_2^E$  pois é a medida de entalpia molar de solução envolvida quando uma quantidade muito pequena de soluto (cerca de 0,1 cm<sup>3</sup>) foi adicionada a um volume bastante maior de solvente (100 cm<sup>3</sup>). Ou seja, as quantidades relativas de soluto e solvente estão em conformidade com a definição de quantidade molar parcial, sendo possível escrever as seguintes equações:

$$\delta q = H(n_2 + \delta n_2, n_1) - H(n_2, n_1) - \delta n_2 H_2^\circ \quad (28)$$

$$H_2^E = \left( \frac{\partial H}{\partial n_2} \right)_{n_1} - H_2^\circ = \delta q / \delta n_2 \quad (29)$$

Na figura 20 apresentam-se os valores de  $H_2^E$ , na zona mais concentrada em água ( $x_2 < 0,1$ ) obtidos neste trabalho.

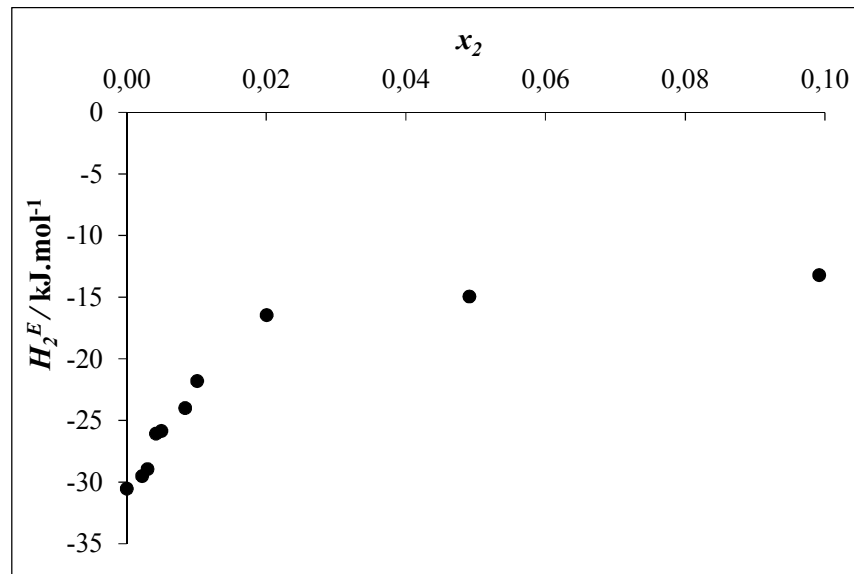


Figura 20. Entalpia molar parcial de excesso da 3-BPA,  $H_2^E / (\text{kJ.mol}^{-1})$ , em função da fração molar de  $x_2$  no sistema {água (1) + 3-BPA (2)} à pressão  $P = 0,1 \text{ MPa}$  e à temperatura  $T = 298,15 \text{ K}$ .

O processo de dissolução da 3-BPA no solvente é exotérmico, indicando que a 3-BPA estabelece predominantemente ligações com as moléculas de solvente. À medida que a composição de 3-BPA aumenta, a libertação de calor no processo de solução vai sendo cada vez menor uma vez que as moléculas de água na mistura binária de solventes deixarão de estar tão disponíveis para interagir com o soluto adicionado (3-BPA). Para  $x_2 = 0,02$  observa-se uma mudança brusca de comportamento. Esta variação de declive será provavelmente reflexo de alterações nos padrões de agregação. Para valores de  $x_2 < 0,02$  as moléculas de 3-BPA tenderão a formar agregados com as moléculas de água e a partir deste valor de fração molar começar-se-ão a formar também agregados entre moléculas de 3-BPA.

## **Parâmetros de polaridade**

### **$E_T(30)$**

O parâmetro  $E_T(30)$  é definido como a energia de transição molar  $\pi \rightarrow \pi^*$  da banda de absorção de maior comprimento de onda, associada à transferência de carga intramolecular da molécula de 1-fenolato de 2,6-difenil-4-(2,4,6-trifenil-1-piridínio) (ou betaína de Reichardt) em solução diluída num determinado solvente. A energia correspondente é expressa em kcal mol<sup>-1</sup> da seguinte maneira:

$$E_T/kcal \cdot mol^{-1} = h\nu c N_A = 2,859 \times 10^{-3} \nu (cm^{-1}) = \frac{28591}{\lambda (nm)} \quad (30)$$

onde  $h$  é a constante de Planck,  $N_A$  o número de Avogadro,  $\nu$  o número de onda da banda de transição e  $\lambda$  o comprimento de onda.

Esta molécula zwitteriônica tem propriedades que a tornam seletiva para várias interações soluto-solvente<sup>32,16</sup>:

(a) um elevado momento dipolar permanente ( $\Delta\mu = 9D$ ), que torna esta betaína sensível às interações não-específicas, dipolo/dipolo e dipolo/dipolo induzido entre soluto e solvente;

(b) um sistema  $\pi$  aromático muito polarizável contendo no total 44 elétrons  $\pi$ , apropriado para a identificação de interações não-específicas de dispersão;

(c) um oxigénio fenolato, que funciona como um forte centro doador de elétrons (EPD) ou aceitador de ligações de hidrogénio (HBA), adequado para o registo de interações específicas com solventes aceitadores de elétrons (EPA) ou HBD (solventes próticos);

(d) a carga positiva do anel piridínico está deslocalizada e de certa forma protegida pelos grupos fenilo, o que faz com que o anel piridínico não funcione como aceitador de elétrons e torna esta betaína insensível à basicidade de Lewis dos solventes.

A betaína de Reichardt é uma boa sonda molecular para determinar as propriedades quer de dipolaridade/polarizabilidade quer de acidez de solventes.

Uma versão adimensional deste parâmetro de polaridade foi introduzida posteriormente, usando a água ( $E_T^N = 1.00$ ) e o tetrametilsilano, TMS ( $E_T^N = 0.00$ ) como solventes de referência, de acordo com a equação seguinte, válida para 298,15 K:

$$E_T^N = \frac{E_T(\text{solvente}) - E_T(\text{TMS})}{E_T(\text{H}_2\text{O}) - E_T(\text{TMS})} = \frac{E_T(\text{solvente}) - 30,7}{32,4} \quad (31)$$

Através dos valores de comprimento de onda registados na tabela 3, no Capítulo III, calcularam-se os valores de  $E_T^N$  para a mistura binária {água (1) + 3-BPA (2)}, à temperatura de 298,15 K. O efeito de temperatura sobre os comprimentos de onda obtidos (termocromismo) para a betaína de Reichardt num dado solvente não se mostrou muito significativo para a gama de temperatura analisada.

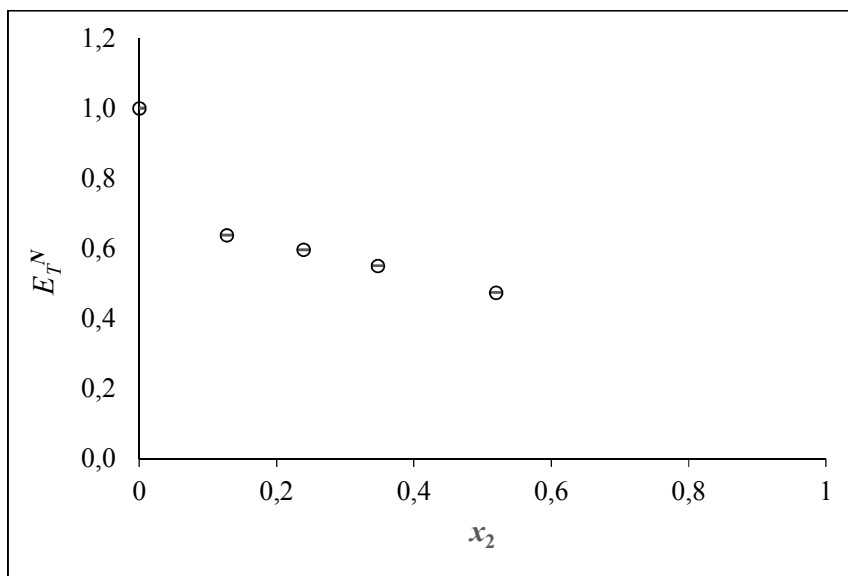


Figura 21. Parâmetro de polaridade  $E_T^N$  para o sistema {água (1) + 3-BPA (2)}, à pressão  $P = 0,1$  MPa e à temperatura  $T = 298,15$  K.

Como referido anteriormente, para frações molares superiores a  $x_2 > 0,5$  não foi possível determinar os comprimentos de onda para a betaína de Reichardt uma vez que parece existir um processo reacional nesta gama de composições. Contudo, para as frações molares de 3-BPA determinadas, podemos observar um decréscimo no valor de  $E_T^N$  com o aumento da fração molar de 3-BPA, o que indica um decréscimo na acidez do solvente e/ou na sua capacidade de estabilizar cargas ou dipolos.

## **Parâmetros de Kamlet-Taft**

Kamlet, Taft e os seus colaboradores<sup>17,18,19</sup>, desenvolveram por aplicação de um método comparativo, os parâmetros de polaridade  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\pi^*$ .

O parâmetro  $\pi^*$  é uma medida dos efeitos solvatocrômicos nas transições eletrônicas  $p \rightarrow \pi^*$  e  $\pi \rightarrow \pi^*$  de moléculas de elevada dipolaridade/polarizabilidade mas insensíveis a interações específicas permitindo assim estudar a capacidade do solvente estabilizar cargas ou dipolos.

Neste trabalho utilizou-se a 4-(dimetilamino)-nitrobenzeno (sonda 1) para determinar este parâmetro. O parâmetro  $\pi^*$  foi normalizado, usando o ciclohexano ( $C_6H_{12}$ ) ( $\pi^* = 0$ ) e o dimetilsulfóxido (DMSO) ( $\pi^* = 1$ ), sendo o cálculo efetuado através da seguinte expressão:

$$\pi^* = \frac{\nu(\text{solvente}) - 28,18}{-3,52} \quad (32)$$

onde,  $\nu(1)$  representa o número de onda correspondente a transição da 4-(dimetilamino)-nitrobenzeno no solvente a determinar, no  $C_6H_{12}$  e no DMSO.

O parâmetro  $\alpha$  é uma medida da acidez de solventes ou seja a capacidade do solvente doar prótons ou receber eletrões. Para determinar este parâmetro foram utilizadas duas sondas: a betaína (30) ou de Reichardt e a 4-(dimetilamino)-nitrobenzeno. O parâmetro foi normalizado em função do metanol, para qual  $\alpha = 1,00$ . A equação 33 descreve o cálculo efetuado.

$$\alpha = \frac{1,318\nu_2 - 47,7 + \nu_1}{5,47} \quad (33)$$

sendo  $\nu(2)$  o numero de onda determinado para a betaína de Reichardt. Por fim o parâmetro  $\beta$  é uma medida da basicidade de solvente, ou seja determina a capacidade do solvente aceitar ligações de hidrogénio ou doar pares de eletrões podendo ser calculado da seguinte maneira:

$$\beta = \frac{0,9841\nu_1 + 3,49 - \nu_3}{2,759} \quad (34)$$

sendo  $\nu(3)$  o número de onda determinado para a 4-amino-nitrobenzeno.

Nas figuras seguintes (22-24) podemos ver a variação de cada um dos parâmetros de Kamlet-Taft determinados em função da composição do sistema {água (1) + 3-BPA (2)}, a 298,15 K, com as respectivas barras de erro.

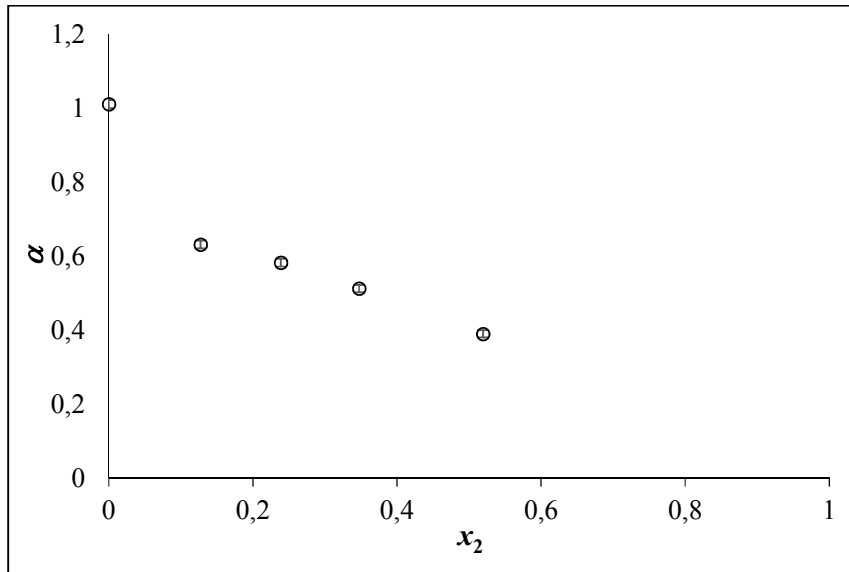


Figura 22. Parâmetro de polaridade  $\alpha$  para o sistema {água (1) +3-BPA (2)}, à pressão  $P = 0,1$  MPa e à temperatura  $T = 298,15$  K.

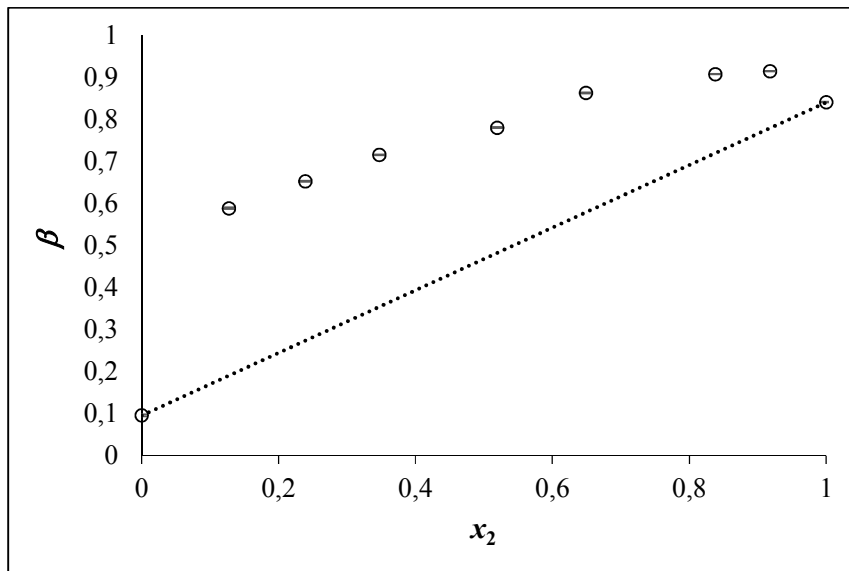


Figura 23. Parâmetro de polaridade  $\beta$  para o sistema {água (1) +3-BPA (2)}, à pressão  $P = 0,1$  MPa e para a temperatura  $T = 298,15$  K.

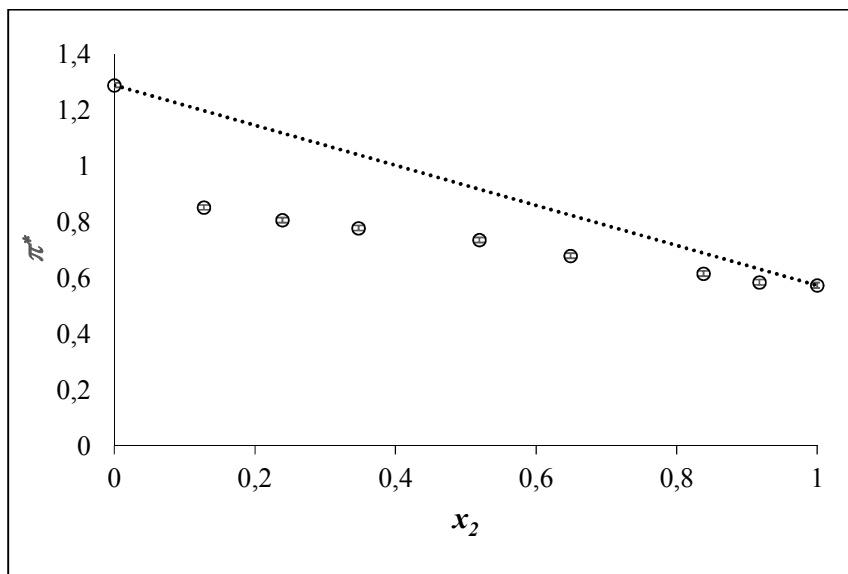


Figura 24. Parâmetro de polaridade  $\pi^*$  para o sistema {água (1) +3-BPA (2)}, à pressão  $P = 0,1$  MPa e para a temperatura  $T = 298,15$  K.

Pela figura 22 podemos ver para o parâmetro  $\alpha$  um comportamento semelhante ao  $E_T^N$ , que sugere um decréscimo na acidez e na capacidade de o solvente doar prótons ou aceitar elétrons com o aumento de  $x_2$ . Para este parâmetro, tal como para o  $E_T^N$ , não foi possível determinar o seu comportamento em toda a zona de frações molares devido à impossibilidade de determinar os comprimentos de onda para a betaína de Reichardt.

A observação dos valores do parâmetro  $\beta$  em função da composição evidencia um aumento de basicidade à medida que a fração molar de 3-BPA aumenta. Para valores de  $x_2 > 0,64$  parece observar-se um comportamento sinérgico, ou seja, valores de basicidade da mistura binária superiores aos do componente puro 3-BPA. Este fenómeno pode ser uma evidência da formação de um agregado com propriedades básicas peculiares em que, provavelmente, algumas moléculas de 3-BPA poderão formar ligações de hidrogénio com as moléculas de água do tipo  $ROR'NH_2 \cdots OH_2$ .

Por fim, a análise da figura 24 revela que as misturas binárias vão sendo cada vez menos dipolares e polarizáveis à medida que  $x_2$  aumenta.

## Comparação entre o sistema aquoso com a 3-BPA e a 3-EPA

De modo a compreender o efeito que a estrutura das moléculas tem nas propriedades do sistema, pode-se comparar o sistema estudado nesta dissertação com o sistema aquoso semelhante {água (1) + 3-EPA (2)}, onde 3-EPA é a molécula de 3-etoxipropilamina. A nível estrutural as moléculas de 3-BPA e de 3-EPA diferem apenas no número de grupos  $\text{CH}_2$  da cadeia alquílica ligada ao grupo éter.

Ambos os sistemas apresentam valores negativos de  $V_m^E$ , e o mesmo tipo de variação com a temperatura. No entanto, para o sistema {água (1) + 3-BPA (2)} esses valores são menos negativos (valores mínimos observados a cerca de  $-1,9 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$  para o 3-BPA e a cerca de  $-2,3 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$  para a 3-EPA<sup>13</sup>, a 283,15 K) o que indica que as moléculas de 3-BPA não se arranjam de forma tão compacta como as de 3-EPA.

Na figura 25 apresentam-se os volumes molares parciais de excesso da alcoxiamina para os dois sistemas. Em ambos os casos é visível um valor mínimo de  $V_2^E$ . No entanto para o sistema {água (1) + 3-BPA (2)} esse valor mínimo ocorre a menor frações molares do componente 2, e tende a desaparecer com o aumento da temperatura. Este comportamento evidencia o maior efeito hidrofóbico exercido pelas moléculas de 3-BPA assim como a sua maior facilidade em formar “pseudo-micelas”

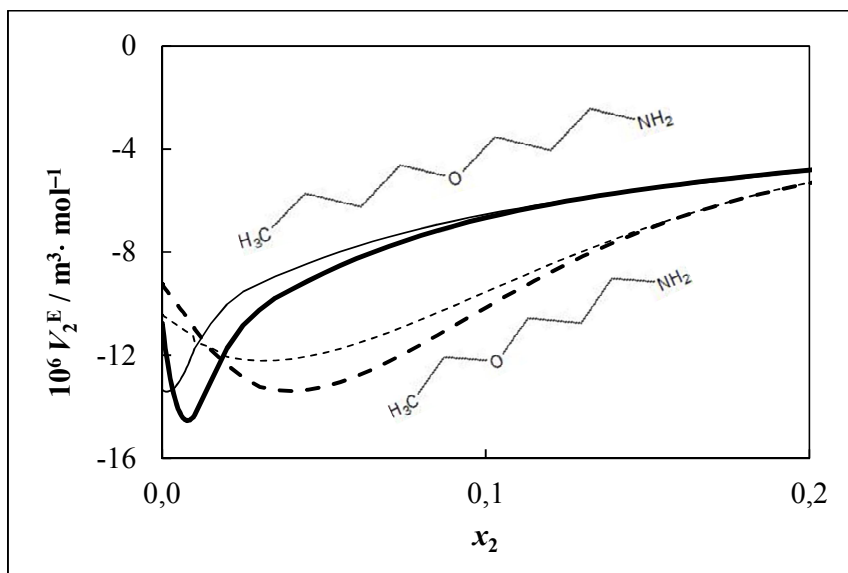


Figura 25 Volumes molares parciais de excesso,  $V_2^E$  para as duas alcoxiaminas:  $T = 283,15 \text{ K}$ :  $V_{3\text{-BPA}}^E$  (—),  $V_{3\text{-EPA}}^E$  (---);  $T=303,15\text{K}$ :  $V_{3\text{-BPA}}^E$  (—),  $V_{3\text{-EPA}}^E$  (---)

Em relação às compressões isentrópicas, ambos os sistemas apresentam os valores negativos de  $K_{S,m}^E$ , apesar do sistema aquoso com a 3-BPA ter valores menos negativos (valores mínimos observados a cerca de  $-8,5 \times 10^{-15} \text{ m}^3 \cdot \text{Pa}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$  para este último e cerca de  $-11,8 \times 10^{-15} \text{ m}^3 \cdot \text{Pa}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$  para a 3-EPA<sup>14</sup>, a 303,15 K), o que está de acordo com a sua menor eficiência de empacotamento.

### **Sistema: {água (1) + 3-BPA (2)} + 1,3PD (3)**

Ajustou-se um polinómio, do tipo descrito na equação 6, aos valores de densidade de 1,3PD puro determinados. Os valores dos parâmetros dos ajustes encontram-se na tabela 17 do Anexo A. Os valores de densidade para este componente puro foram comparados com valores da literatura, sendo concordantes dentro da incerteza mútua.<sup>33,34</sup>

Para a mistura binária {água (1) + 3-BPA (2)} que serviu de base à preparação das misturas ternárias, foram determinadas as densidades e velocidades de som. Os valores obtidos foram comparados com os valores calculados pelos ajustes definidos para o sistema binário. As diferenças apresentadas para os valores de densidade medidos experimentalmente foram inferiores a  $0,04 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ , estando dentro dos desvios padrão definidos para os ajustes. As velocidades de som determinadas apresentaram diferenças inferiores a  $0,85 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ , também dentro do desvio padrão do ajuste definido.

De modo a avaliar as alterações que a adição de um terceiro componente produz no sistema binário utilizou-se a metodologia de aproximação a misturas pseudo-binárias<sup>35,36</sup> para determinar os  $V_m^E$  para o sistema {água (1) + 3-BPA (2)} + 1,3PD (3).

Para o efeito é necessário calcular a massa molar  $M_{1,2}$  definida por:

$$M_{1,2} = f_m M_2 + (1 - f_m) M_1 \quad (35)$$

onde  $f_m = x_2 / (1 - x_3)$  sendo  $x_2$  a fração molar de 3-BPA, e  $x_3$  a fração molar de 1,3PD nas misturas pseudo-binárias.

O cálculo do volume molar de excesso  $V_{m,3+1,2}^E$  obtém-se através da seguinte equação:

$$V_{m,3+1,2}^E = \frac{(1-x_3)M_{1,2} + x_3 M_3}{\rho} - \left( \frac{(1-x_3)M_{1,2}}{\rho_{1,2}^*} + \frac{M_3}{\rho_3^*} \right) \quad (36)$$

Sendo  $\rho$  a densidade da mistura “pseudo-binária”,  $\rho_{1,2}^*$  a densidade da mistura binária aquosa fixada inicialmente e  $\rho_3^*$  a densidade do 1,3PD. Por fim calculou-se o volume molar de excesso  $V_{m,123}^E$ , a partir da seguinte equação:

$$V_{m,123}^E = V_{m,3+12}^E + (1 - x_3)V_{m,12}^E \quad (37)$$

Na figura 26, apresenta-se a variação do volume molar de excesso do sistema {água (1) + 3-BPA (2)} + 1,3PD (3), em função do  $x_{1,3PD}$  para as várias temperaturas estudadas.

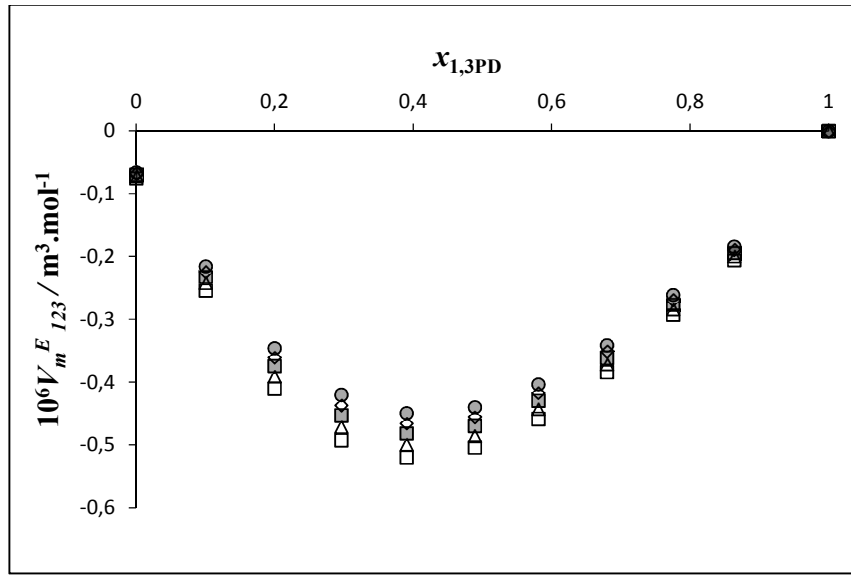


Figura 26. Volume molar de excesso,  $V_{m,123}^E / (\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$ , para a mistura {água (1) + 3-BPA (2)} + 1,3PD (3). Para: ( $\square$ ),  $T = 283,15 \text{ K}$ ; ( $\blacktriangle$ ),  $T = 288,15 \text{ K}$ ; ( $\blacksquare$ ),  $T = 293,15 \text{ K}$ ; ( $\diamond$ ),  $T = 298,15 \text{ K}$  e ( $\bullet$ ),  $T = 303,15 \text{ K}$ .

Como podemos observar pela figura 26, a adição do 1,3PD altera o volume molar de excesso do sistema inicial. À medida que se adiciona 1,3PD à mistura binária do sistema {água (1) + 3-BPA (2)} podemos ver que o  $V_{m,123}^E$  toma valores mais negativos, indicando que os 3 componentes se empacotam melhor do que se tivessem um comportamento ideal. Com o aumento da temperatura observa-se um menor afastamento à idealidade

De acordo com a informação descrita na patente já referenciada, o 1,3PD será um aditivo ao veículo aquoso da tinta de impressão a jato que facilitará a penetração e a secagem rápida da mesma. Saliente-se também a observação de ao adicionar o 1,3PD à mistura binária {água (1) + 3-BPA (2)} ( $x_2 = 0,0062$ ) se obter um solvente cuja estrutura será mais compacta relativamente ao solvente binário aquoso inicial, o que provavelmente não será alheio ao melhor desempenho da tinta na sua formulação final.

*Efeito da adição de um co-solvente em propriedades macro e microscópicas de misturas aquosas de uma alcoxiamina com interesse industrial*

## ***Capítulo V***

***-Preocupações ambientais e custos do trabalho.***

*Efeito da adição de um co-solvente em propriedades macro e microscópicas de misturas aquosas de uma alcoxiamina com interesse industrial*

Há cada vez uma maior preocupação com a sustentabilidade ambiental e a viabilidade económica dos trabalhos realizados. A Química tem um papel ativo nestes dois aspetos, passando não só pelo desenvolvimento de novos produtos e soluções que possam ajudar o ambiente ou tornar operações menos dispendiosas, mas também pela gestão de recursos e resíduos de uma maneira responsável.

No decorrer deste trabalho foram preparadas inúmeras soluções aquosas com um ou dois solventes orgânicos. Os resíduos destas soluções, mesmo sendo aquosas não deviam, nem podiam, ser eliminadas pela rede pública de esgotos. Deste modo as amostras residuais foram recolhidas e guardadas num recipiente próprio de modo a serem posteriormente enviadas para eliminação por entidades competentes. Também os resíduos de solventes utilizados para a limpeza dos instrumentos foram recolhidos e adicionados aos restantes resíduos para eliminação posterior.

Com os reagentes e materiais utilizados não foram necessárias quaisquer medidas de segurança adicionais à exceção das regras normais de segurança de um laboratório. As fichas de dados de segurança da 3-BPA e do 1,3PD podem ser consultadas antes no anexo B.

Relativamente aos custos associados a este trabalho, foi feita uma estimativa do preço dos reagentes utilizados e do tempo de ocupação dos aparelhos, que podem ser consultados na tabela 7.

Tabela 7. Custos associados aos reagentes e tempo de ocupação dos aparelhos.

Reagentes	Quantidade / unidade	Preço / €	Unidades necessárias	Custo / €
3-BPA	100 ml	75,40	7	527,80
1,3PD	1 l	114,60	1	114,60
4-amino-nitrobenzeno	5 g	15,70	1	15,70
betaína de Reichardt	250 mg	71,80	1	71,80
4-(dimetilamino)- nitrobenzeno	5g	34,30	1	34,30
Etanol 96%	1 l	2,52	5	12,60
Acetona	1 l	1,87	2	3,74
Dodecano	10 ml	62,30	1	62,30
Tetracloroetileno	10 ml	58,08	1	58,08
Árgon	5 l	171,19	1	171,19
			<b>Total</b>	<b>1072,11</b>
Custos com as técnicas*		€/ hora	Horas utilizadas	Custo / €
Espectrofotometria UV-Vis.		22	10	220
Calorimetria de Solução		15	5	75
Densidade/Velocidade de Som		5	115	575
			<b>Total</b>	<b>870</b>

\*estes valores são estimativas de preços praticados por laboratórios de análise química.

Estes custos não contabilizam o custo de operador nem os custos associados à manutenção do laboratório. O custo total das parcelas contabilizadas foi aproximadamente 2000€.

A utilização de balões de volume reduzido (10 ml) traduziu-se numa grande poupança uma vez que utilizando os balões habituais (25 ml) para estas determinações, ter-se-ia gasto mais do que o dobro de 3-BPA e 1,3PD, refletindo-se no custo total.

## ***Capítulo VI***

***-Conclusões e perspectivas futuras.***

*Efeito da adição de um co-solvente em propriedades macro e microscópicas de misturas aquosas de uma alcoxiamina com interesse industrial*

Neste trabalho caracterizou-se o sistema {água (1) +3-BPA (2)} em toda a gama de composições e na gama de temperaturas de (283,15 até 303,15) K.

Aos valores de densidade e velocidade de som deste sistema foram ajustados polinómios que permitem calcular qualquer uma destas propriedades para as temperaturas estudadas e para todas as composições.

A partir dos valores de densidade e velocidade de som foram calculados os volumes molares e as compressões isentrópicas molares. Seguidamente calcularam-se propriedades derivadas tais como as propriedades molares de excesso e as propriedades molares parciais de excesso. Todas as propriedades de excesso revelaram desvios negativos à idealidade. Concluiu-se assim que o sistema {água (1) +3-BPA (2)} apresenta uma estrutura genericamente mais compacta e menos compressível relativamente ao comportamento ideal.

A observação do comportamento das propriedades molares parciais de excesso com a composição deste sistema revelou a existência de diferentes padrões de agregação molecular evidenciando as zonas limite correspondentes.

Através das medições dos comprimentos de onda correspondentes às absorvâncias máximas das bandas de transição, de menor energia, de três sondas moleculares na região do UV-Vis foi possível determinar os parâmetros de polaridade de Kamlet-Taft (de dipolaridade/polarizabilidade, de acidez e de basicidade) e o parâmetro misto de acidez, dipolaridade/polarizabilidade de Reichardt. Salienta-se o aumento de basicidade em função da fração molar  $x_2$  para o sistema {água (1) +3-BPA (2)}, havendo evidência de um comportamento sinérgico na zona mais rica em 3-BPA.

A análise das entalpias molares parciais de excesso da 3-BPA no mesmo sistema revelou ser um processo exotérmico.

Saliente-se a alteração brusca de comportamento verificada nesta propriedade para  $x_2 = 0,02$  que será reflexo da transição de uma predominância das interações água-3-BPA para a de interações 3-BPA-3-BPA. Esta observação vem corroborar a evidência de formação de agregados “pseudo-micelares” de 3-BPA a partir da mesma fração molar registada nos volumes molares parciais de excesso da 3-BPA.

Verificou-se que a adição do co-solvente 1,3PD à mistura binária {água (1) + 3-BPA (2)} ( $x_2 = 0,0062$ ) permitiu que a estrutura do solvente resultante se tornasse mais

compacta relativamente à do solvente binário aquoso inicial, o que provavelmente contribuirá para a qualidade da tinta de jato em cuja formulação é utilizado.

No futuro seria interessante completar o estudo calorimétrico para o sistema binário {água (1) +3-BPA (2)}, bem como alargá-lo ao sistema ternário. Seria importante determinar a polaridade do solvente aquoso binário na gama de composição abaixo da fração molar de 0,13 em 3-BPA.

Relativamente aos sistemas {água (1) +3-BPA (2)} + 1,3PD seria interessante estudar outras composições de misturas pseudo-binárias, uma vez que a utilização industrial destes 3 componentes não se limita a uma composição fixa mas sim a uma gama de composições.

## ***Bibliografia***

*Efeito da adição de um co-solvente em propriedades macro e microscópicas de misturas aquosas de uma alcoxiamina com interesse industrial*

1. Moity, L.; Durand, M.; Benazzouz, A.; Pierlot, C.; Molinier, V.; Aubry, J.-M., Panorama of sustainable solvents using the COSMO-RS approach. *Green Chemistry* **2012**, *14* (4), 1132-1145.
2. Capello, C.; Fischer, U.; Hungerbuhler, K., What is a green solvent? A comprehensive framework for the environmental assessment of solvents. *Green Chemistry* **2007**, *9* (9), 927-934.
3. Jessop, P. G., Searching for green solvents. *Green Chemistry* **2011**, *13* (6), 1391-1398.
4. Anastas, P. T. a. W., J. C., *Green Chemistry: Theory and Practice*. Oxford University Press: 1998.
5. Francesca Kerton, R. M., Chapter 1 Introduction. In *Alternative Solvents for Green Chemistry* 2<sup>a</sup> ed.; The Royal Society of Chemistry: **2013**; pp 1-30.
6. Adams, D. J.; Dyson, P. J.; Tavener, S. J., Chemistry in Alternative Reaction Media. In *Chemistry in Alternative Reaction Media*, John Wiley & Sons, Ltd: **2005**; pp 1-31.
7. Paul, T. A., Green Chemistry as Applied to Solvents. In *Clean Solvents*, American Chemical Society: 2002; Vol. 819, pp 1-9.
8. Lampreia, I. M. S.; Santos, Â. F. S.; Moita, M.-L. C. J.; Nobre, L. C. S., Thermodynamic study of aqueous 2-(isopropylamino)ethanol. A sterically hindered new amine absorbent for CO<sub>2</sub> capture. *The Journal of Chemical Thermodynamics* **2015**, *81* (0), 167-176.
9. Benoit, D.; Chaplinski, V.; Braslau, R.; Hawker, C. J., Development of a Universal Alkoxyamine for “Living” Free Radical Polymerizations. *Journal of the American Chemical Society* **1999**, *121* (16), 3904-3920.
10. Moncelet, D.; Voisin, P.; Koonjoo, N.; Bouchaud, V.; Massot, P.; Parzy, E.; Audran, G.; Franconi, J.-M.; Thiaudière, E.; Marque, S. R. A.; Brémond, P.; Mellet, P., Alkoxyamines: Toward a New Family of Theranostic Agents against Cancer. *Molecular Pharmaceutics* **2014**, *11* (7), 2412-2419.
11. Audran, G.; Bremond, P.; Franconi, J.-M.; Marque, S. R. A.; Massot, P.; Mellet, P.; Parzy, E.; Thiaudiere, E., Alkoxyamines: a new family of pro-drugs against cancer. Concept for theranostics. *Organic & Biomolecular Chemistry* **2014**, *12* (5), 719-723.

12. Valentini, J. E. Pigmented inkjet ink comprising a bleed control agent. US 2010/0058951 A1, Mar.11,2010, **2010**.
13. Moita, M. L. C. J.; Pinheiro, L. M. V.; Santos, Â. F. S.; Lampreia, I. M. S., Volumetric Study of (3-Ethoxypropan-1-amine + Water) Mixtures between (283.15 and 303.15) K. *Journal of Chemical & Engineering Data* **2012**, 57 (8), 2290-2295.
14. Pinheiro, L. M. V.; Moita, M.-L. C. J.; Santos, Â. F. S.; Lampreia, I. M. S., Ultrasound speeds and molar isentropic compressions of (3-ethoxypropane-1-amine + water) mixtures from T = (283.15 to 303.15) K. *The Journal of Chemical Thermodynamics* **2013**, 64 (0), 93-99.
15. Zarei, H.; Mohamadkhani, R., Calculation of excess molar enthalpy of binary liquid mixtures at high pressures from experimental data at low pressures. *Fluid Phase Equilibria*.
16. Reichardt, C., *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry* Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: **2004**; p 1-4.
17. Kamlet, M. J.; Abboud, J. L.; Taft, R. W., The solvatochromic comparison method. 6. The .pi.\* scale of solvent polarities. *Journal of the American Chemical Society* **1977**, 99 (18), 6027-6038.
18. Taft, R. W.; Kamlet, M. J., The solvatochromic comparison method. 2. The .alpha.-scale of solvent hydrogen-bond donor (HBD) acidities. *Journal of the American Chemical Society* **1976**, 98 (10), 2886-2894.
19. Kamlet, M. J.; Taft, R. W., The solvatochromic comparison method. I. The .beta.-scale of solvent hydrogen-bond acceptor (HBA) basicities. *Journal of the American Chemical Society* **1976**, 98 (2), 377-383.
20. Reichardt, C., Solvatochromism, thermochromism, piezochromism, halochromism, and chiro-solvatochromism of pyridinium N-phenoxide betaine dyes. *Chemical Society Reviews* **1992**, 21 (3), 147-153.
21. J.M. Simões, M. B. C., I. Lampresia, F. Santos, C. Nieto de Castro, M. Norberto, M. Pamplona, L. Mira, M. Meireles, *Guia do Laboratório de Química e Bioquímica*. 2ª ed.; Lidel: **2008**.

22. Fortin, T. J.; Laesecke, A.; Freund, M.; Outcalt, S., Advanced calibration, adjustment, and operation of a density and sound speed analyzer. *The Journal of Chemical Thermodynamics* **2013**, *57*, 276-285.
23. Lampreia, I. M. S.; Nieto de Castro, C. A., A new and reliable calibration method for vibrating tube densimeters over wide ranges of temperature and pressure. *The Journal of Chemical Thermodynamics* **2011**, *43* (4), 537-545.
24. Spiewck, F.; Bettin, H., Solid and liquid density determination. *Tech. Mess.* **1992**, *59*, 285-292.
25. Reis, J. C. R.; Blandamer, M. J.; Davis, M. I.; Douheret, G., The concepts of non-Gibbsian and non-Lewisian properties in chemical thermodynamics. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2001**, *3* (8), 1465-1470.
26. de Oliveira, J. D. G.; Reis, J. C. R., The two faces of the Redlich–Kister equation and the limiting partial molar volume of water in 1-aminopropan-2-ol. *Thermochimica Acta* **2008**, *468* (1–2), 119-123.
27. Blandamer, M. J.; Davis, M. I.; Douheret, G.; Reis, J. C. R., Apparent molar isentropic compressions and expansions of solutions. *Chemical Society Reviews* **2001**, *30* (1), 8-15.
28. Lampreia, I. M. S.; Dias, F. A.; Barbas, M. J. A.; Mendonca, A. F. S. S., Isobaric expansions and isentropic compressions of aqueous binary mixtures of 2-diethylaminoethanol from 283 to 303 K. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2003**, *5* (7), 1419-1425.
29. R. C. Reid, J. M. P., T. K. Sherwood, *Properties of gases and liquids*. 3<sup>a</sup> ed.; McGraw-Hill Book Company: New York, **1997**.
30. Maria-Luísia C. J. Moita, Marina C. Reis., Ângela F. S. Santos, Isabel M. S. Lampreia, Energetic Characterization of the system {water+1-propoxypropan-2-ol} at 298,15 K. *Journal of Chemical Thermodynamics* **2015**, *91*, 172-176.
31. Koga, Y., Vapor pressures of aqueous 2-butoxyethanol solutions at 25.degree.C: transitions in mixing scheme. *The Journal of Physical Chemistry* **1991**, *95* (10), 4119-4126.

32. Reichardt, C., Polarity of ionic liquids determined empirically by means of solvatochromic pyridinium N-phenolate betaine dyes. *Green Chemistry* **2005**, 7 (5), 339-351.
33. George, J.; Sastry, N. V., Densities, Dynamic Viscosities, Speeds of Sound, and Relative Permittivities for Water + Alkanediols (Propane-1,2- and -1,3-diol and Butane-1,2-, -1,3-, -1,4-, and -2,3-Diol) at Different Temperatures. *Journal of Chemical & Engineering Data* **2003**, 48 (6), 1529-1539.
34. Lee, J. W.; Park, S. B.; Lee, H., Densities, Surface Tensions, and Refractive Indices of the Water + 1,3-Propanediol System. *Journal of Chemical & Engineering Data* **2000**, 45 (2), 166-168.
35. Bai, T.-C.; Yao, J.; Han, S.-J., Excess molar volumes for binary and ternary mixtures of (N,N-dimethylformamide+ethanol+water) at the temperature 298.15 K. *The Journal of Chemical Thermodynamics* **1998**, 30 (11), 1347-1361.
36. Bai, T.-C.; Yao, J.; Han, S.-J., Excess Molar Volumes for the Ternary Mixture N,N-Dimethylformamide + Methanol + Water at the Temperature 298.15 K. *Journal of Chemical & Engineering Data* **1999**, 44 (3), 491-496.
37. Lampreia, I. M. S.; Santos, Â. F. S.; Moita, M.-L. C. J.; Figueiras, A. O.; Reis, J. C. R., Ultrasound speeds and molar isentropic compressions of aqueous 1-propoxypropan-2-ol mixtures from T = (283.15 to 303.15) K. Influence of solute structure. *The Journal of Chemical Thermodynamics* **2012**, 45 (1), 75-82.

## ***Anexos***

*Efeito da adição de um co-solvente em propriedades macro e microscópicas de misturas aquosas de uma alcoxiamina com interesse industrial*

**Anexo A – Tabelas e gráficos.**Tabela 8. Constantes da calibração do densímetro,  $B / \text{kg.m}^{-3}$  e  $\tau_0 / \text{s}$ , para a gama de temperatura  $T = (283,15 \text{ a } 303,15) \text{ K}$ .

$T / \text{K}$	$\tau_0 / \text{s}$	$B / \text{kg.m}^{-3}$
283,15	2616,244	1036,567
288,15	2615,415	1036,596
293,15	2614,587	1036,613
298,15	2613,759	1036,618
303,15	2612,931	1036,610

Tabela 9. Parâmetros dos ajustes polinomiais da densidade ( $\rho / \text{kg.m}^{-3}$ ) e os desvios padrão para cada parâmetro (entre parêntesis), para o composto 3-BPA na gama de temperatura  $T = (283,15 \text{ a } 303,15) \text{ K}$  e à pressão  $P = 0,1 \text{ MPa}$ 

$a_0$	1104,313 (0,096)
$a_1$	-0,8775 (0,0003)
$\sigma_{ajuste}$	0,005

Tabela 10. Parâmetros dos ajustes polinomiais velocidade de som ( $u / \text{m.s}^{-1}$ ) e os desvios padrão para cada parâmetro (entre parêntesis), para o composto 3-BPA na gama de temperatura  $T = (283,15 \text{ a } 303,15) \text{ K}$  e à pressão  $P = 0,1 \text{ MPa}$ 

$a_0$	2531,79 (5,2)
$a_1$	-4,04 (0,02)
$\sigma_{ajuste}$	0,28

*Efeito da adição de um co-solvente em propriedades macro e microscópicas de misturas aquosas de uma alcoxiamina com interesse industrial*

Tabela 11. Parâmetros dos ajustes polinomiais da densidade ( $\rho$ / kg.m<sup>-3</sup>) e os desvios padrão para cada parâmetro (entre parêntesis), para o sistema {água (1) +3BPA (2)} para a gama de temperatura  $T = (283,15 \text{ até } 303,15) \text{ K}$  e à pressão  $P = 0,1 \text{ MPa}$ . Os parâmetros  $a_0$  ao ajuste feito para  $x_2 < 0,03$ , enquanto que  $b_i$  são os parametros do ajuste feito à restante gama de composições.

	<b>283,15 K</b>	<b>288,15 K</b>	<b>293,15 K</b>	<b>298,15 K</b>	<b>303,15 K</b>
$a_0$	999,633 (0,09)	999,015 (0,09)	998,186 (0,07)	997,015 (0,10)	995,601 (0,09)
$a_1$	-531,347 (36)	-525,324 (38)	-634,019 (47)	-671,556 (63)	-625,492 (55)
$a_2$	15916,888 (3991)	8698,764 (4224)	24437,284 (8178)	24752,147 (11063)	9237,040 (9674)
$a_3$	-747788,114 (155561)	-491469,139 (164647)	-1786979,092 (543563)	-1915469,364 (735338)	-986189,251 (643014)
$a_4$	9566670,102 (1940452)	6853794,301 (2053801)	47548062,489 (15216859)	53597130,535 (20585511)	30634567,433 (18000958)
$a_5$	-	-	-428304829,638 (151185701)	-504002953,161 (204525450)	-299382467,562 (178846861)
$s_{aj}$	0,112	0,126	0,064	0,117	0,089
$b_0$	995,603 (0,979)	993,609 (1,055)	998,324 (0,680)	996,475 (0,721)	994,550 (0,751)
$b_1$	-451,969 (14,398)	-468,710 (15,519)	-660,184 (17,122)	-686,234 (18,155)	-711,443 (18,896)
$b_2$	802,295 (57,465)	846,044 (61,940)	2199,014 (136,165)	2322,676 (144,388)	2439,971 (150,280)
$b_3$	-782,166 (84,494)	-831,044 (91,075)	-5010,330 (477,158)	-5326,316 (505,972)	-5620,711 (526,618)
$b_4$	292,732 (40,975)	312,264 (44,167)	6590,476 (820,814)	7029,291 (870,379)	7432,403 (905,896)
$b_5$	-	-	-4514,541 (679,727)	-4825,059 (720,772)	-5107,081 (750,184)
$b_6$	-	-	1244,383 (216,498)	1331,930 (229,572)	1410,686 (238,940)
$s_{aj}$	0,833	0,126	0,849	0,954	0,089

Tabela 12. Parâmetros dos ajustes polinomiais da densidade ( $\rho / \text{kg.m}^{-3}$ ) e os desvios padrão para cada parâmetro (entre parêntesis), para o sistema {água (1) +3BPA (2)} para a gama de temperatura  $T = (283,15 \text{ até } 303,15) \text{ K}$  e à pressão  $P = 0,1 \text{ MPa}$ . Os parâmetros  $a_0$  ao ajuste feito para  $x_2 < 0,03$ , enquanto que  $b_i$  são os parâmetros do ajuste feito à restante gama de composições.

	<b>283,15 K</b>	<b>288,15 K</b>	<b>293,15 K</b>	<b>298,15 K</b>	<b>303,15 K</b>
$a_0$	1447,59 (0,85)	1466,20 (1,18)	1481,94 (1,31)	1495,94 (1,35)	1508,26 (1,24)
$a_1$	7302,51 (458,86)	7554,10 (635,35)	7833,17 (702,31)	7796,86 (724,44)	7664,38 (665,10)
$a_2$	199018,09 (66316,91)	15444,84 (91823,14)	-170267,52 (101500,60)	-302716,90 (104699,77)	-407593,56 (96123,05)
$a_3$	-25350309,39 (3305848,70)	-16317915,88 (4577315,00)	-6715973,43 (5059729,30)	525397,46 (5219205,60)	6445257,06 (4791662,29)
$a_4$	467314213,59 (52635894,32)	339278748,85 (72880246,56)	195776833,87 (80561272,11)	7302,51 (83100461,94)	1447,59 (76293095,24)
$s_{aj}$	1,04	1,44	1,59	1,64	1,51
$b_0$	1535,58 (1,09)	1542,21 (0,82)	1548,36 (0,54)	1554,06 (0,54)	1559,01 (0,61)
$b_1$	281,08 (33,71)	65,14 (25,26)	-184,28 (16,79)	-431,49 (16,55)	-677,68 (18,94)
$b_2$	-3189,50 (294,69)	-2382,50 (220,81)	-1216,11 (146,79)	-47,66 (144,68)	1143,66 (165,55)
$b_3$	8787,29 (1091,75)	7271,01 (818,06)	4381,16 (543,81)	1440,27 (536,01)	-1583,64 (613,32)
$b_4$	-11837,86 (1950,13)	-10384,55 (1461,25)	-6573,16 (971,38)	-2597,85 (957,44)	1520,30 (1095,53)
$b_5$	7875,42 (1660,52)	7219,63 (1244,25)	4692,84 (827,13)	1978,38 (815,25)	-877,63 (932,84)
$b_6$	-2065,27 (540,49)	-1964,03 (405,00)	-1302,41 (269,22)	-569,49 (265,36)	222,68 (303,63)
$s_{aj}$	0,77	0,58	0,38	0,38	0,43

*Efeito da adição de um co-solvente em propriedades macro e microscópicas de misturas aquosas de uma alcoxiamina com interesse industrial*

Tabela 13. Coeficientes dos ajustes Redlich-Kister feitos ao volume molar de excesso,  $V_m^E / \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ , para o sistema {água (1) +3BPA (2)} para a gama de temperatura  $T = (283,15 \text{ até } 303,15) \text{ K}$  e à pressão  $P = 0,1 \text{ MPa}$ ,  $A_i$  para  $x_2 < 0,03$  e  $B_i$  para a restante gama de composições do sistema.

	283,15 K	288,15 K	293,15 K	298,15 K	303,15 K
$A_1$	-44219,024	-42001,728	-37740,505	-38244,879	-24428,37
$A_2$	-139300,625	-131910,053	-118203,644	-119589,856	-76062,557
$A_3$	-146248,955	-138061,104	-123372,114	-124614,343	-78910,548
$A_4$	-51156,597	-48141,302	-42896,798	-43257,136	-27263,016
$\sigma_{ij}$	0,001	0,001	0,002	0,002	0,002
$B_1$	-7,595	-7,557	-7,524	-7,495	-7,467
$B_2$	2,14	2,067	2	1,956	1,917
$B_3$	-0,035	-0,011	0,002	0,025	0,048
$B_4$	-1,78	-1,657	-1,546	-1,496	-1,446
$B_5$	-1,292	-1,089	-0,919	-0,778	-0,684
$B_6$	3,17	2,838	2,58	2,393	2,23
$\sigma_{ij}$	0,021	0,021	0,02	0,02	0,02

Tabela 14. Valores de  $C_{P,m}$ ,  $E_{P,m}$ ,  $K_{T,m}$ , e  $K_{S,m}$  para a água e a 3-BPA na gama de  $T = (283,15 \text{ até } 303,15) \text{ K}$  e à pressão  $P = 0,1 \text{ MPa}$ , para todas as temperaturas estudadas.

	$T/\text{K}$	$C_{P,m} / \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$	$10^9 E_{P,m} / \text{m}^3 \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$	$10^{15} K_{T,m} / \text{m}^3 \cdot \text{Pa}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$	$10^{15} K_{S,m} / \text{m}^3 \cdot \text{Pa}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
<b>H<sub>2</sub>O<sup>a</sup></b>	283,15	75,525	1,585	8,61	8,602
	288,15	75,410	2,721	8,42	8,390
	293,15	75,339	3,733	8,28	8,225
	298,15	75,298	4,650	8,17	8,087
	303,15	75,278	5,490	8,10	7,976
<b>BPA</b>	283,15	368,414	156,822	111,98	93,077
	288,15	372,856	158,656	116,27	96,812
	293,15	377,426	160,490	120,84	100,833
	298,15	382,124	162,325	125,59	105,031
	303,15	386,951	164,159	130,46	109,351

a – os valores para as diferentes propriedades da água encontram-se na referencia 37.

Tabela 15. Coeficientes dos ajustes Redlich-Kister feitos aos valores de compressão isentrópica molar de excesso,  $10^{15}K_{S,m}^E / \text{m}^3 \cdot \text{Pa}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$  para o sistema {água (1) +3BPA (2)} para a gama de temperatura  $T = (283,15 \text{ até } 303,15) \text{ K}$  e à pressão  $P = 0,1 \text{ MPa}$ ,  $A_i$  para  $x_2 < 0,03$  e  $B_i$  para a restante gama de composições do sistema.

	283,15 K	288,15 K	293,15 K	298,15 K	303,15 K
$A_0$	-611160,193	-473447,999	-308697,455	-193859,219	-82465,740
$A_1$	-1906468,683	-1472727,866	-955227,482	-594909,136	-245648,585
$A_2$	-1981171,475	-1525958,522	-984267,757	-607551,595	-242640,756
$A_3$	-685739,387	-526553,745	-337608,814	-206372,489	-79327,046
$\sigma_{ij}$	0,010	0,015	0,017	0,019	0,017
$B_0$	-30,509	-31,132	-31,748	-32,633	-33,609
$B_1$	8,213	6,685	7,831	7,032	6,906
$B_2$	-8,766	-6,755	-7,513	-6,151	-5,200
$B_3$	40,743	44,486	28,418	29,959	26,796
$B_4$	5,280	2,155	5,983	2,373	-0,368
$B_5$	-113,186	-116,844	-77,439	-80,426	-74,056
$B_6$	-15,514	-12,775	-15,122	-11,990	-8,031
$B_7$	110,461	106,542	75,796	74,323	69,510
$\sigma_{ij}$	0,071	0,056	0,058	0,058	0,054

Tabela 16. Volumes molares parciais de excesso a diluição infinita,  $V_i^{E,\infty}$ , e das compressões isentrópicas molares parciais de excesso a diluição infinita,  $K_{S,i}^{E,\infty}$ , para a água (1) e a 3-BPA (2) para a gama de temperatura  $T = (283,15 \text{ a } 303,15) \text{ K}$  e à pressão  $P = 0,1 \text{ MPa}$

	283,15 K	288,15 K	293,15 K	298,15 K	303,15 K
$V_1^{E,\infty} / 10^6 \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	-5,39	-5,41	-5,41	-5,39	-5,40
$\sigma$	0,8	0,8	0,8	0,7	0,7
$V_2^{E,\infty} / 10^6 \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	-10,76	-11,48	-12,18	-12,23	-13,34
$\sigma$	0,2	0,4	0,5	0,7	0,6
$K_{S,1}^{E,\infty} / 10^{15} \text{m}^3 \cdot \text{Pa}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$	-3,28	-7,64	-13,79	-17,51	-18,05
$\sigma$	2,6	2,0	2,6	2,1	2,0
$K_{S,2}^{E,\infty} / 10^{15} \text{m}^3 \cdot \text{Pa}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$	-123,60	-124,91	-128,92	-129,19	-130,86
$\sigma$	2,9	4,3	4,9	5,3	4,9

*Efeito da adição de um co-solvente em propriedades macro e microscópicas de misturas aquosas de uma alcoxiamina com interesse industrial*

Tabela 17. Parâmetros dos ajustes polinomiais da densidade ( $\rho / \text{kg.m}^{-3}$ ) e os desvios padrão para cada parâmetro (entre parêntesis), para o composto 1,3PD na gama de temperatura  $T = (283,15 \text{ a } 303,15) \text{ K}$  e à pressão  $P = 0,1 \text{ MPa}$

$a_0$	-3194,1 (353,2)
$a_1$	41,9 (3,6)
$a_2$	-0,14 (0,01)
$a_3$	0,0002 (0,00001)
$\sigma_{aj}$	0,007

Tabela 18. Comprimentos de onda determinados para as sondas em vários solventes de referência a  $T = 298,15 \text{ K}$ : (1) 4-(dimetilamino)-nitrobenzeno; (2) betaína de Reichardt; (3) 4-amino-nitrobenzeno

	$\lambda_1$	$\lambda_2$	$\lambda_3$	$E_T^N$	$E_T^N$ (ref)	$\beta$	$\beta$ (ref)	$\pi^*$	$\pi^*$
<b>Metanol</b>	-	512		0,765	0,762 <sup>a</sup>	-	-	-	-
<b>HMPA</b>	399	-	394	-	-	1,005	1 <sup>b</sup>	-	-
<b>C<sub>6</sub>H<sub>12</sub></b>	355	-	-	-	-	-	-	0,003	0 <sup>c</sup>
<b>DMSO</b>	405	-	-	-	-	-	-	0,991	1 <sup>c</sup>

a - Referência 16

b - Referência 19

c - Referência 17

## Anexo B – Fichas de segurança

### Ficha de dados de segurança da 3-BPA

# SIGMA-ALDRICH

[sigma-aldrich.com](http://sigma-aldrich.com)

## FICHA DE DADOS DE SEGURANÇA

de acordo com a Regulamento (CE) No. 1907/2006

Versão 5.0 Data de revisão 30.12.2011

Data de impressão 22.07.2015

### 1. IDENTIFICAÇÃO DA SUBSTÂNCIA/MISTURA E DA SOCIEDADE/EMPRESA

#### 1.1 Identificadores do produto

Nome do produto : 3-Butoxypropylamine

Referência do Produto : 123544

Marca : Aldrich

No. CAS : 16499-88-0

#### 1.2 Utilizações identificadas relevantes da substância ou mistura e utilizações desaconselhadas

Utilizações identificadas : Produtos químicos de laboratório, Fabrico de substâncias

#### 1.3 Identificação do fornecedor da ficha de dados de segurança

Companhia : Sigma-Aldrich Química, S.L.  
 Sucursal em Portugal  
 Caixa Postal 131  
 Av. Almirante Gago Coutinho,  
 132-134,  
 P-2711 901 SINTRA

Telefone : +351219242555

Número de Fax : +351219242610

Email endereço : eurtechserv@sial.com

#### 1.4 Número de telefone de emergência

Número de Telefone de Emergência : +44 1235 239 670

### 2. IDENTIFICAÇÃO DOS PERIGOS

#### 2.1 Classificação da substância ou mistura

Classificação de acordo com el Regulamento (CE) 1272/2008 [UE-GHS/CLP]

Corrosão cutânea (Categoria 1B)

Classificação de acordo com as Directivas da EU 67/548/CEE ou 1999/45/CE

Provoca queimaduras.

#### 2.2 Elementos da etiqueta

Rotulagem de acordo com o Regulamento (CE) 1272/2008 [UE-GHS/CLP]

Pictograma



Palavra-sinal

Perigo

Declaração de perigo

H314

Provoca queimaduras na pele e lesões oculares graves.

declaração de precaução

P280

Usar luvas de protecção/ vestuário de protecção/ protecção ocular/ protecção facial.

P305 + P351 + P338

SE ENTRAR EM CONTACTO COM OS OLHOS: enxaguar cuidadosamente com água durante vários minutos. Se usar lentes de contacto, retire-as, se tal lhe for possível. Continuar a enxaguar.

P310

Contacte imediatamente um CENTRO DE INFORMAÇÃO ANTIVENENOS ou um médico.



---

## 5. MEDIDAS DE COMBATE A INCÊNDIOS

### 5.1 Meios de extinção

#### Meios adequados de extinção

Para fogos incipientes ou pequenos usar meios como espuma de álcool, pó seco ou dióxido de carbono. Para grandes fogos aplicar água desde o mais longe possível, usar grandes quantidades de água (inundação) aplicadas como nevoeiro ou spray; córregos sólidos de água podem não ser efectivos. Esfrie todos os depósitos ou vasilhas com grandes e inundantes quantidades de água.

### 5.2 Perigos especiais decorrentes da substância ou mistura

Óxidos de carbono, óxidos de azoto (NOx)

### 5.3 Recomendações para o pessoal de combate a incêndios

Usar equipamento de respiração autónomo para combate a incêndios, se necessário.

### 5.4 Outras informações

Os jactos de água podem ser utilizados para arrefecer os contentores fechados.

---

## 6. MEDIDAS A TOMAR EM CASO DE FUGAS ACIDENTAIS

### 6.1 Precauções individuais, equipamento de protecção e procedimentos de emergência

Usar equipamento de protecção individual. Evitar a respiração do vapor/névoa/gas. Assegurar ventilação adequada. Cortar todas as fontes de ignição. Evacuar o pessoal para áreas de segurança. Atenção com a acumulação de vapores que pode formar concentrações explosivas. Os vapores podem-se acumular nas áreas baixas.

### 6.2 Precauções a nível ambiental

Prevenir dispersão ou derramamento ulterior se for mais seguro assim. Não permitir a entrada do produto no sistema de esgotos.

### 6.3 Métodos e materiais de confinamento e limpeza

Controlar e recuperar o líquido derramado com aspirador protegido electricamente ou varrer a seco e por o líquido dentro de contentores para a eliminação de acordo com as regulações locais (ver secção 13). Manter em recipientes fechados adequados, para eliminação.

### 6.4 Remissão para outras secções

Para eliminação de resíduos ver secção 13.

---

## 7. MANUSEAMENTO E ARMAZENAGEM

### 7.1 Precauções para um manuseamento seguro

Evitar a inalação do vapor ou da névoa.

Manter afastado de qualquer chama ou fonte de ignição - Não fumar. Tome medidas para impedir a formação de electricidade estática.

### 7.2 Condições de armazenagem segura, incluindo eventuais incompatibilidades

Armazenar em local fresco. Guardar o recipiente herméticamente fechado em lugar seco e bem ventilado. Os contentores abertos devem ser cuidadosamente fechados de novo e têm que ficar direitos para evitar a dispersão.

Sensível ao ar.

### 7.3 Utilizações finais específicas

dados não disponíveis

---

## 8. CONTROLO DA EXPOSIÇÃO/ PROTECÇÃO INDIVIDUAL

### 8.1 Parâmetros de controlo

#### Componentes a controlar com relação ao local de trabalho

Não contem substâncias com valores limites de exposição profissional.

### 8.2 Controlo da exposição

#### Controlos técnicos adequados

Manusear de acordo com as boas práticas industriais de higiene e segurança. Lavar as mãos antes de interrupções, e no final do dia de trabalho.

### **Protecção individual**

#### **Protecção ocular/ facial**

Óculos de segurança bem ajustados. Protecção da face (mínimo de 8 polegadas (20 cm)). Use equipamento de protecção ocular testado e aprovado de acordo com as normas governamentais adequadas, tais como NIOSH (US) ou EN 166 (EU).

#### **Protecção da pele**

Manusear com luvas. As luvas devem ser inspectadas antes da utilização. Use uma técnica adequada para a remoção das luvas (sem tocar a superfície exterior da luva) para evitar o contacto da pele com o produto. Descarte as luvas contaminadas após o uso, em conformidade com as leis e boas práticas de laboratório. Lavar e secar as mãos.

As luvas de protecção seleccionadas devem satisfazer as especificações da Directiva da UE 89/689/CEE e a norma EN 374 derivada dela.

#### **Protecção do corpo**

Fato completo de protecção para produtos químicos, O genero de equipamento de protecção deve ser escolhido de acordo com a concentração e a quantidade da substância perigosa no lugar de trabalho.

#### **Protecção respiratória**

Nos casos em que a avaliação de risco mostrar que os respiradores purificadores do ar são apropriados, use um respirador de cobertura facial total com cartuchos de combinação multi-objectivos (E.U.A.) ou do tipo ABEK (EN 14387) como apoio a controlos de engenharia. Se o respirador for o único meio de protecção, usa um respirador de ar de cobertura facial total. Use respiradores e componentes testados e aprovados por normas governamentais apropriadas, tais como as NIOSH (E.U.A.) ou CEN (UE).

---

## **9. PROPRIEDADES FÍSICAS E QUÍMICAS**

### **9.1 Informações sobre propriedades físicas e químicas de base**

a) Aspecto	Forma: líquido Cor: incolor
b) Odor	dados não disponíveis
c) Limiar olfactivo	dados não disponíveis
d) pH	dados não disponíveis
e) Ponto de fusão/ponto de congelação	dados não disponíveis
f) Ponto de ebulição inicial e intervalo de ebulição	169 - 170 °C a 1.008 hPa - lit.
g) Ponto de inflamação	63 °C - câmara fechada
h) Taxa de evaporação	dados não disponíveis
i) Inflamabilidade (sólido, gás)	dados não disponíveis
j) limites de inflamabilidade superior / inferior ou explosivas	dados não disponíveis
k) Pressão de vapor	dados não disponíveis
l) Densidade de vapor	dados não disponíveis
m) Densidade relativa	0,853 g/cm <sup>3</sup> a 25 °C
n) Hidrossolubilidade	dados não disponíveis
o) Coeficiente de partição n-octanol/água	dados não disponíveis
p) Temperatura de auto-ignição	dados não disponíveis

- q) Temperatura de decomposição dados não disponíveis
- r) Viscosidade dados não disponíveis
- s) Propriedades explosivas dados não disponíveis
- t) Propriedades comburentes dados não disponíveis

**9.2 Outra informação de segurança**  
dados não disponíveis

---

**10. ESTABILIDADE E REACTIVIDADE**

**10.1 Reactividade**

dados não disponíveis

**10.2 Estabilidade química**

dados não disponíveis

**10.3 Possibilidade de reacções perigosas**

dados não disponíveis

**10.4 Condições a evitar**

Ar

Calor, chamas e faíscas.

**10.5 Materiais incompatíveis**

Agentes oxidantes fortes

**10.6 Produtos de decomposição perigosos**

Outros produtos de decomposição perigosos - dados não disponíveis

---

**11. INFORMAÇÃO TOXICOLÓGICA**

**11.1 Informações sobre os efeitos toxicológicos**

**Toxicidade aguda**

dados não disponíveis

**Corrosão/irritação cutânea**

dados não disponíveis

**Lesões oculares graves/irritação ocular**

dados não disponíveis

**Sensibilização respiratória ou cutânea**

dados não disponíveis

**Mutagenicidade em células germinativas**

dados não disponíveis

**Carcinogenicidade**

IARC: Nenhum componente deste produto presente a níveis maiores ou iguais a 0.1% é identificado como carcinogénio provável, possível ou confirmado pelo IARC.

**Toxicidade reprodutiva**

dados não disponíveis

**Toxicidade para órgãos-alvo específicos - exposição única**

dados não disponíveis

**Toxicidade para órgãos-alvo específicos - exposição repetida**

dados não disponíveis

**Perigo de aspiração**

dados não disponíveis

*Efeito da adição de um co-solvente em propriedades macro e microscópicas de misturas aquosas de uma alcoxiamina com interesse industrial*

**Efeitos potenciais para a saúde**

<b>Inalação</b>	Pode ser perigoso se for inalação. O material é extremamente destrutivo para os tecidos das membranas mucosas e do trato respiratório superior.
<b>Ingestão</b>	Pode ser perigoso se for engolido. Provoca queimaduras.
<b>Pele</b>	Pode ser perigoso se for absorto pela pele. Causa queimaduras na pele.
<b>Olhos</b>	Causa queimaduras nos olhos.

**Sinais e sintomas de exposição**

O material é extremamente destrutivo para os tecidos das membranas mucosas e para o trato respiratório superior, os olhos e a pele., espasmo, inflamação e edema da laringe, espasmo, inflamação e edema dos brônquios, pneumonite, edema pulmonar, sensação de queimadura, Tosse, respiração ruidosa, laringite, Respiração superficial, Dor de cabeça, Náusea

**Informação adicional**

RTECS: dados não disponíveis

---

**12. INFORMAÇÃO ECOLÓGICA**

**12.1 Toxicidade**

dados não disponíveis

**12.2 Persistência e degradabilidade**

dados não disponíveis

**12.3 Potencial de bioacumulação**

dados não disponíveis

**12.4 Mobilidade no solo**

dados não disponíveis

**12.5 Resultados da avaliação PBT e mPmB**

dados não disponíveis

**12.6 Outros efeitos adversos**

dados não disponíveis

---

**13. CONSIDERAÇÕES RELATIVAS À ELIMINAÇÃO**

**13.1 Métodos de tratamento de resíduos**

**Produto**

Esse material combustível deve ser queimado em um incinerador químico equipado com um pós-combustor e purificador de gases. Propor a entrega de soluções excedentes e não recicláveis a uma empresa idônea de tratamento de resíduos. Entrar em contato com um serviço profissional credenciado de descarte de lixo para descartar esse material.

**Embalagens contaminadas**

Eliminar como produto Não utilizado.

---

**14. INFORMAÇÕES RELATIVAS AO TRANSPORTE**

**14.1 Número ONU**

ADR/RID: 2735

IMDG: 2735

IATA: 2735

**14.2 Designação oficial de transporte da ONU**

ADR/RID: AMINAS LÍQUIDAS CORROSIVAS, INFLAMÁVEIS, N.S.A. (3-Butoxypropylamin)

IMDG: AMINES, LIQUID, CORROSIVE, N.O.S. (3-Butoxypropylamin)

IATA: Amines, liquid, corrosive, n.o.s. (3-Butoxypropylamin)

**14.3 Classes de perigo para efeitos de transporte**

ADR/RID: 8

IMDG: 8

IATA: 8

**14.4 Grupo de embalagem**

ADR/RID: II

IMDG: II

IATA: II

**14.5 Perigos para o ambiente**

ADR/RID: não

IMDG Marine pollutant: não

IATA: no

**14.6 Precauções especiais para o utilizador**  
dados não disponíveis

---

**15. INFORMAÇÃO SOBRE REGULAMENTAÇÃO**

Esta folha de dados de segurança obedece aos requerimentos da Regulamento (CE) No. 1907/2006

**15.1 Regulamentação/legislação específica para a substância ou mistura em matéria de saúde, segurança e ambiente**  
dados não disponíveis

**15.2 Avaliação da segurança química**  
dados não disponíveis

---

**16. OUTRAS INFORMAÇÕES**

**Outras informações**

Direitos exclusivos, 2011, da Sigma-Aldrich. Permissão concedida para fazer número ilimitado de cópias em papel, somente para uso interno.

Acredita-se que as informações acima estejam corretas, embora não pretendam ser totalmente abrangentes, devendo ser usadas apenas como um guia. A Sigma-Aldrich não deverá ter responsabilidade legal por quaisquer danos resultantes do manuseio ou do contato com o produto acima. Consultar o verso da fatura ou nota que acompanha o produto para tomar conhecimento dos termos adicionais e condições de venda.

---

## Ficha de dados de segurança do 1,3PD



### SAFETY DATA SHEET

according to Regulation (EC) No. 1907/2006

Revision Date 29.11.2012

Version 3.3

#### SECTION 1. Identification of the substance/mixture and of the company/undertaking

##### 1.1 Product identifier

Catalogue No.	807481
Product name	1,3-Propanediol for synthesis
REACH Registration Number	A registration number is not available for this substance as the substance or its use are exempted from registration according to Article 2 REACH Regulation (EC) No 1907/2006, the annual tonnage does not require a registration or the registration is envisaged for a later registration deadline.

##### 1.2 Relevant identified uses of the substance or mixture and uses advised against

Identified uses	Chemical for synthesis For additional information on uses please refer to the Merck Chemicals portal ( <a href="http://www.merck-chemicals.com">www.merck-chemicals.com</a> ).
-----------------	---

##### 1.3 Details of the supplier of the safety data sheet

Company	Merck KGaA * 64271 Darmstadt * Germany * Phone:+49 6151 72-0
Responsible Department	EQ-RS * e-mail: <a href="mailto:prodsafe@merckgroup.com">prodsafe@merckgroup.com</a>

1.4 Emergency telephone number Please contact the regional company representation in your country.

#### SECTION 2. Hazards identification

##### 2.1 Classification of the substance or mixture

This substance is not classified as dangerous according to European Union legislation.

##### 2.2 Label elements

###### Labelling (REGULATION (EC) No 1272/2008)

Not a hazardous substance or mixture according to Regulation (EC) No. 1272/2008.

###### Labelling (67/548/EEC or 1999/45/EC)

The product does not need to be labelled in accordance with EC directives or respective national laws.

##### 2.3 Other hazards

None known.

#### SECTION 3. Composition/information on ingredients

##### 3.1 Substance

Formula	HO(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> OH	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub> (Hill)
CAS-No.	504-63-2	
EC-No.	207-997-3	
Molar mass	76,09 g/mol	

The Safety Data Sheets for catalogue items are available at [www.merck-chemicals.com](http://www.merck-chemicals.com)

Page 1 of 8

SAFETY DATA SHEET  
according to Regulation (EC) No. 1907/2006

Catalogue No. 807481  
Product name 1,3-Propanediol for synthesis

---

For the full text of the H-Statements mentioned in this Section, see Section 16.

Remarks No disclosure requirement according to Regulation (EC) No. 1907/2006

**3.2 Mixture**  
not applicable

---

**SECTION 4. First aid measures**

**4.1 Description of first aid measures**

After inhalation: fresh air.

After skin contact: wash off with plenty of water. Remove contaminated clothing.

After eye contact: rinse out with plenty of water.

After swallowing: make victim drink water (two glasses at most). Consult doctor if feeling unwell.

**4.2 Most important symptoms and effects, both acute and delayed**

We have no description of any toxic symptoms.

**4.3 Indication of any immediate medical attention and special treatment needed**

No information available.

---

**SECTION 5. Firefighting measures**

**5.1 Extinguishing media**

*Suitable extinguishing media*

Water, Carbon dioxide (CO<sub>2</sub>), Foam, Dry powder

*Unsuitable extinguishing media*

For this substance/mixture no limitations of extinguishing agents are given.

**5.2 Special hazards arising from the substance or mixture**

Combustible.

Development of hazardous combustion gases or vapours possible in the event of fire.

**5.3 Advice for firefighters**

*Special protective equipment for firefighters*

In the event of fire, wear self-contained breathing apparatus.

*Further information*

Prevent fire extinguishing water from contaminating surface water or the ground water system.

---

**SECTION 6. Accidental release measures**

**6.1 Personal precautions, protective equipment and emergency procedures**

Advice for non-emergency personnel: Do not breathe vapours, aerosols. Evacuate the danger area, observe emergency procedures, consult an expert.

Advice for emergency responders: Protective equipment see section 8.

**6.2 Environmental precautions**

Do not empty into drains.

SAFETY DATA SHEET

according to Regulation (EC) No. 1907/2006

Catalogue No. 807481  
Product name 1,3-Propanediol for synthesis

---

**6.3 Methods and materials for containment and cleaning up**

Cover drains. Collect, bind, and pump off spills.

Observe possible material restrictions (see sections 7 and 10).

Take up with liquid-absorbent material (e.g. Chemizorb®). Dispose of properly. Clean up affected area.

**6.4 Reference to other sections**

Indications about waste treatment see section 13.

---

**SECTION 7. Handling and storage**

**7.1 Precautions for safe handling**

*Advice on safe handling*

Observe label precautions.

*Hygiene measures*

Change contaminated clothing. Wash hands after working with substance.

**7.2 Conditions for safe storage, including any incompatibilities**

*Storage conditions*

Tightly closed.

Store at +15°C to +25°C.

**7.3 Specific end use(s)**

Apart from the uses mentioned in section 1.2 no other specific uses are stipulated.

---

**SECTION 8. Exposure controls/personal protection**

**8.1 Control parameters**

**8.2 Exposure controls**

**Engineering measures**

Technical measures and appropriate working operations should be given priority over the use of personal protective equipment.

See section 7.1.

**Individual protection measures**

Protective clothing needs to be selected specifically for the workplace, depending on concentrations and quantities of the hazardous substances handled. The chemical resistance of the protective equipment should be enquired at the respective supplier.

*Eye/face protection*

Safety glasses

*Hand protection*

full contact:

Glove material:	Nitrile rubber
Glove thickness:	0,11 mm
Break through time:	> 480 min

splash contact:

Glove material:	Nitrile rubber
Glove thickness:	0,11 mm
Break through time:	> 480 min

**SAFETY DATA SHEET**  
according to Regulation (EC) No. 1907/2006

Catalogue No. 807481  
Product name 1,3-Propanediol for synthesis

---

The protective gloves to be used must comply with the specifications of EC Directive 89/686/EEC and the related standard EN374, for example KCL 741 Dermatril® L (full contact), KCL 741 Dermatril® L (splash contact).

The breakthrough times stated above were determined by KCL in laboratory tests acc. to EN374 with samples of the recommended glove types.

This recommendation applies only to the product stated in the safety data sheet (>,<) supplied by us and for the designated use. When dissolving in or mixing with other substances and under conditions deviating from those stated in EN374 please contact the supplier of CE-approved gloves (e.g. KCL GmbH, D-36124 Eichenzell, Internet: www.kcl.de).

*Respiratory protection*

required when vapours/aerosols are generated.

Recommended Filter type: Filter A (acc. to DIN 3181) for vapours of organic compounds

The entrepreneur has to ensure that maintenance, cleaning and testing of respiratory protective devices are carried out according to the instructions of the producer. These measures have to be properly documented.

**Environmental exposure controls**

Do not empty into drains.

---

**SECTION 9. Physical and chemical properties**

**9.1 Information on basic physical and chemical properties**

Form	liquid
Colour	colourless
Odour	odourless
Odour Threshold	not applicable
pH	4,5 - 7,0 at 100 g/l 20 °C
Melting point	-32 °C
Boiling point/boiling range	213 - 215 °C at 1.013 hPa
Flash point	No information available.
Evaporation rate	No information available.
Flammability (solid, gas)	No information available.
Lower explosion limit	2,5 %(V)
Upper explosion limit	No information available.
Vapour pressure	< 0,1 hPa at 20 °C

*Efeito da adição de um co-solvente em propriedades macro e microscópicas de misturas aquosas de uma alcoxiamina com interesse industrial*

SAFETY DATA SHEET  
according to Regulation (EC) No. 1907/2006

Catalogue No. 807481  
Product name 1,3-Propanediol for synthesis

---

	9 hPa at 100 °C
Relative vapor density	No information available.
Relative density	1,05 g/cm <sup>3</sup> at 20 °C
Water solubility	100 g/l at 20 °C
Partition coefficient: n-octanol/water	log Pow: -1,04 (experimental) (Lit.) Bioaccumulation is not expected.
Auto-ignition temperature	No information available.
Decomposition temperature	No information available.
Viscosity, dynamic	52,7 mPa.s at 20 °C
Explosive properties	Not classified as explosive.
Oxidizing properties	none

**9.2 Other data**

Ignition temperature 405 °C

---

**SECTION 10. Stability and reactivity**

**10.1 Reactivity**

See section 10.3

**10.2 Chemical stability**

The product is chemically stable under standard ambient conditions (room temperature) .

**10.3 Possibility of hazardous reactions**

Violent reactions possible with:

Oxidizing agents, Reducing agents, acid halides, Acid anhydrides

**10.4 Conditions to avoid**

no information available

**10.5 Incompatible materials**

no information available

**10.6 Hazardous decomposition products**

no information available

SAFETY DATA SHEET  
according to Regulation (EC) No. 1907/2006

Catalogue No. 807481  
Product name 1,3-Propanediol for synthesis

---

---

**SECTION 11. Toxicological information**

**11.1 Information on toxicological effects**

*Acute oral toxicity*

LD50 rat: 15.670 mg/kg (External MSDS)

*Acute inhalation toxicity*

This information is not available.

*Acute dermal toxicity*

LD50 rabbit: > 20.000 mg/kg (External MSDS)

*Skin irritation*

This information is not available.

*Eye irritation*

This information is not available.

*Sensitisation*

Sensitisation test: guinea pig

Result: negative

(External MSDS)

*Germ cell mutagenicity*

*Genotoxicity in vitro*

Ames test

Salmonella typhimurium

Result: negative

Method: OECD Test Guideline 471

*Carcinogenicity*

This information is not available.

*Reproductive toxicity*

This information is not available.

*Teratogenicity*

This information is not available.

*Specific target organ toxicity - single exposure*

This information is not available.

*Specific target organ toxicity - repeated exposure*

This information is not available.

*Aspiration hazard*

This information is not available.

**11.2 Further information**

Hazardous properties cannot be excluded but are unlikely when the product is handled appropriately.

Handle in accordance with good industrial hygiene and safety practice.

---

**SECTION 12. Ecological information**

**12.1 Toxicity**

*Toxicity to fish*

LC50 Carassius auratus (goldfish): > 5.000 mg/l; 24 h (External MSDS)

*Toxicity to daphnia and other aquatic invertebrates*

EC50 Daphnia magna (Water flea): 8.285 mg/l; 24 h (External MSDS)

*Efeito da adição de um co-solvente em propriedades macro e microscópicas de misturas aquosas de uma alcoxiamina com interesse industrial*

**SAFETY DATA SHEET**

according to Regulation (EC) No. 1907/2006

Catalogue No. 807481  
Product name 1,3-Propanediol for synthesis

---

*Toxicity to bacteria*

EC0 Pseudomonas putida: 6.000 mg/l; 16 h (External MSDS)

**12.2 Persistence and degradability**

No information available.

**12.3 Bioaccumulative potential**

*Partition coefficient: n-octanol/water*

log Pow: -1,04

(experimental)

(Lit.) Bioaccumulation is not expected.

**12.4 Mobility in soil**

No information available.

**12.5 Results of PBT and vPvB assessment**

PBT/vPvB assessment not available as chemical safety assessment not required/not conducted.

**12.6 Other adverse effects**

*Additional ecological information*

Discharge into the environment must be avoided.

---

**SECTION 13. Disposal considerations**

*Waste treatment methods*

See [www.retrologistik.com](http://www.retrologistik.com) for processes regarding the return of chemicals and containers, or contact us there if you have further questions.

---

**SECTION 14. Transport information**

**Land transport (ADR/RID)**

**14.1 - 14.6**

Not classified as dangerous in the meaning of transport regulations.

**Inland waterway transport (ADN)**

Not relevant

**Air transport (IATA)**

**14.1 - 14.6**

Not classified as dangerous in the meaning of transport regulations.

**Sea transport (IMDG)**

**14.1 - 14.6**

Not classified as dangerous in the meaning of transport regulations.

**14.7 Transport in bulk according to Annex II of MARPOL 73/78 and the IBC Code**

Not relevant

---

**SECTION 15. Regulatory information**

**15.1 Safety, health and environmental regulations/legislation specific for the substance or mixture**

*EU regulations*

Major Accident Hazard 96/82/EC

Legislation Directive 96/82/EC does not apply

*National legislation*

Storage class 10

**15.2 Chemical Safety Assessment**

SAFETY DATA SHEET  
according to Regulation (EC) No. 1907/2006

Catalogue No. 807481  
Product name 1,3-Propanediol for synthesis

---

For this product a chemical safety assessment was not carried out.

---

**SECTION 16. Other information**

**Training advice**

Provide adequate information, instruction and training for operators.

**Key or legend to abbreviations and acronyms used in the safety data sheet**

Used abbreviations and acronyms can be looked up at [www.wikipedia.org](http://www.wikipedia.org).

**Regional representation**

This information is given on the authorised Safety Data Sheet for your country.

---

*The information contained herein is based on the present state of our knowledge. It characterises the product with regard to the appropriate safety precautions. It does not represent a guarantee of any properties of the product.*

## Anexo C - Certificados dos Calibrantes.

### Dodecano

<b>CERTIFICATE OF CALIBRATION</b>
ISSUED BY H & D FITZGERALD LTD.
DATE OF ISSUE <b>12 August 2011</b> CERTIFICATE NUMBER <b>13212</b>



Cefn Du, Tremeirchion,  
St. Asaph, LL17 0US, UK  
☎ +44 (0)1352 720 774  
☎ +44 (0)1352 720 249  
calibration@density.co.uk  
www.density.co.uk

Page 1 of 1 pages
Approved signatory <b>H. Fitzgerald</b> <i>H. Fitzgerald</i> <b>I. Edge</b>

Description	<b>Dodecane</b>	Batch	<b>13212</b>
Supplier	<b>Sigma-Aldrich</b>	Grade	<b>&gt;=99% purity</b>
Expiry date	<b>31 January 2016</b>		

The density of this liquid was determined by hydrostatic weighing, using instruments and weights, the calibrations of which are traceable to national standards. The liquid in the ampoule formed part of the bulk liquid tested in the hydrostatic weighing cell.

A total of **28** density measurements were made at ambient pressure, and the following densities then calculated:-

<b>10.0°C</b> and 1.013 bar	<b>756.099</b> kg/m <sup>3</sup> ± 0.01 kg/m <sup>3</sup>
<b>15.0°C</b> and 1.013 bar	<b>752.476</b> kg/m <sup>3</sup> ± 0.01 kg/m <sup>3</sup>
<b>20.0°C</b> and 1.013 bar	<b>748.851</b> kg/m <sup>3</sup> ± 0.01 kg/m <sup>3</sup>
<b>25.0°C</b> and 1.013 bar	<b>745.224</b> kg/m <sup>3</sup> ± 0.01 kg/m <sup>3</sup>
<b>30.0°C</b> and 1.013 bar	<b>741.592</b> kg/m <sup>3</sup> ± 0.01 kg/m <sup>3</sup>
<b>40.0°C</b> and 1.013 bar	<b>734.310</b> kg/m <sup>3</sup> ± 0.01 kg/m <sup>3</sup>
<b>50.0°C</b> and 1.013 bar	<b>726.992</b> kg/m <sup>3</sup> ± 0.01 kg/m <sup>3</sup>

The density of this liquid can be found to ± 0.01 kg/m<sup>3</sup> over the temperature range of **10 to 50°C** using the following equation:-

$$\text{density} = \alpha + \beta t + \gamma t^2 + \delta t^3$$

where

$$\begin{aligned} \alpha &= \mathbf{763.3492} \\ \beta &= \mathbf{-0.725519} \\ \gamma &= \mathbf{+0.0000719} \\ \delta &= \mathbf{-0.00000209} \\ t &= \mathbf{\text{temperature in } ^\circ\text{C ITS-90}} \end{aligned}$$

This standard is for the calibration of density measuring equipment.  
See guidance notes on the use of density CRMs, and the relevant MSDS.

The reported expanded uncertainty is based on a standard uncertainty multiplied by a coverage factor  $k = 2$ , providing a level of confidence of about 95%. The evaluation of the uncertainty has been carried out in accordance with UKAS requirements.

This certificate has been drawn up according to the guidelines given in ILAC-G12:2000.

This certificate is issued in accordance with the laboratory accreditation requirements of the United Kingdom Accreditation Service. It provides traceability of measurement to recognised national standards, and to units of measurement realised at the National Physical Laboratory or other recognised national standards laboratories. This certificate may not be reproduced other than in full, except with the prior written approval of the issuing laboratory.

Tetrachloroetileno.**CERTIFICATE OF CALIBRATION**

ISSUED BY H &amp; D FITZGERALD LTD.

DATE OF ISSUE **27 May 2009**CERTIFICATE NUMBER **12211**

Cefn Du, Tremeirchion,  
St. Asaph, LL17 0US, UK  
☎ +44 (0)1352 720 774  
☎ +44 (0)1352 720 249  
✉ calibration@density.co.uk  
www.density.co.uk

Page 1 of 1 pages

 Approved signatory **H. Fitzgerald**  
*H. Fitzgerald* **I. Edge**

Description	<b>Tetrachloroethylene</b>	Batch	<b>Perk/1</b>
Supplier	<b>Rathburn</b>	Grade	<b>&gt;=99% purity</b>
Expiry date	<b>30 April 2013</b>		

The density of this liquid was determined by hydrostatic weighing, using instruments and weights, the calibrations of which are traceable to national standards. The liquid in the ampoule formed part of the bulk liquid tested in the hydrostatic weighing cell.

A total of **24** density measurements were made at ambient pressure, and the following densities then calculated:-

<b>10.0°C</b> and 1.013 bar	<b>1639.160</b> kg/m <sup>3</sup> ± 0.015 kg/m <sup>3</sup>
<b>15.0°C</b> and 1.013 bar	<b>1630.886</b> kg/m <sup>3</sup> ± 0.015 kg/m <sup>3</sup>
<b>20.0°C</b> and 1.013 bar	<b>1622.597</b> kg/m <sup>3</sup> ± 0.015 kg/m <sup>3</sup>
<b>30.0°C</b> and 1.013 bar	<b>1605.963</b> kg/m <sup>3</sup> ± 0.015 kg/m <sup>3</sup>
<b>40.0°C</b> and 1.013 bar	<b>1589.237</b> kg/m <sup>3</sup> ± 0.015 kg/m <sup>3</sup>
<b>50.0°C</b> and 1.013 bar	<b>1572.398</b> kg/m <sup>3</sup> ± 0.015 kg/m <sup>3</sup>

The density of this liquid can be found to ± **0.015** kg/m<sup>3</sup> over the temperature range of **10** to **50°C** using the following equation:-

$$\text{density} = \alpha + \beta t + \gamma t^2 + \delta t^3$$

where

$$\begin{aligned} \alpha &= \mathbf{1655.6718} \\ \beta &= \mathbf{-1.649407} \\ \gamma &= \mathbf{-0.0001479} \\ \delta &= \mathbf{-0.00000347} \\ t &= \mathbf{\text{temperature in } ^\circ\text{C ITS-90}} \end{aligned}$$

This standard is for the calibration of density measuring equipment.  
See guidance notes on the use of density CRMs, and the relevant MSDS.

The reported expanded uncertainty is based on a standard uncertainty multiplied by a coverage factor  $k = 2$ , providing a level of confidence of about 95%. The evaluation of the uncertainty has been carried out in accordance with UKAS requirements.

This certificate has been drawn up according to the guidelines given in ILAC-G12:2000.

This certificate is issued in accordance with the laboratory accreditation requirements of the United Kingdom Accreditation Service. It provides traceability of measurement to recognised national standards, and to units of measurement realised at the National Physical Laboratory or other recognised national standards laboratories. This certificate may not be reproduced other than in full, except with the prior written approval of the issuing laboratory.

**Anexo D**

Exemplo de resultado das experiencias de calorimetria

**Solution Calorimeter System**

**File:** SolCALO5+BPA

XZ-0004186

**Experiment Info**

**Bath Temperature:** 25.000 °C  
**Amount of Substance:** 108.600 mg  
**Molar Weight:** 131.210 g/mol  
**Liquid Volume:** 1

**Calculation Results**

**Calibration model:** Common fit

**Break model:** Dynamics of calibrations

**Calibration(s) before Break**

C<sub>average</sub> 449.917 J/K  
 $\Delta T_{corr}$  47.911 mK  
Q<sub>reaction</sub> -21.556 J  
 $\Delta H_{reaction}$  -26.044 kJ/mol  
T<sub>tend</sub> 25.024 °C  
T<sub>∞ offset</sub> 21.587 mK  
 $\tau$  7.021 ks

**Calibration(s) after Break**

C<sub>average</sub> 449.978 J/K  
 $\Delta T_{corr}$  47.916 mK  
Q<sub>reaction</sub> -21.561 J  
 $\Delta H_{reaction}$  -26.050 kJ/mol  
T<sub>tstart</sub> 24.976 °C  
T<sub>∞ offset</sub> 20.487 mK  
 $\tau$  9.117 ks

$\Delta C_p$  130.780 J/mol/K

Calibration number	Q calibration J	Initial temp offset K	deltaT K	deltaTcorr K	C J/K
Calibration 1	15.046	-60.541m	34.581m	33.442m	449.917
Break					
Calibration 2	15.072	24.247m	32.966m	33.495m	449.978

