

UNIVERSIDADE DE LISBOA
FACULDADE DE CIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA E BIOQUÍMICA



**Caracterização de sistemas binários de alcanolaminas/água
através da determinação de grandezas físico-químicas
nomeadamente parâmetros de polaridade de solvente,
entalpias de solução a diluição infinita e índices de refração**

Ana Beatriz Gomes Fialho

Mestrado em Química
Especialização em Química

Dissertação orientada por:
Professora Doutora Maria Luísa Calisto de Jesus Moita
Professora Doutora Ângela Filomena Simões dos Santos

2021

“Remember to look up at the stars and not down at your feet. Try to make sense of what you see and wonder about what makes the universe exist. Be curious. And however difficult life may seem, there is always something you can do and succeed at. It matters that you don't just give up.”

— **Stephen Hawking**

Agradecimentos

Desenvolver e otimizar um trabalho laboratorial íntegro não é uma tarefa simples, muito menos enquanto o mundo se dedica a combater uma pandemia. Produzir e aperfeiçoar uma dissertação de mestrado não é uma tarefa fácil, muito menos enquanto o mundo se dedica a combater uma pandemia.

Tudo foi diferente daquilo que sempre idealizei.

Não tive a possibilidade de ver a expressão facial das minhas orientadoras nem de alguns professores que encontrava pelos corredores da Faculdade. Estive sempre com uma máscara na cara a embaciar-me os óculos e desinfetei, vezes sem conta, todos os equipamentos que utilizava.

Vivi e trabalhei com receio de que o vírus pudesse “bater à porta” e eu ficasse impossibilitada de continuar o meu trabalho.

Deixei de fazer planos e mentalizei-me que cada dia era um dia. Sempre que tinha a possibilidade e a garantia de que poderia trabalhar, o contentamento instalava-se em mim. Era sinal de avanço.

Apesar de todas estas adversidades e por ter passado por toda esta experiência,

Agradeço à Professora Maria Luísa Moita e à Professora Ângela Santos por terem aceitado trabalhar comigo, mais uma vez, e por me terem acolhido tão amavelmente. Agradeço por todo o auxílio prestado, pela compreensão, pela dedicação, pelos conhecimentos partilhados, pelos ensinamentos, pelos agradáveis momentos, por acreditarem em mim e no meu trabalho, pela paciência e sobretudo pela bonita amizade. Agradeço ainda por estes 2 anos e meio incríveis e por fazerem parte do meu crescimento enquanto estudante e enquanto ser humano.

Agradeço aos meus pais por serem as pessoas mais especiais que tenho comigo, por me apoiarem incondicionalmente, por me darem forças para continuar quando perdia um pouco da motivação, por me fazerem rir, por me abrirem os olhos quando necessário, por me darem uma educação exemplar, por me mostrarem o mundo, por nunca duvidarem de mim, por me encorajarem sempre e por estarem ao meu lado diariamente.

Agradeço ainda à minha família e aos meus amigos por terem sido sempre incríveis comigo, por me apoiarem, por me animarem, por me chamarem à razão quando necessário e por estarem sempre do meu lado.

Resumo

As emissões de gases ácidos decorrentes de processos industriais induzem mudanças climáticas significativas e exigem soluções urgentes. O uso de alcanolaminas tem um elevado interesse industrial em absorção química de dióxido de carbono. No presente trabalho estudaram-se as propriedades físico-químicas de dois sistemas binários com o objetivo de se contribuir para o aperfeiçoamento de metodologias promotoras da captura, separação e armazenamento de gases ácidos.

Constituíram objetos de estudo o sistema A {água (1) + 2-(dietil-2-amino)etanol (2)} e o sistema B {água (1) + 2-(isopropil-2-amino)etanol (2)}. No sistema A determinaram-se os comprimentos de onda de máxima absorvância de diferentes sondas moleculares, nomeadamente 2,6-difenil-4-(2,4,6-trifenil-1-piridínio)fenolato, 2,6-dicloro-4-(2,4,6-trifenil-1-piridínio)fenolato, 4-amino-nitrobenzeno e 4-(dimetilamino)nitrobenzeno, a 293,15 K, 298,15 K e 303,15 K, em toda a gama de frações molares e determinaram-se diretamente as entalpias molares parciais de excesso, a 298,15 K, na gama de frações molares $0 < x_2 < 0,1$ e $0,6 < x_2 < 1$. No sistema B mediram-se os índices de refração de várias misturas binárias, a 283,15 K, 288,15 K, 293,15 K, 298,15 K e 303,15 K, em toda a gama de frações molares.

A análise dos parâmetros solvatocrômicos de Reichardt e Abraham-Kamlet-Taft permitiu verificar que no sistema A existem diferentes padrões de agregação, sendo possível a formação de estruturas moleculares complexas em solução e ligações intramoleculares na alcanolamina 2-(dietil-2-amino)etanol (DEEA). A aplicação do modelo de Elisabeth Bosch e a determinação dos índices de solvatação preferencial permitiram concluir sobre a solvatação preferencial das sondas moleculares em solução. Através das entalpias molares parciais de excesso verificou-se novamente a existência de diferentes padrões de agregação e através das suas derivadas foi possível concluir sobre as interações DEEA-DEEA e água-água. No sistema B verificou-se a tendência das moléculas de 2-(isopropil-2-amino)etanol (IPAE) se agregarem em pseudo-micelas e pseudo-micelas invertidas, confirmando-se uma reorganização nos padrões de agregação.

Palavras-passe: alcanolaminas, sistemas binários, espectrofotometria, calorimetria, refratometria.

Abstract

Acid gas emissions from industrial processes induce significant climate changes and require urgent solutions. The use of alkanolamines has a high industrial interest in chemical absorption of carbon dioxide. In the present work, the physicochemical properties of two binary systems were studied to contribute to the improvement of methodologies that promote the capture, separation and storage of acid gases.

The objects of study were system A {water (1) + 2-(diethyl-2-amino)ethanol (2)} and system B {water (1) + 2-(isopropyl-2-amino)ethanol (2)}. In system A, the maximum absorbance wavelengths of different molecular probes were determined, namely 2,6-diphenyl-4-(2,4,6-triphenyl-1-pyridinium)phenolate, 2,6-dichloro-4-(2,4,6-triphenyl-1-pyridinium)phenolate, 4-amino-nitrobenzene and 4-(dimethylamino)nitrobenzene, at 293.15 K, 298.15 K and 303.15 K, in the entire range of molar fractions and excess partial molar enthalpies were directly determined at 298.15 K, in the range of molar fractions $0 < x_2 < 0.1$ and $0.6 < x_2 < 1$. In system B, the refractive indices of various binary mixtures were measured, at 283.15 K, 288.15 K, 293.15 K, 298.15 K and 303.15 K, in the entire range of molar fractions.

The analysis of Reichardt and Abraham-Kamlet-Taft solvatochromic parameters allowed to verify that in system A there are different patterns of aggregation, being possible the formation of complex molecular structures in solution and intramolecular bonds in the alkanolamine 2-(diethyl-2-amino)ethanol (DEEA). The application of Elisabeth Bosch's model and the determination of preferential solvation indices allowed to conclude on the preferential solvation of molecular probes in solution. Through the excess partial molar enthalpies, it was once again verified the existence of different aggregation patterns and through their derivatives it was possible to conclude about the DEEA-DEEA and water-water interactions. In system B, the tendency of 2-(isopropyl-2-amino)ethanol (IPAE) molecules to aggregate into micelle-like and inverted micelle-like was verified, thus confirming a reorganization in the aggregation patterns.

Key-words: alkanolamines, binary systems, spectrophotometry, calorimetry, refractometry.

Índice

Índice de tabelas	vii
Índice de figuras	viii
Lista de siglas e símbolos	x
Capítulo I <i>Introdução</i>	1
1.1 Alterações climáticas.....	2
1.2. Captura e armazenamento de dióxido de carbono.....	2
1.3 Importância do uso de alcanolaminas a nível químico e industrial	4
1.4 Caracterização de solventes e misturas binárias de solventes	6
1.4.1 Polaridade do solvente e solvatocromismo	7
1.4.1.1 Parâmetro de Reichardt	8
1.4.1.2 Parâmetros de Abraham-Kamlet-Taft	10
1.4.1.2.1 Dipolaridade/polarizabilidade, basicidade e acidez.....	10
1.4.2 Solvatação preferencial	12
1.4.2.1 Modelo de Elisabeth Bosch e colaboradores.....	13
1.4.2.2 Índice de Solvatação Preferencial	14
1.4.2.3 Parâmetros solvatocrômicos de mistura	16
1.4.3 Entalpias molares parciais de excesso	17
1.4.4 Índices de refração.....	18
Capítulo II <i>Procedimento Experimental</i>	21
2.1 Sistemas solvente e sondas moleculares.....	22
2.2 Preparação das misturas binárias.....	23
2.3 Medição dos comprimentos de onda	23
2.4 Medição das entalpias molares parciais de excesso	24
2.5 Medição dos índices de refração	24
Capítulo III <i>Resultados Experimentais</i>	25
3.1 Sistema A {água (1) + DEEA (2)}	26
3.1.1 Comprimentos de onda de máxima absorção das sondas moleculares.....	26
3.1.2 Entalpias molares parciais de excesso	30
3.2 Sistema B {água (1) + IPAE (2)}	31
3.2.1 Índices de refração.....	31
Capítulo IV <i>Tratamento e Discussão de Resultados</i>	32
4.1 Caracterização do Sistema A {água (1) + DEEA (2)}	33
4.1.1 Parâmetros de Reichardt.....	33
4.1.2 Parâmetros de Reichardt normalizados	36
4.1.3 Parâmetros de Abraham-Kamlet-Taft	36
4.1.4 Comparação dos parâmetros de Kamlet-Taft e de Reichardt: DEEA, EEA e IPAE.....	38
4.1.5 Parâmetros solvatocrômicos de mistura	42
4.1.6 Aplicação do modelo de Elisabeth Bosch e do índice de solvatação preferencial	44

4.1.7 Entalpias molares parciais de excesso	47
4.2 Caracterização do Sistema B {água (1) + IPAE (2)}	49
4.2.1. Índices de refração de excesso	50
4.2.2 Comparação dos sistemas binários aquosos de DEEA, EEA e IPAE	53
Capítulo V Conclusão	56
Referências	59
Anexos	64
Anexo A: Propriedades microscópicas.....	65
Anexo B: Propriedades macroscópicas	77
Anexo C: Fichas de Segurança.....	85
C1. Ficha de segurança da alcanolamina 2-(dietil-2-amino)etanol	85
C2. Ficha de segurança da alcanolamina 2-(isopropil-2-amino)etanol	94
C3. Ficha de segurança da sonda molecular betaína de Reichardt (30)	98
C4. Ficha de segurança da sonda molecular betaína de Reichardt (33)	105
C5. Ficha de segurança da sonda molecular 4-nitroanilina	110
C6. Ficha de segurança da sonda molecular <i>N,N</i> -dimetil-4-nitroanilina.....	120

Índice de tabelas

Tabela 2.1: Especificações das sondas moleculares utilizadas.	22
Tabela 3.1: Valores de comprimentos de onda máximos, $\lambda_{\text{máx}}/\text{nm}$, e os respectivos desvios padrão (entre parênteses) para várias composições do sistema A {água (1) + DEEA (2)} para a sonda betaína de Reichardt (30), a $T = 293,15 \text{ K}$, $298,15 \text{ K}$ e $303,15 \text{ K}$.	26
Tabela 3.2 Valores de comprimentos de onda máximos, $\lambda_{\text{máx}}/\text{nm}$, e os respectivos desvios padrão (entre parênteses) para várias composições do sistema A {água (1) + DEEA (2)} para a sonda betaína de Reichardt (33), a $T = 293,15 \text{ K}$, $298,15 \text{ K}$ e $303,15 \text{ K}$.	27
Tabela 3.3: Valores de comprimentos de onda máximos, $\lambda_{\text{máx}}/\text{nm}$, e os respectivos desvios padrão (entre parênteses) para várias composições do sistema A {água (1) + DEEA (2)} para a sonda 4-nitroanilina, a $T = 293,15 \text{ K}$, $298,15 \text{ K}$ e $303,15 \text{ K}$.	28
Tabela 3.4: Valores de comprimentos de onda máximos, $\lambda_{\text{máx}}/\text{nm}$, e os respectivos desvios padrão (entre parênteses) para várias composições do sistema A {água (1) + DEEA (2)} para a sonda <i>N,N</i> -dimetil-4-nitroanilina, a $T = 293,15 \text{ K}$, $298,15 \text{ K}$ e $303,15 \text{ K}$.	29
Tabela 3.5: Valores de entalpias molares parciais de excesso, $H_2^E/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ e $H_1^E/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, e os respectivos desvios padrão (entre parênteses) para várias composições do sistema A {água (1) + DEEA (2)}, a $T = 298,15 \text{ K}$.	30
Tabela 3.6: Valores de índices de refração, n , para várias composições do sistema B {água (1) + IPAE (2)}, a $T = 283,15 \text{ K}$, $288,15 \text{ K}$, $293,15 \text{ K}$, $298,15 \text{ K}$ e $303,15 \text{ K}$.	31
Tabela 4.1: Valores de comprimento de onda máximos, $\lambda_{\text{máx}}/\text{nm}$, obtidos através de interpolação para as frações molares em falta ($x_2 = 0,0131$; $0,0289$; $0,0515$ e $0,0715$) correspondentes à betaína de Reichardt, a $T = 293,15 \text{ K}$, $298,15 \text{ K}$ e $303,15 \text{ K}$.	35
Tabela 4.2: Parâmetros π^* , β e α para os solventes puros DEEA, IPAE, EEA, a $T = 298,15 \text{ K}$.	39
Tabela 4.3: Parâmetros obtidos através do modelo de Elisabeth Bosch para o sistema binário A {água (1) + DEEA (2)}, a $T = 293,15 \text{ K}$ ($m = 2$).	44
Tabela 4.4: Parâmetros obtidos através do modelo de Elisabeth Bosch para o sistema binário A {água (1) + DEEA (2)}, a $T = 298,15 \text{ K}$ ($m = 2$).	44
Tabela 4.5: Parâmetros obtidos através do modelo de Elisabeth Bosch para o sistema binário A {água (1) + DEEA (2)}, a $T = 303,15 \text{ K}$ ($m = 2$).	44
Tabela 4.6: Índices de solvatação preferencial, ISP, obtidos através do modelo de Machado para o sistema binário A {água (1) + DEEA (2)}, a $T = 293,15 \text{ K}$.	46
Tabela 4.7: Índices de solvatação preferencial, ISP, obtidos através do modelo de Machado para o sistema binário A {água (1) + DEEA (2)}, a $T = 298,15 \text{ K}$.	46
Tabela 4.8: Índices de solvatação preferencial, ISP, obtidos através do modelo de Machado para o sistema binário A {água (1) + DEEA (2)}, a $T = 303,15 \text{ K}$.	46

Índice de figuras

Figura 1.1: Esquema dos processos de captura de dióxido de carbono: a) pós-combustão; b) pré-combustão e c) oxi-combustão.	3
Figura 1.2: Absorção química e posterior libertação do dióxido de carbono (adaptado de CO ₂ CRC site, acessido em 12 de maio de 2021).	4
Figura 1.3: Estrutura molecular das alcanolaminas mais utilizadas a nível industrial: a) dietanolamina; b) monoetanolamina; c) <i>N</i> -metildietanolamina e d) 2-amina-2-metil-1-propanol.	5
Figura 1.4: Estrutura molecular das alcanolaminas estudadas: a) 2-(diel-2-amino)etanol e b) 2-(isopropil-2-amino)etanol.	6
Figura 1.5: Estrutura molecular da betaína de Reichardt (30) e algumas especificações sobre a mesma no: a) estado fundamental e b) estado excitado.	8
Figura 1.6: Escala adimensional de polaridade de solvente E_T^N para alguns solventes (adaptado da referência 35).	9
Figura 1.7: Sondas moleculares do tipo A-C ₆ H ₄ -D utilizadas para se determinar o parâmetro de dipolaridade/polarizabilidade: a) estado fundamental e b) estado excitado (adaptado da referência 40).	10
Figura 1.8: Sonda molecular 4-nitroanilina utilizada para se determinar o parâmetro de basicidade: a) estado fundamental e b) estado excitado (retirado da referência 41).	11
Figura 1.9: Modelo esquemático da solvatação preferencial: a) mistura binária de solventes; b) inexistência de solvatação preferencial por parte dos componentes da mistura (por exemplo, em $x_2 = 0,5$); c) solvatação preferencial por parte de um dos componentes da mistura binárias ao soluto.	12
Figura 1.10: Gráficos que descrevem a) um comportamento ideal, em que a composição na região cibostática permanece igual ao seio da solução para qualquer valor de x_2 ; b) e c) representam situações não ideais de solvatação preferencial em que o soluto é solvatado preferencialmente pelo componente menos polar ou pelo mais polar, respetivamente; d) reflete a mudança de solvatação preferencial quando se altera a composição da mistura; e) e f) são indicativos de ocorrência de efeito sinérgico e o soluto é solvatado preferencialmente pelo componente mais polar ou pelo menos polar, respetivamente (adaptado da referência 47).	15
Figura 1.11: Gráficos que descrevem como se procede à medição das áreas A_1 e A_2 , sendo que a) demonstra um desvio negativo à idealidade e b) demonstra um desvio positivo à idealidade; c) mostra um desvio negativo à idealidade e um efeito sinérgico e d) mostra um desvio positivo à idealidade e um efeito sinérgico. A ocorrência de um desvio negativo e positivo à idealidade para o mesmo sistema, quando se varia a composição, é representado pelo gráfico e) (adaptado da referência 47).	16
Figura 1.12: Processo de medição de entalpia num determinado sistema quando se adiciona à solução uma quantidade infinitesimal de um componente.	17
Figura 4.1: Relação entre os parâmetros solvatocrómicos $E_T(30)/\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ e $E_T(33)/\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ para o sistema A {água (1) + DEEA (2)}: a) $T = 293,15\text{ K}$; b) $T = 298,15\text{ K}$ e c) $T = 303,15\text{ K}$. (\square) corresponde à variação dos parâmetros $E_T(30)$ e $E_T(33)$ experimentais e (\circ) corresponde à variação dos parâmetros $E_T(30)$ calculados e $E_T(33)$ experimentais. As linhas apresentadas nos três gráficos correspondem a ajustes polinomiais de 3º grau.	34
Figura 4.2: Parâmetro solvatocrómico de Reichardt, $E_T/\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, em função da fração molar de DEEA para o sistema A {água (1) + DEEA (2)}, a $T = 293,15\text{ K}$ (\bullet), $298,15\text{ K}$ (\blacksquare) e $303,15\text{ K}$ (\blacktriangle): a) $E_T(30)/\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ e b) $E_T(33)/\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$.	35
Figura 4.3: Parâmetro solvatocrómico de Reichardt normalizado, E_T^N , em função da fração molar de DEEA para o sistema A {água (1) + DEEA (2), a $T = 293,15\text{ K}$ (\bullet), $298,15\text{ K}$ (\blacksquare) e $303,15\text{ K}$ (\blacktriangle): a) $E_T^N(30)$ e b) $E_T^N(33)$.	36
Figura 4.4: Parâmetros de Abraham-Kamlet-Taft, π^* , β e α , em função da fração molar para o sistema A {água (1) + DEEA (2) a $T = 293,15\text{ K}$ (\bullet), $298,15\text{ K}$ (\blacksquare) e $303,15\text{ K}$ (\blacktriangle): a) Parâmetro de dipolaridade/polarizabilidade, π^* ; b) Parâmetro de basicidade, β e c) Parâmetro de acidez, α .	37
Figura 4.5: Diferentes tipos de ligações de hidrogénio que se podem estabelecer entre a alcanolamina DEEA e a água. As figuras utilizadas não consideram os ângulos e distâncias correspondentes à menor energia da entidade considerada.	38

- Figura 4.6:** Estrutura molecular de: **a)** 2-(dietil-2-amino)etanol; **b)** 2-(isopropil-2-amino)etanol e **c)** 2-(etil-2-amino)etanol. _____ 39
- Figura 4.7:** Parâmetro solvatocrômico de Reichardt, $E_T/\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, em função da fração molar para o sistema binário aquoso de DEEA (\blacktriangle), IPAE (\bullet) e EEA (\blacklozenge), a $T = 298,15\text{ K}$: **a)** $E_T(30)/\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ e **b)** $E_T(33)/\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$. _____ 39
- Figura 4.8:** Parâmetros de Abraham-Kamlet-Taft, π^* , β e α , em função da fração molar para o sistema binário aquoso de DEEA (\blacktriangle), IPAE (\bullet) e EEA (\blacklozenge) a $T = 298,15\text{ K}$: **a)** Parâmetro de dipolaridade/polarizabilidade, π^* ; **b)** Parâmetro de basicidade, β e **c)** Parâmetro de acidez, α . _____ 40
- Figura 4.9:** Arranjos estruturais intramoleculares possíveis em **a)** 2-(dietil-2-amino)etanol, **b)** e **c)** 2-(isopropil-2-amino)etanol e **d)** e **e)** 2-(etil-2-amino)etanol. _____ 41
- Figura 4.10:** Parâmetro de Reichardt de mistura normalizado, ΔE_T^N , em função da fração molar de DEEA para o sistema A {água (1) + DEEA (2), a $T = 293,15\text{ K}$ (\bullet), $298,15\text{ K}$ (\blacksquare) e $303,15\text{ K}$ (\blacktriangle): **a)** $\Delta E_T^N(30)$ e **b)** $\Delta E_T^N(33)$, As linhas no gráfico a) correspondem aos ajustes polinomiais de Redlich-Kister de 6º grau e as linhas no gráfico b) correspondem aos ajustes polinomiais de Redlich-Kister de 5º grau. _____ 40
- Figura 4.11:** Parâmetro solvatocrômico de mistura, $\Delta\pi^*$, $\Delta\beta$ e $\Delta\alpha$, em função da fração molar de DEEA para o sistema A {água (1) + DEEA (2), a $T = 293,15\text{ K}$ (\circ), $298,15\text{ K}$ (\square) e $303,15\text{ K}$ (\triangle): **a)** dipolaridade/polarizabilidade, $\Delta\pi^*$; **b)** Parâmetro de basicidade, β e **c)** Parâmetro de acidez, α . As linhas correspondem aos ajustes polinomiais de Redlich-Kister de 6º grau e 5º grau ($T = 293,15\text{ K}$ e $298,15\text{ K}$) e 7º grau ($T = 303,15\text{ K}$) nos gráficos a), b) e c), respectivamente. _____ 43
- Figura 4.12:** Número de onda, $\tilde{\nu}/\text{kK}$, em função da fração molar de DEEA no sistema A {água (1) + DEEA (2)}, a $T = 298,15\text{ K}$, para a sonda: **a)** betaína de Reichardt (30); **b)** betaína de Reichardt (33); **c)** 4-nitroanilina e **d)** *N,N*-dimetil-4-nitroanilina. As linhas apresentadas a azul correspondem à aplicação do modelo de Elizabeth Bosch e seus colaboradores. _____ 45
- Figura 4.13:** Entalpias molares parciais de excesso de DEEA, $H_2^E/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, na região rica em água (\circ); da água, $H_1^E/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, na região rica em DEEA (Δ), em função da composição para o sistema A {água (1) + DEEA (2)}, a $T = 298,15\text{ K}$. As linhas apresentadas correspondem a ajustes polinomiais de 5º grau ($0 < x_2 < 0,1$) e de 1º grau ($0,6 < x_2 < 1$). _____ 47
- Figura 4.14:** Variações de $H_{22}^E/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ e $H_{11}^E/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ em função da fração molar de DEEA para o sistema A {água (1) + DEEA (2)}, a $T = 298,15\text{ K}$. Região com interações DEEA-DEEA (\circ) e região com interações água-água (Δ). _____ 48
- Figura 4.15:** Índices de refração da alcanolamina IPAE, n , em função da temperatura, T/K . A linha no gráfico corresponde a um ajuste polinomial de 1º grau. _____ 49
- Figura 4.16:** Índices de refração, n , em função da fração molar de IPAE para o sistema B {água (1) + IPAE (2), a $T = 283,15\text{ K}$ (\times), $288,15\text{ K}$ (\diamond), $293,15\text{ K}$ (\circ), $298,15$ (\square) e $303,15\text{ K}$ (Δ). As linhas no gráfico correspondem a ajustes polinomiais de 6º grau. _____ 49
- Figura 4.17:** Índices de refração de excesso, n^E , em função da fração volumétrica, ϕ_2 , para o sistema B {água (1) + IPAE (2)}, a $T = 283,15\text{ K}$ (\times), $288,15\text{ K}$ (\diamond), $293,15\text{ K}$ (\circ), $298,15$ (\square) e $303,15\text{ K}$ (Δ). As linhas no gráfico correspondem aos ajustes polinomiais de Redlich-Kister de 3º grau. _____ 50
- Figura 4.18:** Índices de refração de excesso, n^E , em função do volume molar de excesso, $V_m^E/\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$, para o sistema B {água (1) + IPAE (2)}, a $T = 283,15\text{ K}$ (\times), $288,15\text{ K}$ (\diamond), $293,15\text{ K}$ (\circ), $298,15$ (\square) e $303,15\text{ K}$ (Δ). _____ 51
- Figura 4.19:** Representação esquemática de: **a)** uma micela e **b)** uma micela invertida. _____ 52
- Figura 4.20:** Índices de refração, n , em função da fração molar da alcanolamina para o sistema binário aquoso de DEEA (\blacktriangle), IPAE (\bullet) e EEA (\blacklozenge), a $T = 298,15\text{ K}$. As linhas no gráfico correspondem a ajustes polinomiais de 6º grau. _____ 53
- Figura 4.21:** Índices de refração de excesso, n^E , em função da fração volumétrica da alcanolamina, ϕ_2 , para o sistema binário aquoso de DEEA (\blacktriangle), IPAE (\bullet) e EEA (\blacklozenge), a $T = 298,15\text{ K}$. As linhas no gráfico correspondem aos ajustes polinomiais de Redlich-Kister de 3º grau. _____ 54
- Figura 4.22:** Índices de refração de excesso, n^E , em função do volume molar de excesso, $V_m^E/\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$, para o sistema binário aquoso de DEEA (\blacktriangle), IPAE (\bullet) e EEA (\blacklozenge), a $T = 298,15\text{ K}$. _____ 54

Lista de siglas e símbolos

R^2	Coeficiente de determinação
N_A	Constante de Avogadro
h	Constante de Planck
λ	Comprimento de onda
$\lambda_{\text{máx}}$	Comprimento de onda máximo
ρ	Densidade
ρ_{ar}	Densidade do ar
ρ_w	Densidade dos pesos da balança
σ	Desvio padrão do ajuste
∞	Diluição infinita
δq	Calor transferido no processo de solução
H_1^E	Entalpia molar parcial de excesso do componente 1
H_2^E	Entalpia molar parcial de excesso do componente 2
H_{11}^E	Interação entálpica de excesso componente1-componente1
H_{22}^E	Interação entálpica de excesso componente2-componente2
ΔH_{sol}	Entalpia molar de solução
$\Delta H_{\text{soluto-soluto}}$	Entalpia molar soluto-soluta
$\Delta H_{\text{solvente-solvente}}$	Entalpia molar solvente-solvente
$\Delta H_{\text{soluto-solvente}}$	Entalpia molar soluto-solvente
S12	Entidade S12
x_1	Fração molar do componente 1
x_2	Fração molar do componente 2
x_i^s	Fração molar do componente i na região cibostática da sonda molecular
x_i^0	Fração molar do componente i no seio da solução
Φ_1	Fração volumétrica do componente 1
Φ_2	Fração volumétrica do componente 2
H	Humidade
n	Índice de refração
n^E	Índice de refração de excesso
n^{ideal}	Índice de refração ideal
ISP	Índice de solvatação preferencial
m_{ap}	Massa aparente da amostra
$m_{\text{corrigida}}$	Massa corrigida da amostra
μ	Momento dipolar
N	Número de dados em análise
m	Número de moléculas de solvente envolvidas no processo de troca na microesfera de solvatação da sonda
$\tilde{\nu}$	Número de onda
$f_{2/1}$	Parâmetro de solvatação do solvente 2 em relação ao solvente 1
$f_{12/1}$	Parâmetro de solvatação do solvente 12 em relação ao solvente 1
$f_{12/2}$	Parâmetro de solvatação do solvente 12 em relação ao solvente 2

SP	Parâmetro solvatocrômico
α	Parâmetro solvatocrômico de acidez
β	Parâmetro solvatocrômico de basicidade
π^*	Parâmetro solvatocrômico de dipolaridade/polarizabilidade
ΔSP	Parâmetro solvatocrômico de mistura
$\Delta\alpha$	Parâmetro solvatocrômico de mistura de acidez
$\Delta\beta$	Parâmetro solvatocrômico de mistura de basicidade
$\Delta\pi^*$	Parâmetro solvatocrômico de mistura de dipolaridade/polarizabilidade
E_T	Parâmetro solvatocrômico de Reichardt
E_T (30)	Parâmetro solvatocrômico de Reichardt correspondente à betaína de Reichardt (30)
E_T (33)	Parâmetro solvatocrômico de Reichardt correspondente à betaína de Reichardt (33)
E_T^N	Parâmetro solvatocrômico de Reichardt normalizado
E_T^N (30)	Parâmetro solvatocrômico de Reichardt normalizado correspondente à betaína de Reichardt (30)
E_T^N (33)	Parâmetro solvatocrômico de Reichardt normalizado correspondente à betaína de Reichardt (33)
ΔE_T^N	Parâmetro solvatocrômico de mistura de Reichardt normalizado
ΔE_T^N (30)	Parâmetro solvatocrômico de mistura de Reichardt normalizado correspondente à betaína de Reichardt (30)
ΔE_T^N (33)	Parâmetro solvatocrômico de mistura de Reichardt normalizado correspondente à betaína de Reichardt (33)
P	Pressão
S1	Solvente 1
S2	Solvente 2
I	Sonda molecular
BR30	Sonda molecular 2,6-difenil-4-(2,4,6- trifenil-1-piridínio)fenolato
BR33	Sonda molecular 2,6-dicloro-4-(2,4,6-trifenil-1-piridínio)fenolato
4NA	Sonda molecular 4-amino-nitrobenzeno
NN4NA	Sonda molecular 4-(dimetilamino)nitrobenzeno
T	Temperatura
F	Teste estatístico de Fisher
Δ	Varição
c_m	Velocidade da luz no meio
c	Velocidade da luz no vácuo
V_m^E	Volume molar de excesso
DEEA	2-(dietil-2-amino)etanol
EEA	2-(etil-2-amino)etanol
IPAE	2-(isopropil-2-amino)etanol

Capítulo I

Introdução

1.1 Alterações climáticas

As alterações climáticas decorrentes do agravamento do efeito de estufa e consequente aumento da temperatura constituem, atualmente, a adversidade ambiental mais alarmante a nível global. Inicialmente, as alterações climáticas eram apenas relevantes no seio da comunidade científica, mas devido à crescente amplitude de alterações registadas, têm recentemente alcançado um nível de reconhecimento do grande público. Tal reconhecimento não se deve somente à dimensão de tais alterações, mas também às repercussões que com crescente frequência têm ocorrido um pouco por todo o planeta, causando fenómenos atmosféricos extremos, sendo evidente que estes possuem maioritariamente na sua génese uma origem antropogénica. Um dos fatores responsáveis pelo agravamento dos problemas ambientais é o dióxido de carbono (CO_2), embora se assinalem também outros gases como o metano (CH_4) e ácido nitroso (HNO_2). Desde 1750 que as concentrações atmosféricas destes gases de efeito de estufa têm vindo a aumentar significativamente devido ao crescimento da atividade humana¹⁻³.

Os combustíveis fósseis como o petróleo, o carvão e o gás natural são as fontes de energia mais comuns utilizadas em todo o mundo. Estas fontes de energia são limitadas e não renováveis, uma vez que as suas reservas demoram muito tempo a reporem-se e não estão distribuídas de uma forma homogénea a nível geográfico. Quando os combustíveis fósseis são queimados para constituírem fonte de energia, calor ou para serem utilizados na indústria, nos meios de transporte, etc., uma grande quantidade de gases de efeito de estufa é libertada para a atmosfera. Se não se tomarem medidas preventivas para travar o aquecimento global, haverá graves consequências no futuro, como por exemplo ocorrências climáticas extremas como a subida do nível das águas do mar em consequência do processo de degelo das calotes de gelo constituintes dos glaciares, perspetivando-se alterações drásticas sobretudo nas zonas costeiras, secas e fenómenos de pluviosidade súbita causadoras de inundações repentinas, fenómenos atmosféricos causadores de ventos inesperados e violentos, verificando-se simultaneamente a redução das fontes de água potável, a propagação de doenças e a extinção de espécies ameaçadas. Dado que a substituição imediata destes recursos e a consequente interrupção de emissões de dióxido de carbono para a atmosfera é praticamente impossível, é necessário tentar reverter toda a situação do agravamento do efeito de estufa, com vista a reduzir significativamente a emissão de gases de efeito de estufa^{4,5}.

1.2. Captura e armazenamento de dióxido de carbono

A captura e armazenamento de dióxido de carbono (comumente conhecido em inglês como *carbon capture and storage - CCS*) assume um papel muito importante na diminuição das emissões de dióxido de carbono para a atmosfera, uma vez que permite capturar, separar, transportar e armazenar em formações geológicas adequadas o dióxido de carbono emitido por fontes industriais. De um modo geral, o conceito de captura e armazenamento de dióxido de carbono compreende os seguintes passos: captura e separação, transporte e armazenamento⁶⁻⁹.

As emissões de dióxido de carbono são provenientes, na sua maioria, de fontes que utilizam sistemas de combustão como cimenteiras, indústrias, produção de energia e produção de ferro e aço. Nestes processos de larga escala, a queima direta de combustível em câmaras de combustão é a forma mais económica para extrair e usar a energia contida no combustível, logo a importância estratégica dos métodos de captura de dióxido de carbono torna-se evidente quando confrontada com a realidade atual das fontes emissoras deste gás¹.

Atualmente, existem três métodos para capturar o dióxido de carbono: captura por pós-combustão, captura por pré-combustão e captura por oxi-combustão. Os sistemas de pós-combustão (figura 1.1, a) separam o dióxido de carbono dos gases de combustão previamente queimados na presença de ar. Estes sistemas normalmente usam um solvente líquido para capturar uma determinada fração de volume de dióxido de carbono. Nos sistemas de pré-combustão (figura 1.1, b), o combustível é primeiramente gaseificado com ar a altas temperaturas e posteriormente dá-se a separação de dióxido de carbono. Os sistemas de oxi-combustão (figura 1.1, c) caracterizam-se por utilizarem oxigênio em vez de ar para combustão do combustível primário e para produzir um gás de combustão que é principalmente composto por vapor de água e dióxido de carbono¹⁰⁻¹².

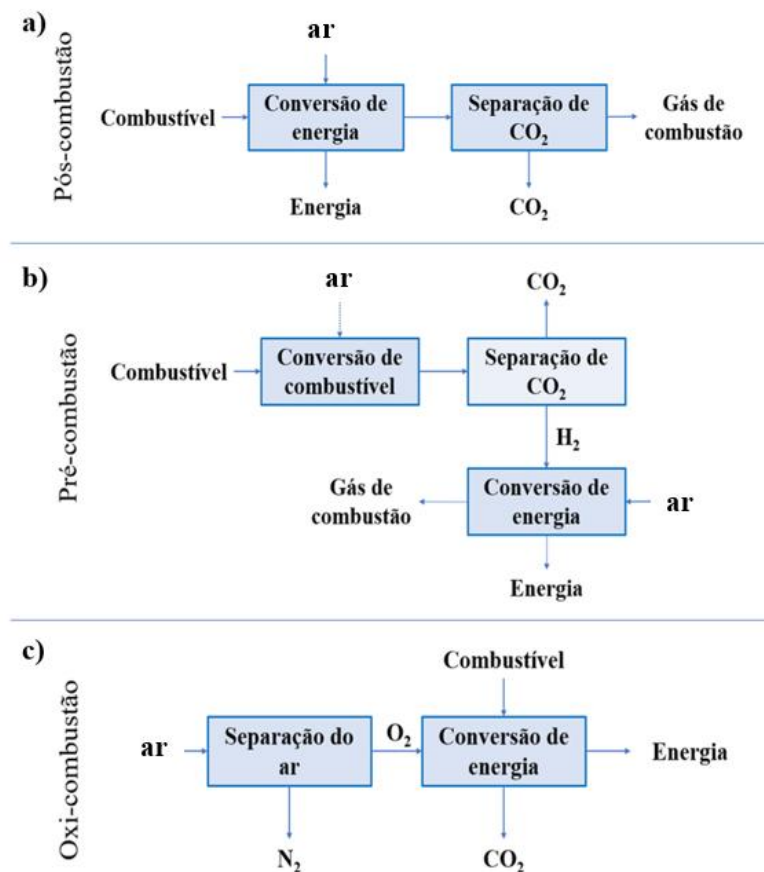


Figura 1.1: Esquema dos processos de captura de dióxido de carbono: a) pós-combustão; b) pré-combustão e c) oxi-combustão.

Nestes três métodos são utilizadas técnicas para separar o dióxido de carbono das correntes gasosas produzidas através da combustão. Estas técnicas intitulam-se: separação por adsorção, separação por absorção, separação por membranas e separação criogénica¹³.

O estudo descrito neste trabalho insere-se no conjunto de procedimentos com interesse na técnica por absorção química, sendo que esta pode ser também física. Caso seja química, pode ser utilizada em pré e pós-combustão e caso seja física pode ser utilizada apenas em pré-combustão.

A técnica por absorção química (figura 1.2) é a mais popular para a captura de dióxido de carbono¹⁴ e consiste na reação química entre o dióxido de carbono e um solvente capaz de absorver o dióxido de carbono a baixas temperaturas. É muito importante que o solvente seja o menos volátil possível para evitar perdas. Esta técnica tem bastante potencial, pois pode ser utilizada em larga escala, apresenta uma maior capacidade de recolha de dióxido de carbono, é a menos dispendiosa em termos financeiros e energéticos e o seu funcionamento é facilmente adaptável a uma instalação industrial. O solvente rico em dióxido de carbono é, posteriormente, comprimido e aquecido dentro de uma coluna e é regenerado sob baixa pressão (próxima da pressão atmosférica) a altas temperaturas^{13,15,16}.

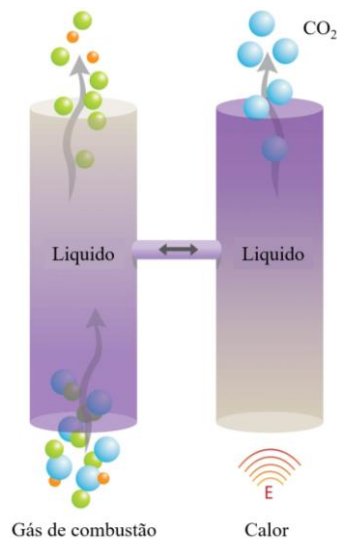


Figura 1.2: Absorção química e posterior libertação do dióxido de carbono (adaptado de CO₂CRC site, acedido em 12 de maio de 2021).

Hoje em dia, o método de transporte de dióxido de carbono mais utilizado são os gasodutos. O dióxido de carbono gasoso é tipicamente comprimido para evitar regimes de fluxo de duas fases e assim o transporte torna-se menos dispendioso e mais acessível. Ainda assim, o dióxido de carbono pode ser transportado em estado líquido em navios que têm capacidade de transportar o dióxido de carbono em tanques isolados, a uma temperatura mais baixa que a temperatura ambiente e a baixas pressões¹⁷.

O dióxido de carbono pode ser armazenado, por injeção, em formações geológicas, como é o caso de reservatórios de petróleo e gás natural em fase de esgotamento, aquíferos salinos profundos ou minas desativadas. O sistema de injeção inclui instalações à superfície no local de injeção, por exemplo: instalações de armazenamento, coletor de distribuição do fim do gasoduto, sistemas de medição e controlo, mecanismos de descarga de dióxido de carbono de navios, etc. A manutenção e verificação periódica destes locais é uma parte muito importante do armazenamento de dióxido de carbono, pois podem existir fugas significativamente elevadas que carecem de intervenção rápida e minuciosa^{8,18}.

1.3 Importância do uso de alcanolaminas a nível químico e industrial

O processo de captura de dióxido de carbono por absorção química utilizando alcanolaminas como solventes, tem vindo a ser amplamente estudado e utilizado há algum tempo^{19,20}. As alcanolaminas são caracterizadas por possuírem um grupo amina e, pelo menos, um grupo hidroxilo na sua constituição²¹.

A figura seguinte (figura 1.3) mostra as estruturas moleculares das alcanolaminas mais usadas a nível industrial: **a)** dietanolamina (DEA), **b)** monoetanolamina (MEA), **c)** *N*-metildietanolamina (MDEA) e **d)** 2-amina-2-metil-1-propanol (AMP). A MEA foi a alcanolamina primordialmente utilizada a nível industrial para capturar o dióxido de carbono²²⁻²⁴.

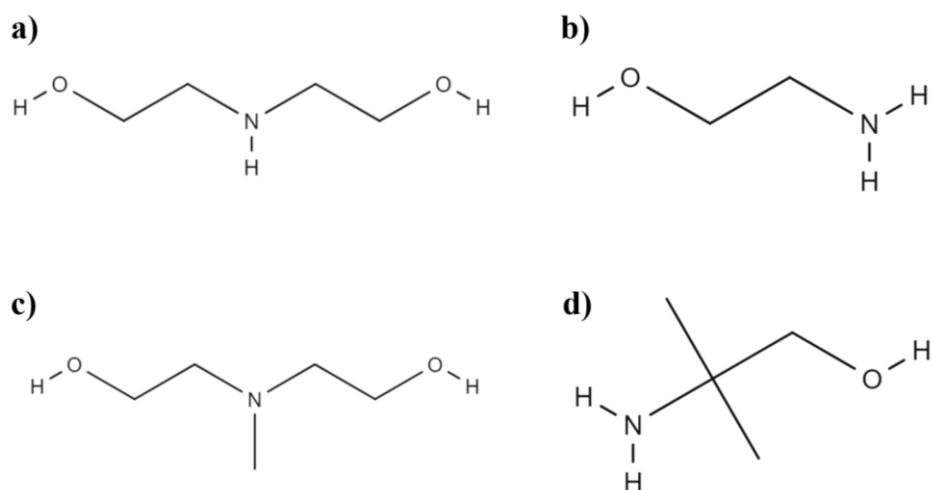


Figura 1.3: Estrutura molecular das alcanolaminas mais utilizadas a nível industrial: **a)** dietanolamina; **b)** monoetanolamina; **c)** *N*-metildietanolamina e **d)** 2-amina-2-metil-1-propanol.

A escolha adequada de uma amina, seja esta utilizada na sua forma pura ou numa mistura, é baseada na sua capacidade de absorção, na cinética das reações, no potencial e facilidade do processo de regeneração e no fator económico. De um modo geral, o grupo hidroxilo da alcanolamina serve para reduzir a pressão de vapor e aumentar a solubilidade da água, enquanto o grupo amina fornece a alcalinidade necessária em soluções aquosas para promover a reação com gases ácidos. As alcanolaminas primárias têm uma alta reatividade química e cinética, capacidade média de absorção e estabilidade aceitável, as alcanolaminas secundárias têm propriedades intermédias quando comparadas com as primárias e as terciárias, as alcanolaminas terciárias, por norma, têm uma baixa capacidade de absorção, baixa reatividade e alta estabilidade¹⁶.

A vantagem da utilização de alcanolaminas primárias e secundárias, como MEA e DEA, respetivamente, baseia-se no facto de estas possuírem uma elevada reatividade com a conseqüente formação de iões carbamatos moderadamente estáveis, como se pode verificar no esquema reacional 1.1. Por outro lado, como desvantagem, identifica-se o facto da regeneração do solvente implicar custos muito elevados e de absorverem apenas uma pequena percentagem de dióxido de carbono.



Já as alcanolaminas terciárias, como a MDEA, reagem com o dióxido de carbono originando a formação de iões bicarbonatos por hidrólise de dióxido de carbono (esquema reacional 1.2).



A captura de dióxido de carbono com formação do ião bicarbonato necessita de menor energia calorífica para regenerar o gás quando comparada com a captura de dióxido de carbono com formação de ião carbamato^{16,23-25}. O custo de regeneração do solvente é muito baixo.

O uso de misturas binárias de alcanolaminas com água tem vindo a ser bastante estudado. A água tem um baixo custo, baixo potencial de risco, é de fácil obtenção, reduz a corrosão e a viscosidade, embora aumente a necessidade do uso de energia para regenerar o solvente. Tais misturas podem possuir propriedades de elevado interesse a nível industrial e também propriedades idênticas às dos solventes orgânicos puros^{26,27}.

Neste trabalho experimental estudou-se o comportamento de dois sistemas binários contendo alcanolaminas: sistema A {água (1) + 2-(dietil-2-amino)etanol (2)} e sistema B {água (1) + 2-(isopropil-2-amino)etanol (2)}. Embora as duas alcanolaminas sejam semelhantes na parte do grupo $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{OH}$, estas diferem na parte do grupo amina, sendo que a 2-(dietil-2-amino)etanol (DEEA) é uma amina terciária e a 2-(isopropil-2-amino)etanol (IPAE) é uma amina secundária, como se pode verificar na figura 1.4.

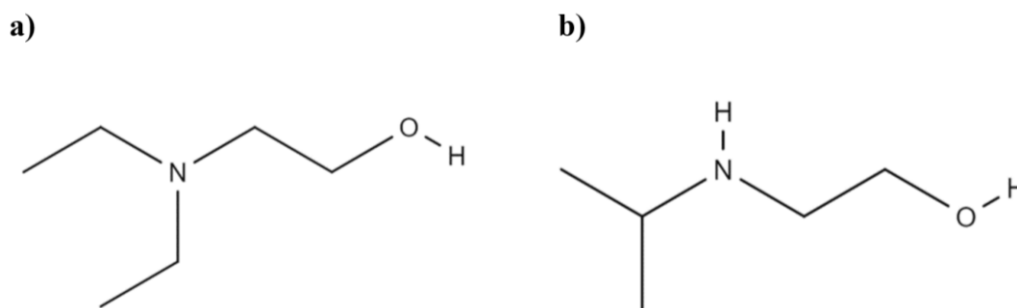


Figura 1.4: Estrutura molecular das alcanolaminas estudadas: **a)** 2-(dietil-2-amino)etanol e **b)** 2-(isopropil-2-amino)etanol.

1.4 Caracterização de solventes e misturas binárias de solventes

Para se estudar e caracterizar soluções ou misturas recorre-se maioritariamente às propriedades físicas e químicas das mesmas. A densidade, a viscosidade, o índice de refração, a velocidade do som, a entalpia de solução, os parâmetros de polaridade de solvente, são alguns exemplos de propriedades que podem e/ou devem ser estudadas para um melhor entendimento a nível microscópico ou macroscópico das interações que ocorrem no seio de uma solução ou mistura. Neste trabalho recorreu-se ao estudo de parâmetros de polaridade do solvente e entalpias molares parciais de excesso no sistema A e ao estudo dos índices de refração no sistema B.

1.4.1 Polaridade do solvente e solvatocromismo

Reichardt⁴² define polaridade de solvente como a sua capacidade global de solvatação (poder de solvatação). Este poder de solvatação depende, por sua vez, da natureza de todas as interações intermoleculares específicas (ligações por pontes de hidrogênio, doador/aceitador de elétrons) e não específicas (ligações de van der Waals e interações de Coulomb) entre moléculas de soluto e de solvente. Embora o conceito de polaridade seja, aparentemente, de fácil compreensão, a sua quantificação é bastante mais difícil, uma vez que medidas simples de propriedades físicas macroscópicas (meio contínuo) como a constante dielétrica ou o índice de refração, não são sempre, por si só, capazes de descrever a complexidade das interações traduzidas pelo termo polaridade^{28,29}. A polaridade de um solvente torna-se mais fácil de compreender através de parâmetros de solvente empíricos microscópicos-moleculares (meio descontínuo). A necessidade de se implementar escalas empíricas de polaridade de solvente com base em diversos processos de referência sensíveis ao solvente era então algo importante e considerável³⁰. As escalas empregues neste trabalho são as de Reichardt (escala E_T e E_T^N) e de Abraham-Kamlet-Taft (escalas π^* , β , α). A caracterização das interações soluto-solvente-solvente foi efetuada através da utilização de sondas moleculares solvatocrômicas, nomeadamente 2,6-difenil-4-(2,4,6-trifenil-1-piridínio)fenolato, 2,6-dicloro-4-(2,4,6-trifenil-1-piridínio)fenolato, 4-amino-nitrobenzeno e 4-(dimetilamino)nitrobenzeno (comumente conhecidas como: betaína de Reichardt (30), betaína de Reichardt (33), 4-nitroanilina e *N,N*-dimetil-4-nitroanilina, respetivamente) escolhidas de forma a modelarem solutos que interatuam com o solvente por interações de diferente natureza.

O termo solvatocromismo é usado para descrever uma mudança na posição, intensidade e formato das bandas de absorção de radiação UV/Vis quando a polaridade do meio se altera. O solvatocromismo ocorre quando as moléculas de solvente interagem com moléculas de soluto e estabilizam (ou desestabilizam) uma ou ambas as orbitais envolvidas na transição eletrónica, afetando assim o comprimento de onda máximo^{31,32}. Pode ser classificado como negativo ou positivo, dependendo da alteração provocada pelo solvente na posição da banda de absorção de radiação UV/Vis do soluto. O solvatocromismo negativo ocorre quando o estado fundamental possui um momento dipolar maior que o primeiro estado excitado e, portanto, é mais estabilizado por solventes polares, enquanto o solvatocromismo positivo ocorre na situação contrária (estado excitado com maior momento dipolar que o estado fundamental). Com o aumento da polaridade do solvente o solvatocromismo negativo designa-se por variação hipsocrômica (azul) da banda de absorção da radiação UV/Vis do soluto (valores de comprimento de onda mais baixos na gama do visível) e o positivo designa-se por variação batocrômica (vermelha) da banda de absorção da radiação UV/Vis do soluto (valores de comprimento de onda mais elevados na gama do visível)³³. As sondas moleculares que sofrem grandes variações de momento dipolar permanente geralmente exibem um intenso solvatocromismo. De um modo geral, o solvatocromismo associado a um determinado soluto ou sonda molecular, depende da estrutura química e das propriedades físicas do solvente na esfera de solvatação do soluto e do próprio seio da solução, fatores esses que influenciam a força e natureza das interações soluto-solvente, quer no estado fundamental, quer no estado excitado.

1.4.1.1 Parâmetro de Reichardt

O parâmetro empírico de Reichardt (E_T) define-se como a energia molar correspondente à transição $\pi \rightarrow \pi^*$ da banda de absorção de maior comprimento de onda, associada à transferência de carga intramolecular da sonda molecular zwitteriônica 2,6-difenil-4-(2,4,6-trifenil-1-piridínio)fenolato, designada abreviadamente por betaína de Reichardt (30) (BR30). Esta betaína possui um elevado solvatocromismo negativo, em consequência de possuir um estado eletrónico fundamental de elevada dipolaridade e um primeiro estado excitado menos dipolar. Assim, com o aumento da polaridade do solvente, o estado fundamental é mais estabilizado por solvatação do que o estado excitado. Através da equação seguinte (equação 1.3) determinam-se os valores de E_T ^{34,35}.

$$E_T/\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1} = \frac{h\cdot c\cdot N_A}{\lambda_{\text{max}}} = \frac{28591}{\lambda_{\text{max}}} \quad (1.3)$$

Onde, h corresponde à constante de Planck, c à velocidade da luz, N_A à constante de Avogadro e $\lambda_{\text{máx}}$ ao comprimento de onda de máxima absorvância em nm.

As propriedades particulares da betaína de Reichardt (30) fazem com que esta permita medir, simultaneamente, uma variedade de interações soluto-solvente, sendo que possui:

1. Um elevado momento dipolar permanente, adequado para o registo de interações não-específicas, dipolo/dipolo e dipolo/dipolo induzido entre soluto e solvente;
2. Um sistema aromático de 44 eletrões π altamente polarizável, apropriado para a identificação de interações não-específicas de dispersão;
3. Um oxigénio fenolato com um forte centro doador de eletrões ou aceitador de ligações de hidrogénio, adequado para o registo de interações específicas soluto-solvente em que o solvente apresenta propriedades acídicas.

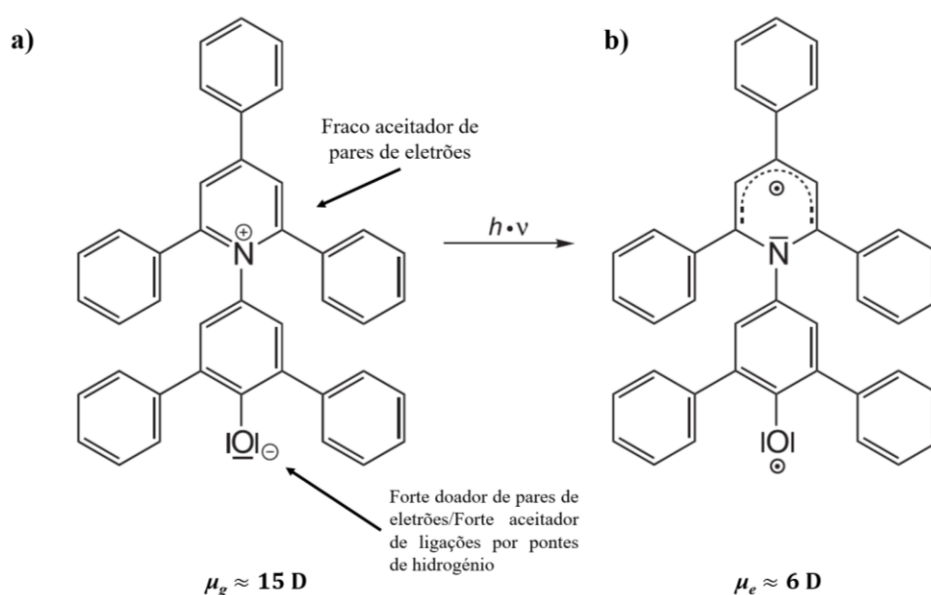


Figura 1.5: Estrutura molecular da betaína de Reichardt (30) e algumas especificações sobre a mesma no: a) estado fundamental e b) estado excitado.

A sonda betaína de Reichardt (30) apresenta uma solubilidade moderada em água e em solventes menos polares e é insolúvel em solventes não polares, o que faz com que existam algumas limitações na sua utilização. Tendo em vista contornar estas limitações relativamente à solubilidade, Reichardt começou por utilizar novas betaínas como, por exemplo, a betaína penta-*t*-butil substituída ou 2,6-dicloro-4-(2,4,6-trifenil-1-piridínio)fenolato, sendo esta última utilizada neste trabalho experimental e designada abreviadamente por betaína de Reichardt (33) (BR33). A excelente correlação linear entre os valores de E_T (30) com as outras betaínas, permite estimar os valores de E_T (30) para solventes nos quais a betaína de Reichardt (30) não é solúvel.

A escala E_T foi normalizada e surgiu assim o parâmetro adimensional normalizado (E_T^N). Para se determinar este mesmo parâmetro (equação 1.4), utiliza-se a água ($E_T^N = 1$), solvente mais polar, e o tetrametilsilano (TMS) ($E_T^N = 0$), solvente menos polar, como solventes de referência^{33,36}.

$$E_T^N = \frac{E_T(\text{solvente}) - E_T(\text{TMS})}{E_T(\text{água}) - E_T(\text{TMS})} = \frac{E_T(\text{solvente}) - 30,7}{32,4} \quad (1.4)$$

A figura seguinte (figura 1.6) apresenta a escala adimensional E_T^N para alguns solventes.

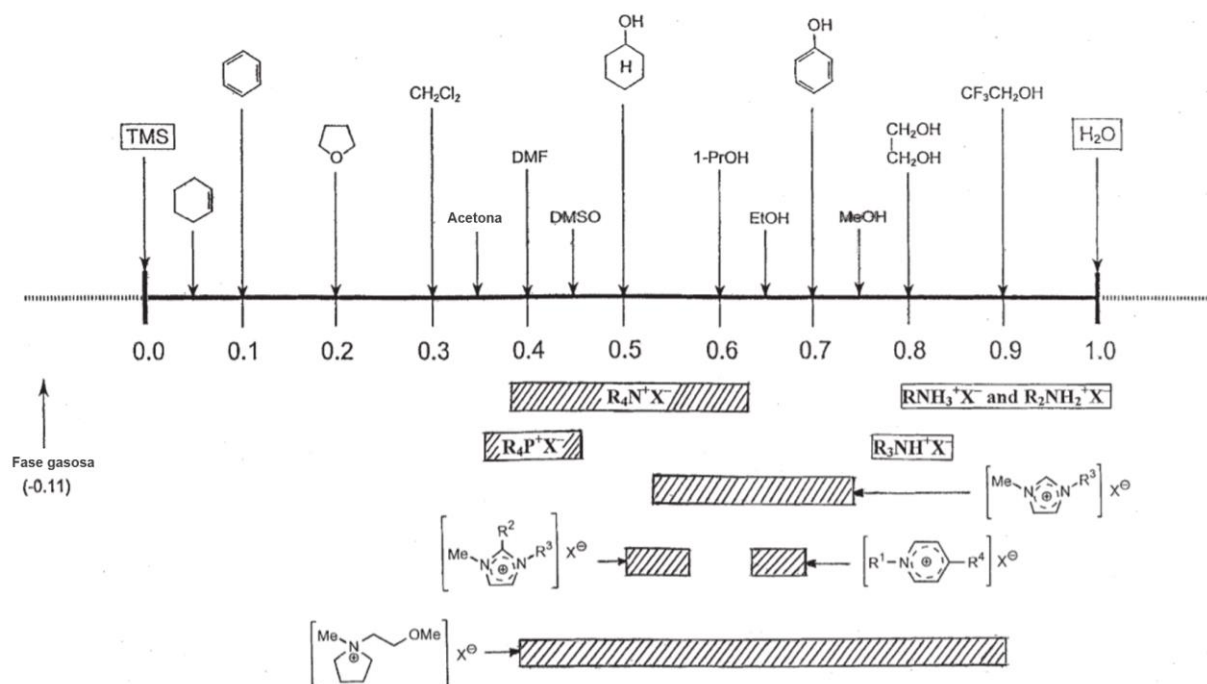


Figura 1.6: Escala adimensional de polaridade de solvente E_T^N para alguns solventes (adaptado da referência 35).

1.4.1.2 Parâmetros de Abraham-Kamlet-Taft

Os parâmetros de Abraham-Kamlet-Taft (dipolaridade/polarizabilidade, basicidade e acidez)^{37,38} são parâmetros de polaridade de solvente tendo a capacidade de medir, de forma independente, as interações que ocorrem entre o soluto (ou sonda molecular) e o solvente³⁹. Para se determinarem estes parâmetros recorre-se aos valores de número de onda das sondas (correspondentes aos máximos de absorvância) em kK (1 kK = 1 kilo Kayser = 10³ cm⁻¹).

1.4.1.2.1 Dipolaridade/polarizabilidade, basicidade e acidez

O parâmetro π^* (medida de dipolaridade/polarizabilidade) avalia a capacidade de um dado solvente estabilizar uma carga ou um dipolo em virtude da sua constante dielétrica, tendo em consideração as interações não específicas intermoleculares soluto-solvente, daí as sondas moleculares escolhidas serem insensíveis a interações específicas.

Inicialmente, a escala relativa ao parâmetro de dipolaridade/polarizabilidade baseava-se no tratamento dos deslocamentos solvatocrômicos das bandas de absorção de determinadas sondas moleculares. Estas sondas eram moléculas aromáticas do tipo A-C₆H₄-D (figura 1.7), em que A correspondia a grupos aceitadores de eletrões (por exemplo, CN e NO₂) e D correspondia a grupos doadores de eletrões (por exemplo, OCH₃ e N(CH₂CH₃)₂)⁴⁰.

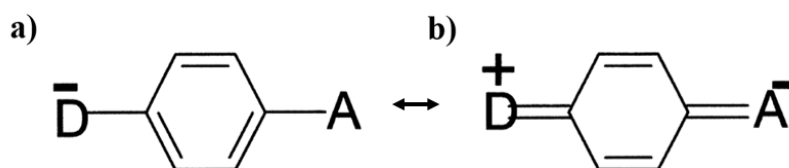


Figura 1.7: Sondas moleculares do tipo A-C₆H₄-D utilizadas para se determinar o parâmetro de dipolaridade/polarizabilidade: **a)** estado fundamental e **b)** estado excitado (adaptado da referência 40).

A escala π^* foi normalizada tendo como solventes de referência o ciclohexano ($\pi^* = 0$) e o dimetilsulfóxido (DMSO) ($\pi^* = 1$). A equação seguinte (equação 1.5) mostra como se obtém os valores de π^* , usando-se a sonda molecular *N,N*-dimetil-4-nitroanilina (NN4NA) para determinar a dipolaridade/polarizabilidade do solvente, pois esta é incapaz de atuar como uma molécula doadora ou aceitadora de átomos de H.

$$\pi^* = \frac{\tilde{\nu}(\text{N,N-dimetil-4-nitroanilina})_{\text{solvente}} - \tilde{\nu}(\text{N,N-dimetil-4-nitroanilina})_{\text{ciclohexano}}}{\tilde{\nu}(\text{N,N-dimetil-4-nitroanilina})_{\text{DMSO}} - \tilde{\nu}(\text{N,N-dimetil-4-nitroanilina})_{\text{ciclohexano}}} = \frac{\tilde{\nu}(\text{N,N-dimetil-4-nitroanilina})_{\text{solvente}} - 28,18}{(24,66 - 28,18)} \quad (1.5)$$

Tanto a escala correspondente ao parâmetro β como a escala correspondente ao parâmetro α baseiam-se no método comparativo solvatocrômico, isto é, utilizam um par de sondas para se determinar o parâmetro pretendido e têm em consideração as interações específicas e não específicas. De um modo geral, neste método utiliza-se uma sonda com a capacidade de aceitar pares de elétrons ou doar átomos de H e com capacidade de quantificar interações não específicas com o solvente, à qual se subtrai o efeito de uma outra sonda com capacidade de formar apenas interações não específicas com o solvente.

O parâmetro β (medida da basicidade do solvente) descreve a capacidade de um dado solvente doar elétrons a um determinado soluto ou aceitar átomos de H. Destina-se, portanto, a quantificar as interações específicas soluto-solvente. A escala relativa a este parâmetro é também normalizada e utiliza a hexametilfosforamida (HMPA) ($\beta = 1$) como solvente de referência e pode utilizar pares de sondas moleculares, como por exemplo: 4-nitrofenol/4-nitroanisole, 4-nitroanilina/*N,N*-dietil-4-nitroanilina e 4-nitroanilina/*N,N*-dimetil-4-nitroanilina, sendo este último par utilizado neste trabalho⁴¹. A 4-nitroanilina (4NA) atua como doadora de átomos de H através do grupo NH_2 e a *N,N*-dimetil-4-nitroanilina é capaz de formar apenas interações não específicas com o solvente.

Através da equação 1.6 é possível obterem-se os valores do parâmetro β :

$$\beta = \frac{[0,9841 \tilde{\nu}(\text{N,N-dimetil-4-nitroanilina})_{\text{solvente}} + 3,49] - \tilde{\nu}(\text{4-nitroanilina})_{\text{solvente}}}{\tilde{\nu}(\text{N,N-dimetil-4-nitroanilina})_{\text{HMPA}} - \tilde{\nu}(\text{4-nitroanilina})_{\text{HMPA}}} \quad (1.6)$$

$$= \frac{[0,9841 \tilde{\nu}(\text{N,N-dimetil-4-nitroanilina})_{\text{solvente}} + 3,49] - \tilde{\nu}(\text{4-nitroanilina})_{\text{solvente}}}{2,759}$$

A figura seguinte (figura 1.8) mostra a transferência de carga intramolecular da sonda 4-nitroanilina.

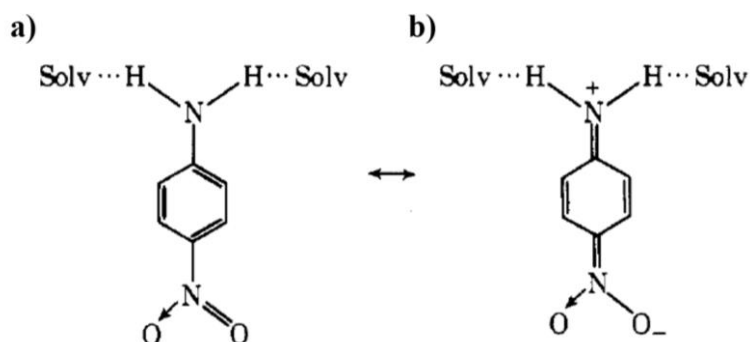


Figura 1.8: Sonda molecular 4-nitroanilina utilizada para se determinar o parâmetro de basicidade: a) estado fundamental e b) estado excitado (retirado da referência 41).

O parâmetro α (medida da acidez do solvente) mede a capacidade de um dado solvente doar átomos de H ou aceitar elétrons de um determinado soluto. A escala relativa a este parâmetro foi também normalizada utilizando o metanol como solvente de referência ($\alpha = 1$). Neste trabalho utilizou-se o par de sondas betaína de Reichardt (30)/*N,N*-dimetil-4-nitroanilina, uma vez que a betaína de Reichardt (30) atua como doadora de pares de elétrons através do oxigénio e a *N,N*-dimetil-4-nitroanilina é capaz de formar interações não específicas com o solvente. Através da equação seguinte (equação 1.7) é possível determinarem-se os valores de α ³⁸.

$$\alpha = \frac{[1,318 \tilde{\nu}(N,N\text{-dimetil-4-nitroanilina})_{\text{solvente}} - 47,7] + \tilde{\nu}(\text{betaína de Reichardt 30})_{\text{solvente}}}{[1,318 \tilde{\nu}(N,N\text{-dimetil-4-nitroanilina})_{\text{metanol}} - 47,7] + \tilde{\nu}(\text{betaína de Reichardt 30})_{\text{metanol}}} \quad (1.7)$$

$$= \frac{[1,318 \tilde{\nu}(N,N\text{-dimetil-4-nitroanilina})_{\text{solvente}} - 47,7] + \tilde{\nu}(\text{betaína de Reichardt 30})_{\text{solvente}}}{5,47} \quad (1.7)$$

1.4.2 Solvatação preferencial

O termo solvatação pode ser descrito como o envolvimento de uma molécula (ou ião) por uma camada de moléculas de solvente, sendo que essa camada, também designada por esfera de solvatação, resulta das forças intermoleculares que se estabelecem entre soluto e solvente. A região cibostática é um conceito importante associado à solvatação e que pode ser descrito como o volume em torno da molécula de soluto em que a ordenação das moléculas de solvente é influenciada por este, incluindo quer a primeira esfera de solvatação quer a região de transição⁴². O estudo das interações soluto-solvente em misturas de solventes é significativamente mais complexo do que no caso dos solventes puros. A principal razão para uma maior complexidade advém daquilo que se designa por solvatação preferencial (figura 1.9). Por um lado, numa mistura binária de solventes, o soluto (sonda) pode ser preferencialmente solvatado por um ou outro dos componentes da mistura solvente através de um dado mecanismo de interação soluto-solvente e, por outro lado, as interações solvente-solvente (solvente1-solvente1, solvente2-solvente2 e solvente1-solvente2) competem também entre si, consoante a composição da mistura em questão. A composição da camada de solvatação em torno do soluto em misturas binárias de solvente pode, ou não, ser igual ao do seio da solução e podem formar-se novas entidades (complexos moleculares) que podem competir com as moléculas de solvente puro.

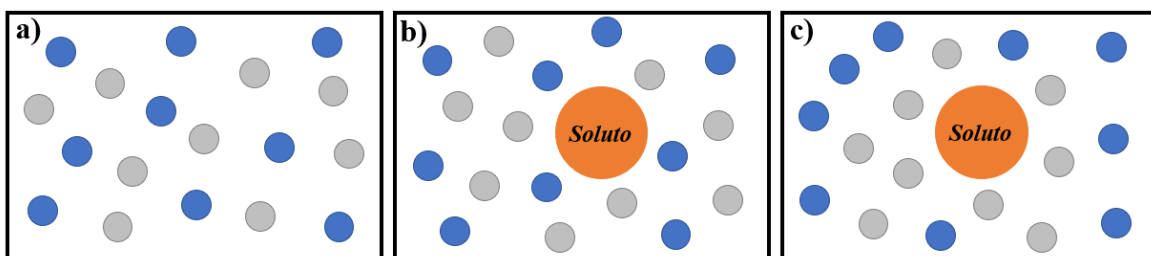
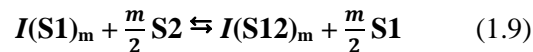
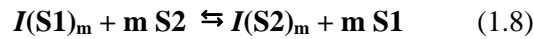


Figura 1.9: Modelo esquemático da solvatação preferencial: **a)** mistura binária de solventes; **b)** inexistência de solvatação preferencial por parte dos componentes da mistura (por exemplo, em $x_2 = 0,5$); **c)** solvatação preferencial por parte de um dos componentes da mistura binárias ao soluto.

1.4.2.1 Modelo de Elisabeth Bosch e colaboradores

Skwierczynski e Connors⁴³ propuseram um modelo de solvatação preferencial, mas mais tarde este modelo foi estudado e melhorado por Elisabeth Bosch e os seus colaboradores⁴¹. O modelo de Elisabeth Bosch e seus colaboradores foi dos primeiros a serem desenvolvidos com recurso a sondas moleculares, baseando-se no estudo da composição da região cibostática como via de caracterização das misturas binárias. Este modelo, na sua forma mais simples, considerava apenas um equilíbrio de troca de solventes e apesar de ter sido aplicado com sucesso a numerosas misturas binárias, não permitia a descrição de comportamentos sinérgicos (onde ocorre a formação de uma terceira entidade resultante da interação entre os componentes da mistura e que é descrita por apresentar uma propriedade físico-química superior (ou inferior) às propriedades dos componentes puros) que ocorriam em algumas misturas. Elisabeth Bosch e seus colaboradores optaram por alterar ligeiramente o modelo inicial com o objetivo de se contornar esta limitação. O modelo mais geral considera dois equilíbrios (esquemas reacionais **1.8** e **1.9**) em que a sonda se encontra rodeada por m moléculas de solvente na sua região cibostática. A energia de transição de uma sonda molecular é uma média de energias de transição nos solventes que compõem a microesfera de solvatação da sonda molecular de acordo com as frações molares locais⁴⁴⁻⁴⁶.

As equações que descrevem os vários equilíbrios no modelo m são as seguintes:



Onde, I representa a sonda molecular, S1 corresponde ao solvente 1, S2 ao solvente 2, S12 a uma nova entidade resultante da interação entre S1 e S2 e m corresponde ao número de moléculas de solvente envolvidas no processo de troca na microesfera de solvatação da sonda molecular.

As constantes de equilíbrio nesta situação encontram-se expressas a seguir (equações **1.10-1.12**).

$$f_{2/1} = \frac{x_2^s/x_1^s}{(x_2^0/x_1^0)^m} \quad (1.10)$$

$$f_{12/1} = \frac{x_{12}^s/x_1^s}{\sqrt{(x_2^0/x_1^0)^m}} \quad (1.11)$$

$$f_{12/2} = \frac{f_{12/1}}{f_{2/1}} \quad (1.12)$$

Sendo que x_i^s e x_i^0 representam as frações molares do componente i (1 e 2 correspondem ao componente 1 e 2, respetivamente) na região cibostática da sonda molecular e no seio da solução, respetivamente. O subscrito 12 refere-se ao novo complexo molecular S12 (nova entidade), os parâmetros $f_{2/1}$ e $f_{12/1}$ quantificam a capacidade de solvatação de S2 e S12 em relação a S1, respetivamente, e o parâmetro $f_{12/2}$ quantifica a capacidade de solvatação de S12 relativamente a S2.

De acordo com este modelo, o valor de número de onda correspondente ao máximo da absorvância de uma sonda molecular numa mistura ou solvente puro é dado por:

$$\tilde{\nu}/\mathbf{kK} = A + \frac{B(x_2^0)^m + C\sqrt{[(1-x_2^0)x_2^0]^m}}{(1-x_2^0)^m + D(x_2^0)^m + E\sqrt{[(1-x_2^0)x_2^0]^m}} \quad (1.13)$$

Nesta expressão, x_2^0 corresponde à fração molar do componente 2 no seio da solução e $A = \tilde{\nu}_1$ (valor fixo), $B = f_{2/1}(\tilde{\nu}_2 - \tilde{\nu}_1)$, $C = f_{12/1}(\tilde{\nu}_{12} - \tilde{\nu}_1)$, $D = f_{2/1}$ e $E = f_{12/1}$ são os coeficientes de regressão que minimizam os resíduos quadrados dos valores de $\tilde{\nu}$.

Os coeficientes A , B , C , D e E podem ser obtidos computacionalmente tendo em conta parâmetros estatísticos como o desvio padrão (σ), teste de Fisher (F), o número de resultados obtidos (N), o coeficiente de determinação (R^2) e também se pode variar o valor de m . Neste trabalho o valor considerado foi $m = 2$, ou seja, a equação **1.13** assume a forma da equação **1.14**. Os parâmetros de ajuste foram obtidos através do programa *OriginPro 2018*.

$$\tilde{\nu}/\mathbf{kK} = A + \frac{B(x_2^0)^2 + C(1-x_2^0)x_2^0}{(1-x_2^0)^2 + D(x_2^0)^2 + E(1-x_2^0)x_2^0} \quad (1.14)$$

A interpretação dos parâmetros de solvatação pode ser feita através da seguinte forma:

- ✓ Um valor de $f_{2/1} > 1$ corresponde a uma esfera de solvatação da sonda mais rica no componente 2 do que no componente 1.
- ✓ Um valor de $f_{12/1} < 2$ corresponde à situação em que a sonda molecular é preferencialmente solvatada pelo solvente 1 face ao complexo 12 formado.

1.4.2.2 Índice de Solvatação Preferencial

A aplicação do modelo de Bosch e seus colaboradores e posterior análise gráfica é muito recorrente, mas uma interpretação microscópica dos dados observados com base nos parâmetros de ajuste não é, muitas das vezes, um processo simples. Com base nesta dificuldade, observada em análises de misturas de solventes, Machado e seus colaboradores^{47,48} introduziram recentemente o índice de solvatação preferencial (ISP), um parâmetro simples que permite analisar qualitativamente e quantitativamente os desvios à linearidade que se observam graficamente (figura **1.10**). O uso deste índice de solvatação preferencial mostrou explicar bem o fenómeno de solvatação preferencial com diferentes tipos de sondas solvatocrómicas em misturas de água com álcoois.

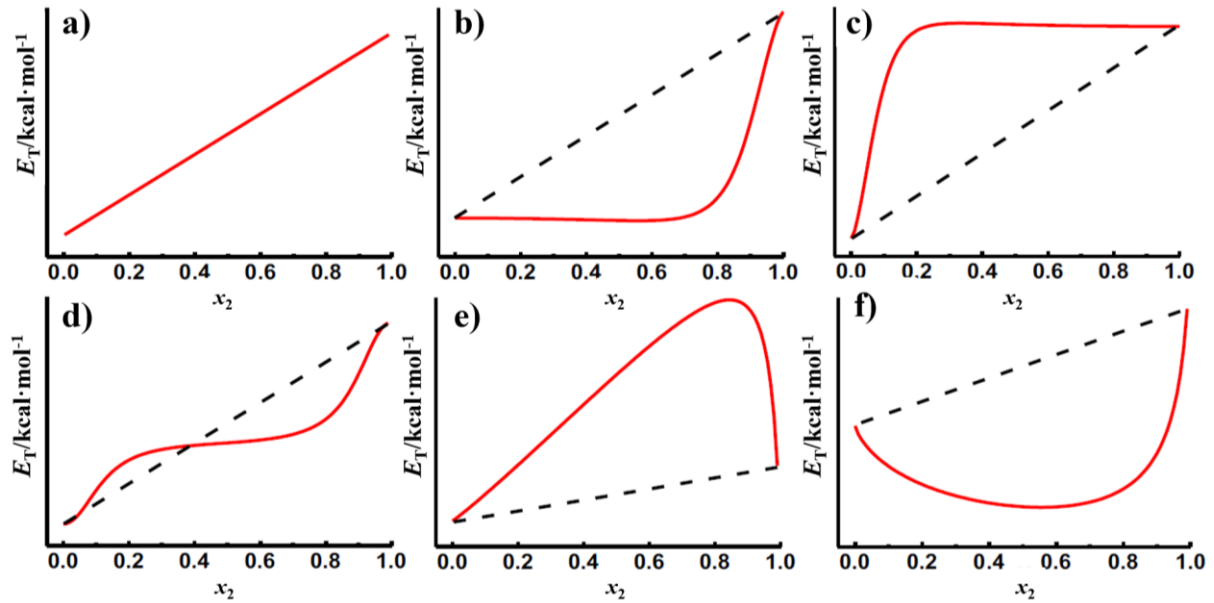


Figura 1.10: Gráficos que descrevem **a)** um comportamento ideal, em que a composição na região cibostática permanece igual ao seio da solução para qualquer valor de x_2 ; **b)** e **c)** representam situações não ideais de solvatação preferencial em que o soluto é solvatado preferencialmente pelo componente menos polar ou pelo mais polar, respetivamente; **d)** reflete a mudança de solvatação preferencial quando se altera a composição da mistura; **e)** e **f)** são indicativos de ocorrência de efeito sinérgico e o soluto é solvatado preferencialmente pelo componente mais polar ou pelo menos polar, respetivamente (adaptado da referência 47).

O índice de solvatação preferencial quantifica os desvios à linearidade e é determinado através da equação seguinte (equação 1.15):

$$\text{ISP} = A_1/A_2 \quad (1.15)$$

Sendo que A_1 corresponde à área delimitada pela reta com comportamento ideal e a curva dos valores experimentais e A_2 corresponde à área do triângulo abc representado na figura 1.11.

Nos casos em que $\text{ISP} > 0$, o soluto é preferencialmente solvatado pelo componente mais polar (S2 e/ou pela parte mais polar de S12) e nos casos em que $\text{ISP} < 0$, o soluto é preferencialmente solvatado pelo componente menos polar (S1 e/ou pela parte menos polar de S12) da mistura. Os valores absolutos de ISP variam entre 0 e 1, sendo que 0 corresponde ao comportamento ideal e 1 corresponde ao máximo não ideal.

A figura 1.11 mostra como se pode obter as áreas A_1 e A_2 . Em todos os gráficos, a área A_1 corresponde à área delimitada pela reta ab (reta com comportamento ideal) e pela curva dos valores obtidos experimentalmente e a área A_2 corresponde à área do triângulo abc . No caso **e)** verifica-se que ocorre um desvio positivo e um desvio negativo à idealidade, pelo que é necessário obterem-se as áreas A_1 e A_2 (correspondentes, neste caso, ao desvio positivo) e as áreas A'_1 e A'_2 (correspondentes, neste caso, ao desvio negativo).

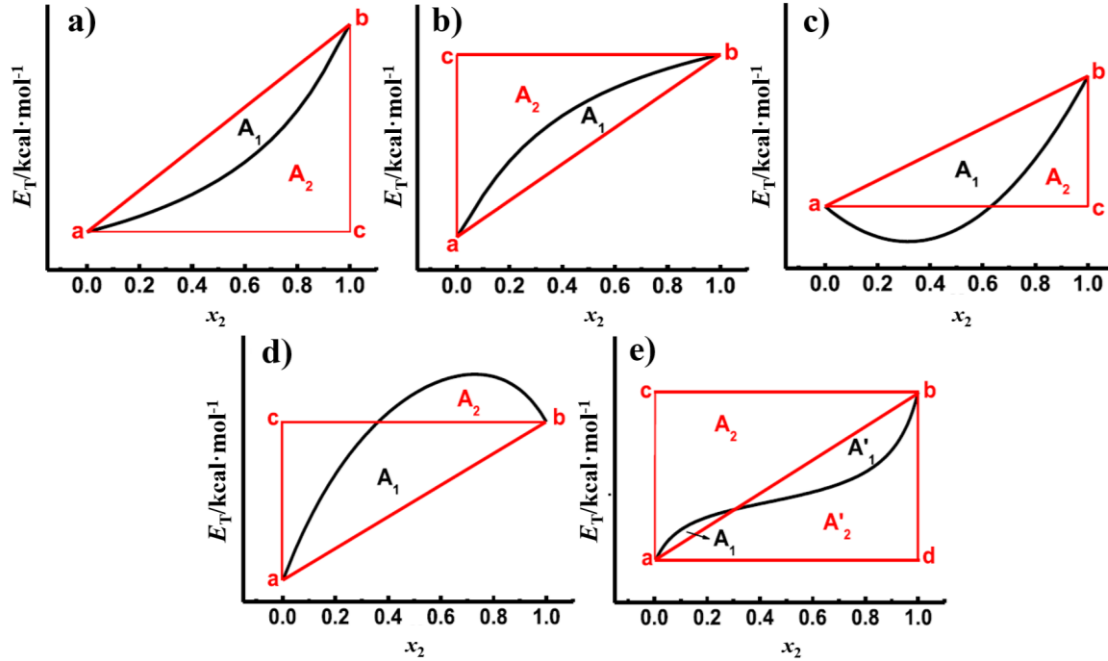


Figura 1.11: Gráficos que descrevem como se procede à medição das áreas A_1 e A_2 , sendo que **a)** demonstra um desvio negativo à idealidade e **b)** demonstra um desvio positivo à idealidade; **c)** mostra um desvio negativo à idealidade e um efeito sinérgico e **d)** mostra um desvio positivo à idealidade e um efeito sinérgico. A ocorrência de um desvio negativo e positivo à idealidade para o mesmo sistema, quando se varia a composição, é representado pelo gráfico **e)** (adaptado da referência 47).

1.4.2.3 Parâmetros solvatocrômicos de mistura

Para um melhor entendimento sobre as misturas binárias, podem também ser determinados os parâmetros solvatocrômicos de mistura (ΔSP)⁴⁹. Estes parâmetros representam o desvio observado entre o valor experimental da propriedade da mistura e o valor correspondente na mesma fração molar no caso de o sistema ter um comportamento próximo do ideal. De um modo geral, o comportamento ideal é verificado se não existir solvatação preferencial da sonda por um dos componentes da mistura em particular. Através da equação seguinte (equação 1.16) é possível obter-se os parâmetros solvatocrômicos de mistura:

$$\Delta SP = SP - (x_1 SP_1 + x_2 SP_2) \quad (1.16)$$

Sendo que, SP corresponde ao parâmetro solvatocrômico (π^* , β , α ou E_T^N) obtido experimentalmente numa dada fração molar e SP_1 e SP_2 correspondem aos parâmetros solvatocrômicos do componente 1 e do componente 2, respetivamente.

Aos resultados experimentais de ΔSP podem efetuar-se ajustes de polinómios do tipo Redlich-Kister que descrevem adequadamente o comportamento da propriedade em questão⁵⁰.

$$\Delta SP = x_1 x_2 \sum_{j=0}^k A_j (x_1 - x_2)^j \quad (1.17)$$

Onde, A_j representa os coeficientes determinados, x_1 a fração molar do componente 1 e x_2 a fração molar do componente 2.

1.4.3 Entalpias molares parciais de excesso

A calorimetria de solução é, ainda hoje, um dos métodos mais importantes para se recolher informação sobre interações moleculares em solução⁵¹⁻⁵⁵. A entalpia molar de solução (ΔH_{sol}) refere-se à quantidade de calor que é libertada ou absorvida durante o processo de dissolução a pressão constante. Esta propriedade é particularmente importante, pois providencia informação adicional sobre as interações moleculares que ocorrem nas misturas binárias em estudo. A entalpia de solução corresponde à soma de três principais componentes energéticos:

$$\Delta H_{\text{sol}} = \Delta H_{\text{soluto-soluto}} + \Delta H_{\text{solvente-solvente}} + \Delta H_{\text{soluto-solvente}} \quad (1.18)$$

Em que $\Delta H_{\text{soluto-soluto}}$ corresponde à entalpia respeitante à quebra de interações soluto-soluto (efeito endotérmico); $\Delta H_{\text{solvente-solvente}}$ diz respeito à entalpia respeitante à quebra de interações solvente-solvente (efeito endotérmico) e $\Delta H_{\text{soluto-solvente}}$ corresponde à entalpia respeitante à formação de novas interações soluto-solvente (efeito exotérmico).

Se $\Delta H_{\text{sol}} = 0$, então a energia absorvida pelo sistema na quebra de interações soluto-soluto e solvente-solvente é igual à energia libertada pelo sistema na formação de ligações soluto-solvente.

O processo de medição de entalpia num sistema quando se adiciona à solução uma quantidade infinitesimal de um determinado componente puro pode ser descrito pelo esquema representado na figura seguinte (figura 1.12).

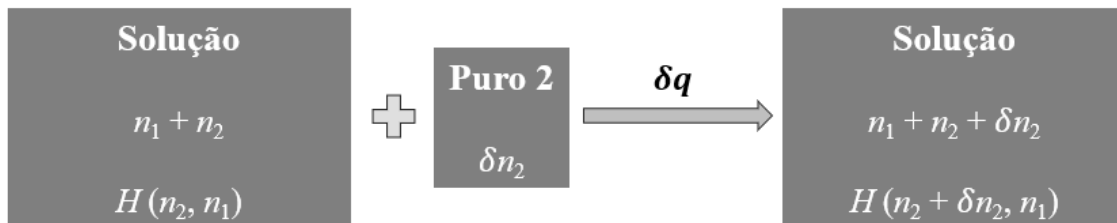


Figura 1.12: Processo de medição de entalpia num determinado sistema quando se adiciona à solução uma quantidade infinitesimal de um componente.

Considerando uma mistura de dois componentes (n_2, n_1) que contém n_2 moles do componente 2 e n_1 moles do componente 1, o calor transferido no processo de solução (δq) associado à adição de uma quantidade infinitesimal de componente 2 ao sistema, é obtido através da equação 1.19.

$$\delta q = H(n_2 + \delta n_2, n_1) - H(n_2, n_1) - \delta n_2 H_2^* \quad (1.19)$$

Sendo que $H(n_2 + \delta n_2, n_1)$ corresponde à entalpia total do sistema após a adição de δn_2 , H_2^* corresponde à entalpia molar do componente 2 puro, δn_2 corresponde à quantidade infinitesimal adicionada do componente 2 e $H(n_2, n_1)$ corresponde à entalpia de solução antes da adição de δn_2 .

Para além de ser uma quantidade energética, a entalpia molar parcial de excesso de um componente 2 num solvente 1 (H_2^E) (equação 1.20) é uma derivada de segunda ordem da energia de Gibbs de excesso⁵⁴ e fornece informações adicionais sobre as interações que ocorrem entre o componente 1 e o componente 2.

$$H_2^E/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_2}\right)_{n_1} - H_2^* = \frac{\partial q}{\partial n_2} \quad (1.20)$$

Como a entalpia molar parcial de excesso de um componente 2 num solvente 1 é definida como $H_2^E = \left(\frac{\partial H^E}{\partial n_2}\right)_{P,T,n_1}$, cada valor de H_2^E resulta da medição de calor transferido após a adição de uma pequena quantidade do componente 2 à mistura binária.

Assumindo que as derivadas de ordem superior da energia de Gibbs de excesso fornecem informação ainda mais detalhada sobre as interações intermoleculares que ocorrem em solução, a uma dada P , T e n_i , utiliza-se ainda a derivada de terceiro grau da energia de Gibbs de excesso.

$$H_{11 \text{ ou } 22}^E/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} = (n_1 + n_2)\left(\frac{\partial H_{1 \text{ ou } 2}^E}{\partial n_{1 \text{ ou } 2}}\right)_{P,T,n_{1 \text{ ou } 2}} = (1 - x_{1 \text{ ou } 2})\left(\frac{\partial H_{1 \text{ ou } 2}^E}{\partial x_{1 \text{ ou } 2}}\right)_{P,T} \quad (1.21)$$

A equação anterior (equação 1.21) descreve a resposta dada pelo sistema ($\partial H_{1 \text{ ou } 2}^E$) através da adição de uma quantidade infinitesimal de componente 1 ou 2, sendo que oferece informações sobre as interações moleculares 1-1 e 2-2⁵³. Assim, em termos de entalpia, se H_{11} (ou H_{22}) < 0 , então as interações 1-1 ou 2-2 são atrativas e se H_{11} (ou H_{22}) > 0 , então as interações 1-1 ou 2-2 são repulsivas.

1.4.4 Índices de refração

O índice de refração (n) de substâncias puras líquidas e das suas misturas é definido como uma propriedade intensiva adimensional em que se relaciona a velocidade da luz no vácuo e a velocidade da luz num determinado meio (equação 1.22)⁵⁶.

$$n = \frac{c}{c_m} \quad (1.22)$$

Sendo que c corresponde à velocidade da luz no vácuo e c_m à velocidade da luz no meio.

Esta propriedade é muito sensível a mudanças moleculares organizacionais em solventes líquidos puros, soluções ou misturas. Considerando a temperatura e pressão ambiente, os valores de índice de refração de moléculas comuns variam entre 1,2 e 1,6.

Como o índice de refração é uma propriedade ótica, a aplicação de conceitos termodinâmicos, como as quantidades ideais e de excesso, ao índice de refração de misturas líquidas, tem sido posta em causa. João Reis e seus colaboradores⁵⁶ desenvolveram uma formulação teórica que permitiu ultrapassar esta questão e assim definir e interpretar os índices de refração de misturas líquidas ideais bem como a propriedade de excesso.

Consideraram que havia uma distinção entre o índice de refração antes e depois da mistura, pelo que introduziram o conceito de índice de refração antes de se misturar (pré-mistura) duas porções de substâncias líquidas puras. O índice de refração pré-mistura e o índice de refração de mistura são definidos através das seguintes equações (equações 1.23 e 1.24):

$$n \text{ (pré-mistura)} = \phi_1(n_1^*) + \phi_2(n_2^*) \quad (1.23)$$

$$\Delta_{\text{mistura}}n = n - n \text{ (pré-mistura)} \quad (1.24)$$

Onde, n (pré-mistura) representa o índice de refração antes da mistura, ϕ_1 e ϕ_2 a fração volumétrica do componente 1 e 2, respetivamente, n_1^* e n_2^* o índice de refração dos compostos puros 1 e 2, respetivamente, e $\Delta_{\text{mistura}}n$ o índice de refração de mistura.

Como não existe uma definição universalmente aceite para o índice de refração de misturas líquidas termodinamicamente ideais, João Reis e seus colaboradores desenvolveram uma abordagem teórica para esta questão com base na relação entre os índices de refração e as permitividades relativas de alta frequência. Propuseram assim a seguinte equação (equação 1.25) relativamente ao índice de refração ideal (n^{ideal}):

$$n^{\text{ideal}} = [\phi_1(n_1^*)^2 + \phi_2(n_2^*)^2]^{1/2} \quad (1.25)$$

Onde, n^{ideal} representa o índice de refração ideal, ϕ_1 e ϕ_2 a fração volumétrica do componente 1 e 2, respetivamente, e n_1^* e n_2^* o índice de refração dos compostos puros 1 e 2, respetivamente.

Uma vez definido o índice de refração ideal, poder-se-á calcular o índice de refração de excesso (n^E) (equação 1.26), que se define como a diferença entre o índice de refração experimental de uma dada mistura, a uma dada temperatura e pressão, e o índice de refração que essa mistura apresentaria, à mesma temperatura e pressão, caso se comportasse idealmente.

$$n^E = n - n^{\text{ideal}} \quad (1.26)$$

Onde, n^E representa o índice de refração de excesso, n o índice de refração experimental e n^{ideal} o índice de refração ideal.

A fração volumétrica, utilizada ao invés da fração molar, usa-se para que o índice de refração seja interpretado como um reflexo de mudanças no volume livre. A variação dos índices de refração de excesso com a composição oferece um melhor entendimento do sistema em estudo e de como as misturas se comportam ao longo de uma determinada gama de composições. A fração volumétrica pode ser determinada através da seguinte equação (equação 1.27):

$$\phi_2 = \frac{x_2V_2^*}{(x_2V_2^*) + (x_1V_1^*)} \quad (1.27)$$

Nesta expressão, V_1^* e V_2^* correspondem aos volumes molares dos componentes puros 1 e 2, respectivamente, e x_1 e x_2 correspondem às respectivas frações molares.

Aos resultados experimentais de índice de refração de excesso podem também efetuar-se ajustes polinomiais do tipo Redlich-Kister que descrevam adequadamente o comportamento desta propriedade.

$$n^E = (1-\phi_2)\phi_2 \sum_{j=0}^k A_j(2\phi_2-1)^j \quad (1.28)$$

Onde, A_j representa os coeficientes determinados, ϕ_1 a fração volumétrica do componente 1 e ϕ_2 a fração volumétrica do componente 2.

O índice de refração e o volume molar (ou densidade) de materiais estão fortemente interligados⁵⁶. Num estudo sobre líquidos iônicos com estruturas químicas diferentes verificou-se que o índice de refração varia inversamente com a densidade e com o inverso do volume molar à temperatura ambiente, o que conduz à previsão de que em misturas líquidas os índices de refração de excesso e os volumes molares de excesso (V_m^E) possuam sinais opostos. Em grande parte dos sistemas binários estas duas propriedades variam inversamente (por exemplo: se $n^E < 0$, então $V_m^E > 0$), mas existem sistemas em que o mesmo não acontece (por exemplo: octano/etanol e hexadecano/butan-1-ol a 298,15 K). Portanto, ao analisar-se a dependência da composição das propriedades de excesso, pode haver informação sobre as interações moleculares fornecidas por n^E que é diferente da que é baseada nos valores de V_m^E . Em misturas líquidas esta afirmação traduz-se na correlação existente entre os índices de refração de excesso e o volume molar de excesso.

Capítulo II

Procedimento Experimental

Neste capítulo abordam-se os procedimentos realizados no decurso das experiências laboratoriais e procede-se à identificação e respetiva descrição do manuseamento dos seguintes equipamentos: espectrofotómetro UV/Vis, calorímetro e refratómetro.

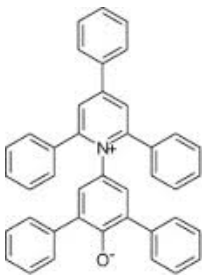
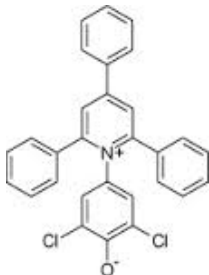
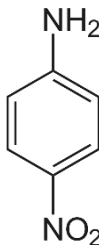
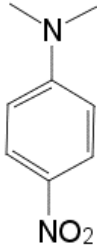
2.1 Sistemas solvente e sondas moleculares

No presente trabalho experimental prepararam-se diversas misturas binárias em toda a gama de frações molares para dois sistemas binários distintos compostos por água (componente 1) e uma alcanolamina (componente 2). As alcanolaminas estudadas foram as seguintes: 2-(dietil-2-amino)etanol (DEEA) e 2-(isopropil-2-amino)etanol (IPAE), formando assim o sistema binário A {água (1) + DEEA (2)} e o sistema binário B {água (1) + IPAE (2)}.

A DEEA foi fornecida pela *ACROS ORGANICS* e pela *SIGMA ALDRICH*, com graus de pureza igual a 99,0% e superior ou igual a 99,5%, respetivamente. A IPAE, com grau de pureza superior a 99,0%, foi fornecida pela *TCI*. Estes compostos foram utilizados sem purificação adicional. A água ultrapura foi purificada por um aparelho Milli-Q da *MILLIPORE* tendo sido obtida com uma resistividade de 18,2 MΩ/cm.

No estudo microscópico do sistema A foram utilizadas quatro sondas moleculares distintas para obtenção dos parâmetros de polaridade. Na tabela 2.1 encontram-se algumas especificações das mesmas.

Tabela 2.1: Especificações das sondas moleculares utilizadas.

Nome	betaína de Reichardt (30)	betaína de Reichardt (33)	4-nitroanilina	<i>N,N</i> -dimetil-4-nitroanilina
Nome IUPAC	2,6-difenil-4-(2,4,6-trifenil-1-piridínio)fenolato	2,6-dicloro-4-(2,4,6-trifenil-1-piridínio)fenolato	4-amino-nitrobenzeno	4-(dimetilamino)nitrobenzeno
Massa molar (g/mol)	551,689	468,377	138,120	166,180
Fórmula química	C ₄₁ H ₂₉ NO	C ₂₉ H ₁₉ Cl ₂ NO	C ₆ H ₆ N ₂ O ₂	C ₈ H ₁₀ N ₂ O ₂
Estrutura molecular				
Fornecedor	<i>SIGMA ALDRICH</i>	<i>Fluka Analytical</i>	<i>SIGMA ALDRICH</i>	<i>TCI</i>
Pureza (%)	90,0	98,5	99,0	99,0

2.2 Preparação das misturas binárias

As misturas binárias foram preparadas em balões de vidro de volumes adequados às quantidades de solvente pretendidas (aproximadamente 40 cm³ na espectrofotometria, 110 cm³ na calorimetria e 8 cm³ na refratometria). Todos os balões usados têm características particulares, pois para além dos maiores serem mais leves do que o usual, todos eles têm um gargalo encurtado e com um estrangulamento de forma a evitar a evaporação e conseqüente alteração na composição das soluções. As misturas foram preparadas por pesagem numa balança analítica digital da marca *KERN AEJ* com resolução de 0,01 mg. Após a preparação procedeu-se à agitação magnética de cada mistura binária por um período nunca inferior a 4 horas para garantir a homogeneidade da mistura dos componentes.

As massas foram sujeitas a correções ao vácuo, pois é necessário excluir-se o efeito da impulsão causado pelo ar. Para tal, utilizou-se a seguinte expressão⁵⁷:

$$m_{\text{corrigida}} = m_{\text{ap}} \left[1 + \rho_{\text{ar}} \left(\frac{1}{\rho} - \frac{1}{\rho_{\text{w}}} \right) \right] \quad (2.1)$$

Sendo que $m_{\text{corrigida}}$ se refere à massa corrigida da amostra, m_{ap} à massa aparente da amostra, ρ_{ar} à densidade do ar calculada através da expressão 2.2, ρ à densidade da amostra e ρ_{w} à densidade dos pesos da balança.

A densidade do ar foi determinada através da seguinte expressão⁵⁷:

$$\rho_{\text{ar}} = \frac{0,348444 * P - (0,00252 * T - 0,020582) * H}{273,15 * T} \quad (2.2)$$

Sendo ρ_{ar} a densidade do ar em kg/m³, P a pressão em hPa ou mbar, T a temperatura em °C e H a humidade do ar em %.

As incertezas padrão nos valores das composições das soluções, calculadas através do método de propagação de incertezas e expressas em frações molares apresentam um valor $u(x) = 0,00001$.

2.3 Medição dos comprimentos de onda

Os comprimentos de onda de máxima absorvância ($\lambda_{\text{máx}}$) das sondas moleculares, correspondentes às transições de menor energia foram determinados usando um espectrofotómetro *UV-1800 SHIMADZU* de feixe duplo, com resolução de 1 nm, a três temperaturas diferentes: 293,15 K, 298,15 K e 303,15 K. O banho termostático foi permanentemente controlado com um termómetro graduado às décimas para garantir a temperatura no valor pretendido.

Usaram-se duas células de quartzo com 1 cm de percurso ótico, efetuando sempre, para cada mistura ou componente puro, a correção da linha de base. Posteriormente, adicionou-se à célula de quartzo que continha a amostra (a mistura ou componente puro) uma ínfima quantidade de sonda molecular (usando uma pequena espátula), de modo a obterem-se espectros com valores máximos de absorvância entre 0,5 e 1,5.

Sempre que necessário foram efetuadas diluições (ou concentrações) das soluções na própria célula. O valor do comprimento de onda correspondente ao máximo de absorvância a utilizar, posteriormente na determinação dos parâmetros de solvente, foi o valor médio resultante de um conjunto de seis repetições de espectros sequenciais para a mesma amostra com um desvio padrão $\sigma (\lambda_{\text{máx}}) < 1$ nm.

2.4 Medição das entalpias molares parciais de excesso

As entalpias molares parciais de excesso foram diretamente determinadas através do uso de um calorímetro *Thermometric Precision Solution Calorimeter* do tipo semi-adiabático, com uma resolução na temperatura de aproximadamente 1 μ K, correspondendo a uma resolução na entalpia de 1-4 mJ. Este estudo foi apenas realizado no sistema A, a 298,15 K, nas seguintes gamas de frações molares: $0 < x_2 < 0,1$ e $0,6 < x_2 < 1$.

Para se determinar a massa exata de soluto introduzida em cada ampola de vidro, inicialmente, pesava-se cada ampola de formato cilíndrico e, simultaneamente, a sua pequena tampa. Seguidamente, introduzia-se cerca de 50 μ L de soluto na ampola (usando uma micropipeta), tapava-se a mesma, pesava-se novamente o conjunto - ampola, tampa e soluto - e por fim selava-se com cera previamente fundida, para se evitar perdas de soluto. A ampola contendo uma massa conhecida de soluto era então colocada no suporte do agitador do calorímetro e este conjunto era inserido cuidadosamente no vaso calorimétrico de 100 cm³.

Efetuaram-se cerca de três ensaios calorimétricos seguidos, usando o mesmo sistema solvente no vaso calorimétrico, mas adicionando ampolas independentes de massas conhecidas de soluto (mantendo as condições de diluição infinita). O desvio padrão associado ao valor médio dos três ensaios calorimétricos corresponde a $\sigma (H_i^E) < 0,6$ kJ·mol⁻¹. O *software* do calorímetro permite obter para cada ensaio, a determinação de quatro valores de entalpia, através de dois métodos de cálculo distintos (dinâmico e quebra) em que é efetuada uma calibração antes e depois da quebra da ampola.

2.5 Medição dos índices de refração

Para se determinarem os índices de refração utilizou-se o refratômetro *Abbemat 500* da *Anton Paar*, com uma incerteza associada às medições, indicada pelo fabricante, de $u(n) = 0,00002$. Antes de qualquer medição foi sempre realizada a verificação de calibração do aparelho com água pura desarejada, a 293,15 K, para se verificar o correto funcionamento do mesmo. Após as medições o aparelho era devidamente limpo. As temperaturas estudadas foram: 283,15 K, 288,15 K, 293,15 K, 298,15 K e 303,15 K, sendo que a sua incerteza medida no equipamento foi de $u(T) = 0,03$ K. Efetuaram-se pelo menos sete leituras para cada mistura binária e o valor resultante corresponde à média associada a sete medições com um desvio padrão $\sigma(n) < 0,00002$.

Capítulo III

Resultados Experimentais

Neste capítulo encontram-se os resultados obtidos experimentalmente através da espectrofotometria de absorção e calorimetria para o sistema A {água (1) + DEEA (2)} e através da refratometria para o sistema B {água (1) + IPAE (2)}.

3.1 Sistema A {água (1) + DEEA (2)}

3.1.1 Comprimentos de onda de máxima absorção das sondas moleculares

Nas tabelas 3.1, 3.2, 3.3, 3.4, apresentadas em seguida, encontram-se os resultados experimentais de comprimentos de onda máximos de absorção de cada sonda utilizada a 293,15 K, 298,15 K e 303,15 K para o sistema A {água (1) + DEEA (2)}. As figuras que correspondem à variação do comprimento de onda máximo com a composição encontram-se no anexo A (figuras A1-A4).

Tabela 3.1: Valores de comprimentos de onda máximos, $\lambda_{\text{máx}}/\text{nm}$, e os respectivos desvios padrão (entre parênteses) para várias composições do sistema A {água (1) + DEEA (2)} para a sonda betaína de Reichardt (30), a $T = 293,15 \text{ K}$, $298,15 \text{ K}$ e $303,15 \text{ K}$.

x_2	$\lambda_{\text{máx}}/\text{nm}$		
	293,15 K	298,15 K	303,15 K
0,00000	-	453,1 ^a	-
0,09908	530,8 (0,7)	532,5 (0,5)	536,0 (0,0)
0,19519	548,3 (0,5)	548,5 (0,5)	549,3 (0,5)
0,29967	557,5 (0,5)	558,7 (0,5)	560,3 (0,5)
0,39661	562,8 (0,4)	565,2 (0,4)	566,2 (0,4)
0,49879	570,0 (0,0)	571,5 (0,5)	572,8 (0,4)
0,59471	575,5 (0,5)	576,0 (0,0)	578,2 (0,4)
0,69668	580,3 (0,5)	583,0 (0,0)	585,0 (0,0)
0,79666	586,7 (0,5)	589,3 (0,5)	592,0 (0,0)
0,89694	594,5 (0,5)	596,7 (0,5)	599,0 (0,0)
1,00000	603,6 (0,5)	605,8 (0,4)	607,8 (0,4)

^aValor retirado da referência 34.

Tabela 3.2 Valores de comprimentos de onda máximos, $\lambda_{\text{máx}}/\text{nm}$, e os respectivos desvios padrão (entre parênteses) para várias composições do sistema A {água (1) + DEEA (2)} para a sonda betaína de Reichardt (33), a $T = 293,15 \text{ K}$, $298,15 \text{ K}$ e $303,15 \text{ K}$.

x_2	$\lambda_{\text{máx}}/\text{nm}$		
	293,15 K	298,15 K	303,15 K
0,00000	407,8 (0,8)	407,9 (0,5)	408,5 (0,5)
0,01307	415,3 (0,5)	415,5 (0,4)	416,0 (0,3)
0,02896	425,7 (0,5)	426,8 (0,4)	428,7 (0,4)
0,05152	438,2 (0,7)	439,5 (0,5)	440,5 (0,5)
0,07148	445,2 (0,7)	446,7 (0,5)	448,2 (0,7)
0,09908	453,0 (0,0)	453,2 (0,4)	454,5 (0,5)
0,19519	467,3 (0,5)	468,0 (0,0)	468,7 (0,5)
0,29967	476,5 (0,5)	477,7 (0,5)	478,5 (0,5)
0,39661	483,2 (0,4)	484,3 (0,5)	485,5 (0,5)
0,49879	490,7 (0,5)	491,8 (0,4)	492,5 (0,5)
0,59471	496,5 (0,8)	498,0 (0,0)	499,3 (0,5)
0,69668	502,5 (0,8)	504,5 (0,5)	505,8 (0,4)
0,79666	508,8 (0,4)	509,8 (0,7)	512,5 (0,5)
0,89694	515,3 (0,5)	517,2 (0,4)	518,5 (0,8)
1,00000	523,3 (0,5)	525,3 (0,5)	526,5 (0,5)

Tabela 3.3: Valores de comprimentos de onda máximos, $\lambda_{\text{máx}}/\text{nm}$, e os respectivos desvios padrão (entre parênteses) para várias composições do sistema A {água (1) + DEEA (2)} para a sonda 4-nitroanilina, a $T = 293,15 \text{ K}$, $298,15 \text{ K}$ e $303,15 \text{ K}$.

x_2	$\lambda_{\text{máx}}/\text{nm}$		
	293,15 K	298,15 K	303,15 K
0,00000	380,7 (0,5)	380,5 (0,8)	380,0 (0,6)
0,01307	383,6 (0,6)	383,8 (0,4)	383,5 (0,5)
0,02896	386,8 (0,2)	387,3 (0,3)	386,7 (0,6)
0,05152	386,8 (0,4)	386,3 (0,5)	385,7 (0,5)
0,07148	386,0 (0,0)	385,7 (0,5)	385,2 (0,4)
0,09908	384,5 (0,5)	384,5 (0,5)	384,5 (0,5)
0,19519	383,0 (0,6)	382,5 (0,5)	382,2 (0,4)
0,29967	381,5 (0,5)	381,0 (0,6)	380,3 (0,7)
0,39661	380,5 (0,5)	379,2 (0,7)	379,2 (0,4)
0,49879	379,2 (0,4)	378,2 (0,7)	376,8 (0,7)
0,59471	376,5 (0,5)	376,2 (0,7)	374,7 (0,5)
0,69668	374,7 (0,5)	374,0 (0,0)	373,3 (0,5)
0,79666	373,2 (0,4)	372,7 (0,5)	371,8 (0,7)
0,89694	371,7 (0,5)	371,7 (0,5)	371,3 (0,5)
1,00000	370,7 (0,5)	370,3 (0,5)	370,0 (0,0)

Tabela 3.4: Valores de comprimentos de onda máximos, $\lambda_{\text{máx}}/\text{nm}$, e os respectivos desvios padrão (entre parênteses) para várias composições do sistema A {água (1) + DEEA (2)} para a sonda *N,N*-dimetil-4-nitroanilina, a $T = 293,15 \text{ K}$, $298,15 \text{ K}$ e $303,15 \text{ K}$.

x_2	$\lambda_{\text{máx}}/\text{nm}$		
	293,15 K	298,15 K	303,15 K
0,00000	421,8 (0,4)	422,9 (0,2)	423,0 (0,0)
0,01307	423,0 (0,0)	423,3 (0,5)	423,3 (0,5)
0,02896	422,7 (0,2)	422,2 (0,2)	420,8 (0,4)
0,05152	416,7 (0,5)	415,5 (0,5)	416,0 (0,0)
0,07148	414,0 (0,0)	413,3 (0,5)	412,8 (0,8)
0,09908	410,0 (0,0)	409,5 (0,5)	408,8 (0,4)
0,19519	402,7 (0,5)	402,7 (0,5)	402,0 (0,6)
0,29967	397,0 (0,0)	396,5 (0,5)	396,3 (0,5)
0,39661	394,0 (0,6)	393,8 (0,4)	394,0 (0,0)
0,49879	392,0 (0,0)	392,0 (0,0)	392,0 (0,0)
0,59471	390,7 (0,5)	390,3 (0,5)	390,2 (0,4)
0,69668	389,0 (0,6)	389,0 (0,0)	389,0 (0,0)
0,79666	388,3 (0,5)	388,0 (0,0)	387,7 (0,5)
0,89694	387,0 (0,6)	387,3 (0,5)	387,0 (0,0)
1,00000	385,8 (0,4)	385,7 (0,5)	385,5 (0,5)

3.1.2 Entalpias molares parciais de excesso

Na tabela 3.5, apresentada em seguida, encontram-se os resultados experimentais obtidos de entalpias molares parciais de excesso para o sistema A {água (1) + DEEA (2)} a 298,15 K.

Tabela 3.5: Valores de entalpias molares parciais de excesso, $H_2^E/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ e $H_1^E/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, e os respectivos desvios padrão (entre parênteses) para várias composições do sistema A {água (1) + DEEA (2)}, a $T = 298,15$ K.

x_2	$H_2^E/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	x_2	$H_1^E/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
0,00000	-28,15 (0,2)	0,60332	-5,52 (0,0)
0,00080	-28,36 (0,1)	0,65017	-5,77 (0,1)
0,00327	-27,72 (0,4)	0,70010	-5,91 (0,3)
0,00503	-27,74 (0,1)	0,75085	-5,98 (0,1)
0,00705	-27,27 (0,2)	0,80027	-6,18 (0,0)
0,00752	-27,09 (0,2)	0,85244	-6,44 (0,1)
0,00806	-26,73 (0,2)	0,90076	-6,49 (0,1)
0,01044	-26,18 (0,2)	0,92523	-6,74 (0,0)
0,01505	-24,79 (0,6)	0,95043	-6,74 (0,1)
0,01964	-23,55 (0,2)	0,97503	-6,73 (0,1)
0,02508	-21,43 (0,1)	1,00000	-6,94 (0,1)
0,03006	-19,34 (0,2)		
0,04020	-16,60 (0,4)		
0,04979	-14,70 (0,1)		
0,06094	-13,00 (0,1)		
0,07154	-12,16 (0,1)		
0,08137	-11,03 (0,1)		
0,09087	-10,45 (0,5)		
0,10012	-9,59 (0,2)		

3.2 Sistema B {água (1) + IPAE (2)}

3.2.1 Índices de refração

Na tabela 3.6, apresentada em seguida, encontram-se os resultados de índices de refração obtidos experimentalmente para o sistema B {água (1) + IPAE (2)} a 283,15 K, 288,15 K, 293,15 K, 298,15 K e 303,15 K.

Tabela 3.6: Valores de índices de refração, n , para várias composições do sistema B {água (1) + IPAE (2)}, a $T = 283,15$ K, 288,15 K, 293,15 K, 298,15 K e 303,15 K.

x_2	n^a				
	283,15 K	288,15 K	293,15 K	298,15 K	303,15 K
0,00000	1,333757	1,333434	1,333011	1,332503	1,331911
0,00930	1,341057	1,340628	1,340109	1,339548	1,338909
0,02179	1,350265	1,349717	1,349079	1,348392	1,347643
0,03206	1,357295	1,356622	1,355870	1,355075	1,354215
0,04273	1,363841	1,363156	1,362274	1,361382	1,360477
0,05160	1,369149	1,368214	1,367229	1,366204	1,365124
0,06966	1,378293	1,377133	1,375935	1,374725	1,373481
0,08971	1,386759	1,385402	1,384031	1,382675	1,381303
0,10728	1,392837	1,391428	1,389989	1,388554	1,387071
0,12501	1,398246	1,396733	1,395185	1,393628	1,392104
0,15779	1,406364	1,404758	1,403148	1,401490	1,399840
0,20648	1,415349	1,413643	1,411909	1,410190	1,408498
0,25247	1,421615	1,419863	1,418127	1,416381	1,414624
0,30898	1,427321	1,425537	1,423718	1,421906	1,420108
0,35461	1,430870	1,429030	1,427201	1,425387	1,423547
0,40833	1,434138	1,432249	1,430371	1,428467	1,426602
0,45987	1,436483	1,434596	1,432681	1,430791	1,428895
0,51105	1,438219	1,436423	1,434490	1,432536	1,430601
0,55542	1,439616	1,437687	1,435732	1,433813	1,431869
0,60658	1,440927	1,438947	1,436982	1,434992	1,433031
0,65097	1,441732	1,439772	1,437778	1,435750	1,433798
0,71931	1,442776	1,440781	1,438759	1,436738	1,434755
0,80269	1,443616	1,441594	1,439561	1,437519	1,435473
0,89876	1,444426	1,442352	1,440294	1,438209	1,436139
1,00000	1,444931	1,442823	1,440747	1,438677	1,436629

^aDesvio padrão $\sigma(n) < 0,00002$.

Capítulo IV

Tratamento e Discussão de Resultados

Neste capítulo encontra-se o tratamento dos resultados obtidos experimentalmente, bem como a discussão dos mesmos para os dois sistemas binários em estudo.

4.1 Caracterização do Sistema A {água (1) + DEEA (2)}

Como mencionado anteriormente, a polaridade de um solvente depende da natureza de todas as forças intermoleculares específicas e não específicas que ocorrem entre um soluto e um solvente. Apesar da caracterização das interações solvente-solvente, através da utilização de parâmetros macroscópicos ser muito importante, a utilização de sondas moleculares solvatocrômicas tem levado também a uma caracterização microscópica de solvente. Os espectros UV/Vis destas sondas moleculares apresentam diferentes valores de comprimento de onda máximo em solventes de diversos tipos de polaridade o que permite caracterizar cada sistema solvente.

4.1.1 Parâmetros de Reichardt

Através dos valores de comprimento de onda máximo registados nas tabelas 3.1 e 3.2 foi possível obterem-se os parâmetros de Reichardt para a betaína de Reichardt (30) e betaína de Reichardt (33), calculados com base na equação 1.3.

Como indicado anteriormente, neste trabalho experimental estudou-se o comportamento de quatro sondas moleculares em diversas misturas binárias pertencentes ao sistema A. A betaína de Reichardt (30), uma das sondas utilizadas, é praticamente insolúvel em água e por esse motivo as misturas binárias com elevada concentração de água ($x_2 = 0,0131; 0,0289; 0,0515$ e $0,0715$) não puderam ser analisadas com esta sonda através da espectrofotometria de absorção, pois a banda $\pi \rightarrow \pi^*$ de menor energia não era visível. No entanto, a sonda betaína de Reichardt (33) é solúvel em água e comporta-se de forma idêntica à sonda anterior, no que diz respeito às suas características como sonda para medir a acidez e a polarizabilidade/dipolaridade do solvente. Assim, procedeu-se à relação entre os valores de energia molar de transição associados a cada uma das sondas, sendo possível a interpolação dos valores em falta para $E_T(30)$, equação 4.1. Esta equação considera 32 solventes puros cujos valores de $E_T(30)$ e $E_T(33)$ se encontram tabelados³⁴ e três solventes puros determinados experimentalmente: DEEA, IPAE e EEA.

$$E_T(30)/\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1} = 0,9779 \cdot E_T(33) - 7,405 \quad (4.1)$$

$$N = 35; \quad R^2 = 0,9810$$

Onde, N representa a quantidade de solventes puros utilizados e R^2 corresponde ao coeficiente de correlação.

Tendo conhecimento da correlação linear existente entre $E_T(30)$ e $E_T(33)$, começou-se por utilizar a equação 4.1 com o objetivo de se determinar os valores de $E_T(30)$ experimentalmente desconhecidos por interpolação a 298,15 K. Contudo, a aplicação desta expressão não foi bem-sucedida no contexto das misturas binárias, pois considera apenas os solventes puros e não misturas em que se observam processos de solvatação preferencial.

Como se pode observar na figura 4.1, a relação entre os valores experimentais de $E_T(30)$ e $E_T(33)$, para as mesmas composições não é de todo linear. Assim sendo, procurou-se determinar para cada temperatura em estudo (293,15 K, 298,15 K e 303,15 K) a melhor correlação não-linear de ajuste dos pontos experimentais de $E_T(30)$ em função de $E_T(33)$, para as composições com valores determinados com ambas as sondas e concluiu-se, através de uma análise estatística, que os melhores ajustes seriam polinómios de 3º grau para as três temperaturas. Os comprimentos de onda da fração molar $x_2 = 0$, correspondente ao componente 1, foram definidos através de valores tabelados, sendo este valor igual a 453,1 nm, a 298,15 K, e considerou-se o mesmo para as três temperaturas, pois o efeito de temperatura é muito pouco perceptível nos parâmetros de Reichardt³⁴.

Na figura 4.1 verifica-se a existência de um comportamento idêntico e coerente entre os valores de $E_T(30)$ experimental vs. $E_T(33)$ experimental e entre os valores de $E_T(30)$ calculado vs. $E_T(33)$ experimental. Desta forma, foi assim possível obter os valores de $E_T(30)$ por interpolação para as quatro frações molares (inseridas na forma laranja) impossibilitadas de serem experimentalmente determinadas. Os coeficientes dos ajustes polinomiais foram escolhidos com base numa análise estatística baseada no desvio padrão do ajuste (σ), no teste de Fisher (F) e no coeficiente de determinação (R^2) e encontram-se tabelados no anexo A (tabela A7).

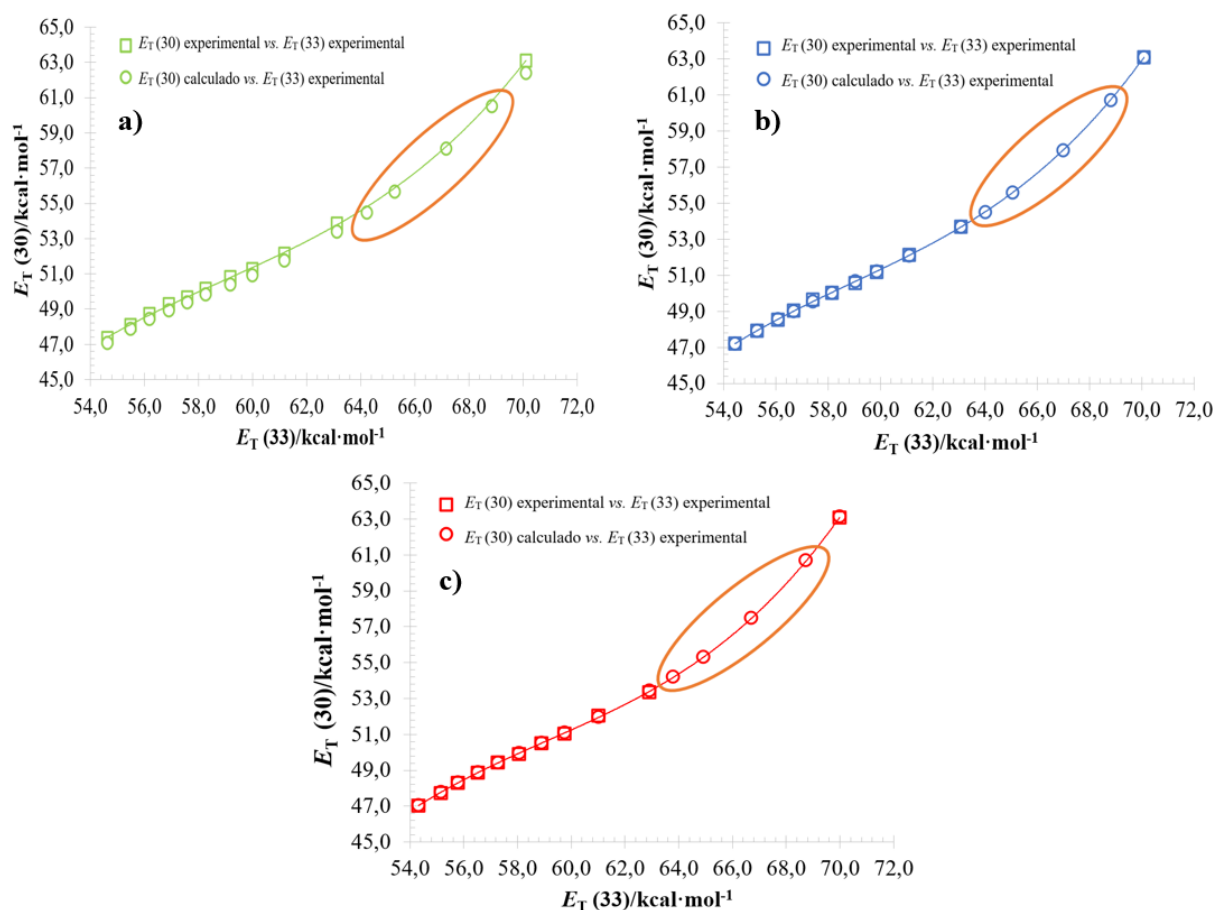


Figura 4.1: Relação entre os parâmetros solvatocrómicos $E_T(30)/\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ e $E_T(33)/\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ para o sistema A {água (1) + DEEA (2)}: **a)** $T = 293,15 \text{ K}$; **b)** $T = 298,15 \text{ K}$ e **c)** $T = 303,15 \text{ K}$. (\square) corresponde à variação dos parâmetros $E_T(30)$ e $E_T(33)$ experimentais e (\circ) corresponde à variação dos parâmetros $E_T(30)$ calculados e $E_T(33)$ experimentais. As linhas apresentadas nos três gráficos correspondem a ajustes polinomiais de 3º grau.

Na tabela seguinte (tabela 4.1) encontram-se os parâmetros solvatocrômicos $E_T(30)$ calculado e $E_T(33)$ experimental, bem como os valores correspondentes aos comprimentos de onda das frações molares com maior concentração de água.

Tabela 4.1: Valores de comprimento de onda máximos, $\lambda_{\text{máx}}/\text{nm}$, obtidos através de interpolação para as frações molares em falta ($x_2 = 0,0131; 0,0289; 0,0515$ e $0,0715$) correspondentes à betaína de Reichardt (30), a $T = 293,15$ K, $298,15$ K e $303,15$ K.

	x_2	0,0131	0,0289	0,0515	0,0715
293,15 K	$E_T(33)_{\text{exp}}/\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$	68,8	67,2	65,2	64,2
	$E_T(30)_{\text{calc}}/\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$	60,8	58,3	55,9	54,8
	$\lambda_{\text{calc}}/\text{nm}$	469,9	490,7	511,5	521,4
298,15 K	$E_T(33)_{\text{exp}}/\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$	68,8	67,0	65,1	64,0
	$E_T(30)_{\text{calc}}/\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$	60,7	57,9	55,6	54,5
	$\lambda_{\text{calc}}/\text{nm}$	470,8	493,5	514,4	524,5
303,15 K	$E_T(33)_{\text{exp}}/\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$	68,7	66,7	64,9	63,8
	$E_T(30)_{\text{calc}}/\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$	60,7	57,5	55,3	54,2
	$\lambda_{\text{calc}}/\text{nm}$	470,9	497,1	516,6	527,3

Determinados os valores de $E_T(30)$ correspondentes às frações molares $x_2 = 0,0131; 0,0289; 0,0515$ e $0,0715$ e considerando os valores $E_T(30)$ determinados experimentalmente, foi possível elaborar os gráficos de $E_T(30)$ vs. fração molar de DEEA (figura 4.2, a) e $E_T(33)$ vs. fração molar de DEEA (figura 4.2, b), com os valores obtidos experimentalmente e os valores interpolados. Os valores de $E_T(30)$ e $E_T(33)$ encontram-se tabelados no anexo A (tabelas A1 e A4).

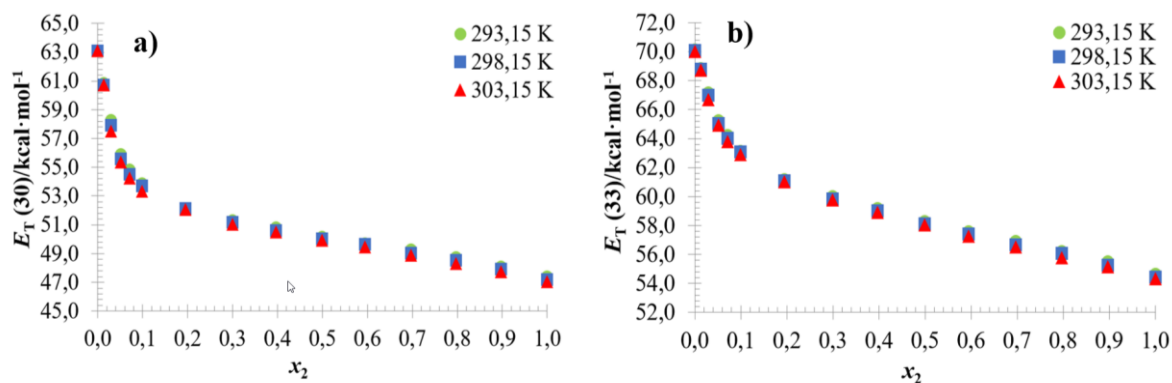


Figura 4.2: Parâmetro solvatocrômico de Reichardt, $E_T/\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, em função da fração molar de DEEA para o sistema A {água (1) + DEEA (2)}, a $T = 293,15$ K (●), $298,15$ K (■) e $303,15$ K (▲): a) $E_T(30)/\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ e b) $E_T(33)/\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Considerando a figura 4.2, observa-se a existência de um comportamento análogo no que concerne à variação dos parâmetros solvatocrômicos $E_T(30)$ e $E_T(33)$, existindo um decréscimo acentuado dos valores de energias molares com o aumento da concentração de DEEA. É de realçar que na região mais rica em água, os valores de E_T são mais elevados, logo, nessa mesma zona, a polaridade do solvente é mais elevada do que quando comparada com a região mais rica em DEEA.

4.1.2 Parâmetros de Reichardt normalizados

De acordo com os resultados obtidos de E_T (30) e E_T (33), determinaram-se então os valores de E_T^N (30) e E_T^N (33), às três temperaturas diferentes em estudo, através da equação 1.4. Na figura seguinte (figura 4.3) observa-se o comportamento do parâmetro normalizado com o aumento da concentração de DEEA. Os valores de E_T^N (30) e E_T^N (33) em função da fração molar encontram-se tabelados no anexo A (tabelas A2 e A5).

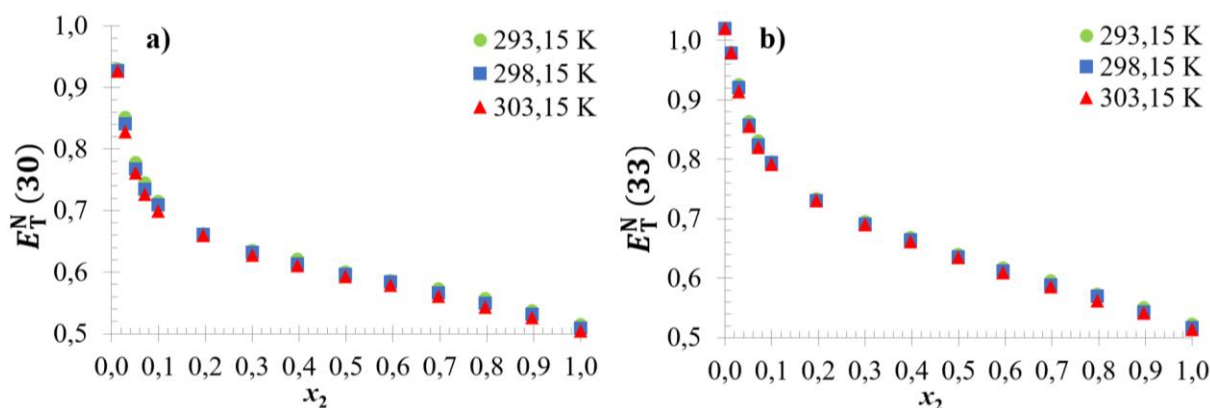


Figura 4.3: Parâmetro solvatocrômico de Reichardt normalizado, E_T^N , em função da fração molar de DEEA para o sistema A {água (1) + DEEA (2)}, a $T = 293,15$ K (●), $298,15$ K (■) e $303,15$ K (▲): a) E_T^N (30) e b) E_T^N (33).

Analisando a figura anterior (figuras 4.3), pode-se constatar, mais uma vez, que existe um comportamento similar no que concerne à variação dos parâmetros solvatocrômicos normalizados, existindo uma diminuição acentuada dos valores quando se aumenta a concentração do componente 2 em estudo. Na região mais rica em DEEA, os valores de E_T^N são mais baixos, logo, nessa mesma zona, a polaridade do solvente é menor do que comparada na região mais rica em água. No gráfico a) observa-se até à fração molar $x_2 \cong 0,1$ um ligeiro efeito de temperatura e entre $0,1 < x_2 < 1$ esse mesmo efeito não é tão perceptível. No gráfico b) o efeito de temperatura não é significativo.

4.1.3 Parâmetros de Abraham-Kamlet-Taft

Na figura 4.4 estão apresentados os gráficos a), b) e c) que correspondem à variação do parâmetro de dipolaridade/polarizabilidade, da basicidade e da acidez, respetivamente, em função da fração molar de DEEA. Estes parâmetros foram determinados com base nas equações 1.5, 1.6 e 1.7, respetivamente. Os valores correspondentes a cada parâmetro (π^* , β e α) encontram-se tabelados no anexo A (tabelas A10, A12 e A14).

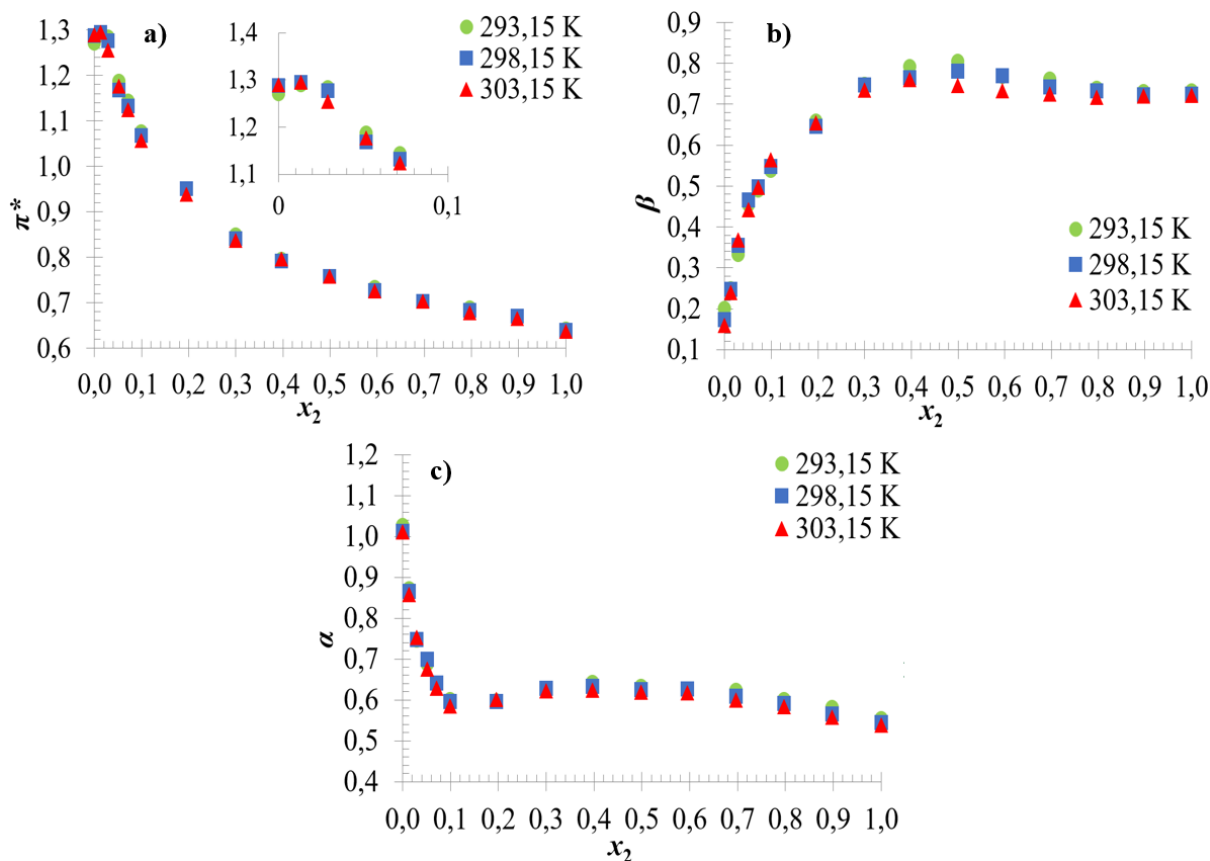


Figura 4.4: Parâmetros de Abraham-Kamlet-Taft, π^* , β e α , em função da fração molar para o sistema A {água (1) + DEEA (2)} a $T = 293,15$ K (●), $298,15$ K (■) e $303,15$ K (▲): **a)** Parâmetro de dipolaridade/polarizabilidade, π^* ; **b)** Parâmetro de basicidade, β e **c)** Parâmetro de acidez, α .

No gráfico **a)** da figura 4.4, na região rica em água, observa-se um ligeiro aumento da dipolaridade/polarizabilidade quando se adicionam pequenas quantidades de DEEA. Este efeito verifica-se até $x_2 \cong 0,02$, indicando, possivelmente, a destruição da estrutura organizada das moléculas de água, ficando assim mais moléculas de água livres no meio. A partir da fração molar $x_2 \cong 0,02$ é notável uma diminuição acentuada da dipolaridade/polarizabilidade, que é de esperar atendendo a que a DEEA apresenta um menor valor de π^* do que a água.

Quanto à basicidade (figura 4.4, **b)** observa-se um aumento acentuado do parâmetro β , com a concentração de DEEA até $x_2 \cong 0,1$, atingindo um máximo para $x_2 \cong 0,5$ para as temperaturas $293,15$ K e $298,15$ K e $x_2 \cong 0,4$ para $303,15$ K. Seguidamente, verifica-se que a basicidade decresce ligeiramente estabilizando até $x_2 = 1$. Na gama de frações molares $0,3 < x_2 < 0,7$ observa-se um ligeiro efeito sinérgico, evidenciado por valores de β superiores ao da água e ao da própria alcanolamina DEEA.

O aumento ligeiro da basicidade da mistura solvente quando se adicionam moléculas de água, em pequena quantidade, às moléculas de DEEA, deve-se, provavelmente, à quebra da ligação intramolecular $N \cdots H-O$ (existente possivelmente no DEEA puro originando um anel de 5 membros) para dar lugar à entrada de uma molécula de água e formação de uma ligação de hidrogénio $N \cdots H-O-H$, situação em que o número de pares de eletrões desemparelhados aumenta.

Relativamente à variação da acidez com a fração molar de DEEA (figura 4.4, c) verifica-se, que na região mais rica em água, até à fração molar $x_2 \cong 0,1$, se dá um decréscimo acentuado da acidez (parâmetro α), o que poderá ser justificado pela destruição das “gaiolas” de água mencionadas anteriormente. Após este valor observa-se um ligeiro aumento da acidez, com máximo na fração molar $x_2 \cong 0,4$, seguindo-se um decréscimo ténue até $x_2 = 1$. Esta ocorrência indica que existem diferentes padrões de agregação consoante as zonas consideradas. As observações acima descritas evidenciam-se para as três temperaturas estudadas.

Nos três gráficos observa-se ainda um ligeiro efeito de temperatura, em que se evidenciam valores mais baixos dos parâmetros de polaridade para a temperatura 303,15 K. Verifica-se também três zonas distintas indicando diferentes padrões de agregação.

Na figura 4.5 estão esboçados os vários locais possíveis de ligações de hidrogénio entre as moléculas de DEEA e as da água.

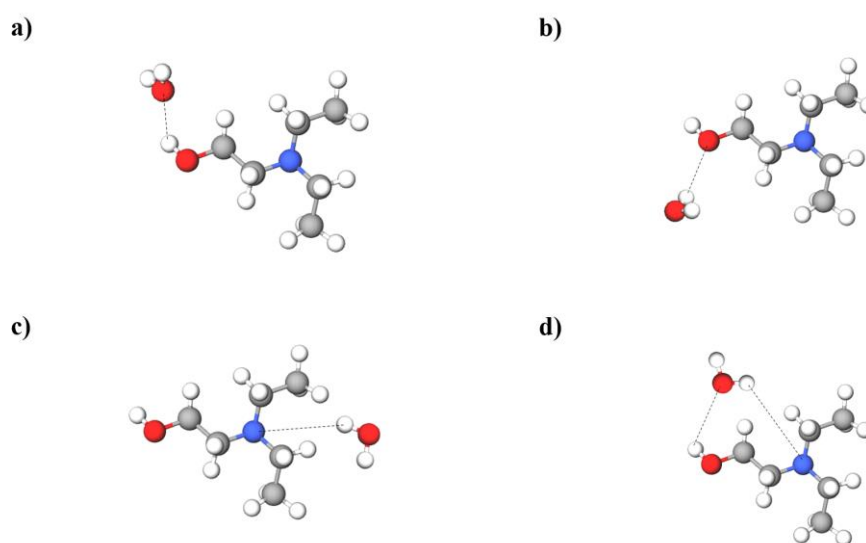


Figura 4.5: Diferentes tipos de ligações de hidrogénio que se podem estabelecer entre a alcanolamina DEEA e a água. As figuras utilizadas não consideram os ângulos e distâncias correspondentes à menor energia da entidade considerada.

4.1.4 Comparação dos parâmetros de Kamlet-Taft e de Reichardt: DEEA, EEA e IPAE

Os parâmetros de polaridade dos sistemas binários {água (1) + 2-(etil-2-amino)etanol (2)} e {água (1) + 2-(isopropil-2-amino)etanol (2)} foram anteriormente estudados no Projeto de Licenciatura em Química intitulado “*Caracterização dos sistemas binários {água (1) + IPAE (2)} e {água (1) + EEA (2)} através da determinação de parâmetros solvatocrômicos e determinação de índices de refração*”⁵⁸, pelo que se torna interessante e pertinente a comparação dos parâmetros de Abraham-Kamlet-Taft e de Reichardt destes três sistemas binários aquosos distintos, a 298,15 K. Na referência 58 estão tabelados os parâmetros solvatocrômicos dos sistemas binários aquosos de EEA e IPAE.

As alcanolaminas 2-(isopropil-2-amino)etanol (IPAE) e 2-(etil-2-amino)etanol (EEA) (figura 4.6, b e c, respetivamente) são aminas secundárias e a alcanolamina 2-(dietil-2-amino)etanol (DEEA) (figura 4.6, a) é uma amina terciária. As alcanolaminas DEEA e IPAE apresentam uma estrutura ramificada e a EEA uma estrutura linear.

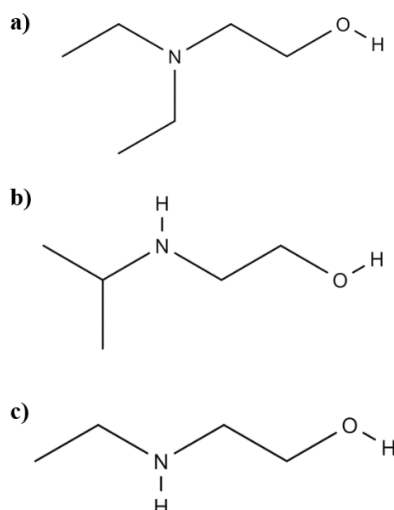


Figura 4.6: Estrutura molecular de: a) 2-(diel-2-amino)etanol; b) 2-(isopropil-2-amino)etanol e c) 2-(etil-2-amino)etanol.

A figura 4.7 mostra as representações gráficas dos parâmetros solvatocrômicos obtidos para os três sistemas em estudo a 298,15 K, em função da composição, com vista a uma análise comparativa.

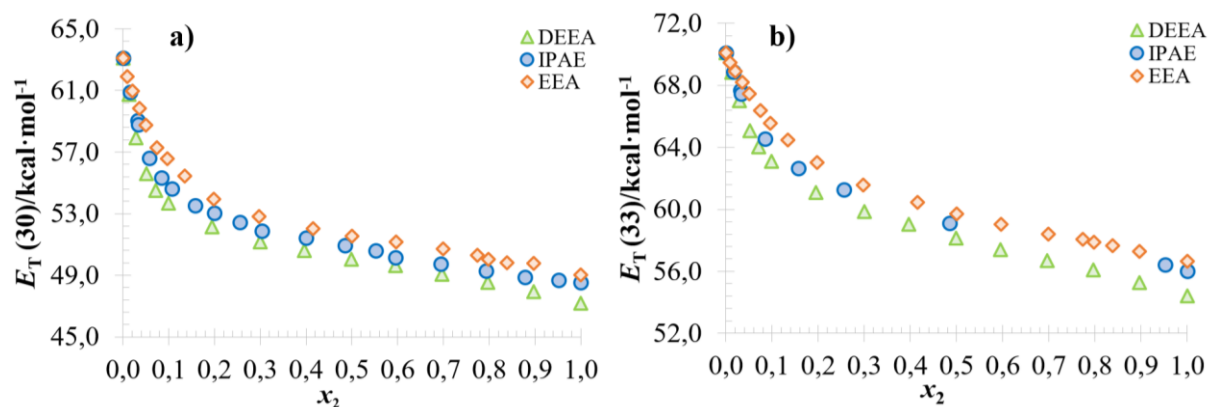


Figura 4.7: Parâmetro solvatocrômico de Reichardt, $E_T/\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, em função da fração molar para o sistema binário aquoso de DEEA (\blacktriangle), IPAE (\bullet) e EEA (\blacklozenge), a $T = 298,15$ K: a) $E_T(30)/\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ e b) $E_T(33)/\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Analisando a figura anterior (figura 4.7) observa-se que os três sistemas estudados possuem comportamentos idênticos com a fração molar do componente 2, a 298,15 K, e a polaridade do solvente medida como o conjunto de acidez/dipolaridade/polarizabilidade segue a seguinte ordem: sistema {água (1) + EEA (2)} > sistema {água (1) + IPAE (2)} > sistema {água (1) + DEEA (2)}.

Na tabela seguinte (tabela 4.2) encontram-se os valores de π^* , β e α correspondentes aos solventes puros de DEEA, EEA, IPAE, obtidos experimentalmente a 298,15 K.

Tabela 4.2: Parâmetros π^* , β e α para os solventes puros DEEA, IPAE, EEA, a $T = 298,15$ K.

	π^*	β	α
DEEA	0,640	0,724	0,544
IPAE	0,651	0,755	0,621
EEA	0,717	0,796	0,595

A alcanolamina EEA apresenta um valor de dipolaridade/polarizabilidade e basicidade mais elevado do que as outras duas alcanolaminas e, por sua vez, a alcanolamina IPAE possui um valor de acidez mais elevado (tabela 4.2).

Na figura (figura 4.8) apresentada em seguida encontram-se os parâmetros de Abraham-Kamlet-Taft em função da fração molar do componente 2 a 298,15 K.

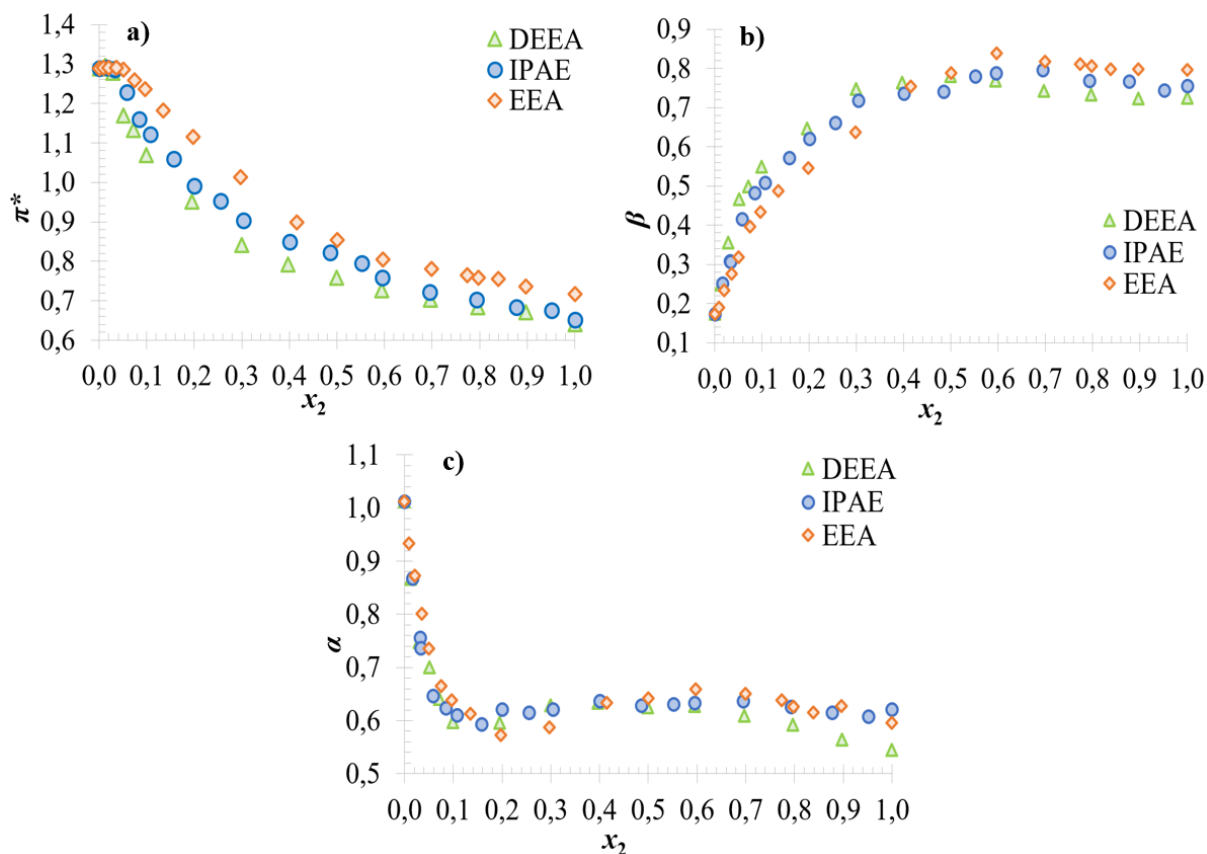


Figura 4.8: Parâmetros de Abraham-Kamlet-Taft, π^* , β e α , em função da fração molar para o sistema binário aquoso de DEEA (\blacktriangle), IPAE (\bullet) e EEA (\blacklozenge) a $T = 298,15$ K: **a)** Parâmetro de dipolaridade/polarizabilidade, π^* ; **b)** Parâmetro de basicidade, β e **c)** Parâmetro de acidez, α .

Analisando os três gráficos anteriores (figura 4.8, **a**, **b** e **c**), constata-se que as propriedades dipolaridade/polarizabilidade, basicidade e acidez em função da composição, apresentam um comportamento semelhante para os três sistemas a 298,15 K.

Observando o parâmetro π^* , verifica-se que à medida que a concentração do componente 2 aumenta, a dipolaridade/polarizabilidade sofre um ligeiro aumento até $x_2 \cong 0,05$ e posteriormente decresce acentuadamente até $x_2 = 1$.

Ao analisar-se o parâmetro β , verifica-se que a basicidade aumenta abruptamente até $x_2 \cong 0,4$, para os três sistemas solvente, sendo que o sistema aquoso com DEEA passa a ter os maiores valores de basicidade relativamente aos outros dois. Observa-se um ligeiro efeito sinérgico nos três sistemas considerados, apesar dos valores máximos não serem coincidentes.

No entanto, é interessante notar que apesar da basicidade de EEA ser superior à da IPAE e DEEA, ao aumentar-se a quantidade de água para valores até $x_2 \cong 0,4$ há uma alteração de comportamento passando o sistema aquoso de EEA a ser o menos básico.

Quanto ao parâmetro α , observa-se que os seus valores decrescem abruptamente com o aumento da concentração do componente 2, até $x_2 \cong 0,15$. De seguida, observa-se um ligeiro aumento da acidez, com um máximo em frações molares diferentes nos três sistemas, e um posterior decréscimo dos valores até $x_2 = 1$.

Estas alcanolaminas podem formar rearranjos estruturais (figura 4.9) em que o grupo hidroxilo pode estabelecer interações intramoleculares com o grupo amina através de ligações de hidrogénio de diferentes tipos. Sendo a DEEA uma amina terciária, a única interação intramolecular específica possível é do tipo $N \cdots H-O$ (figura 4.9, a), o que justifica que esta possua um menor valor de acidez e de basicidade em comparação com a IPAE e EEA. Ao estabelecer a ligação intramolecular na DEEA, quer o par de eletrões do grupo amina, quer o hidrogénio do grupo hidroxilo ficam indisponíveis para estabelecer interação com as sondas 4-nitroanilina e betaína de Reichardt (30), respetivamente. As alcanolaminas IPAE e EEA (aminas secundárias) podem estabelecer interações intramoleculares de dois tipos: $N-H \cdots O-H$ (figura 4.9, b e d) e $H-N \cdots H-O$ (figura 4.9, c e e).

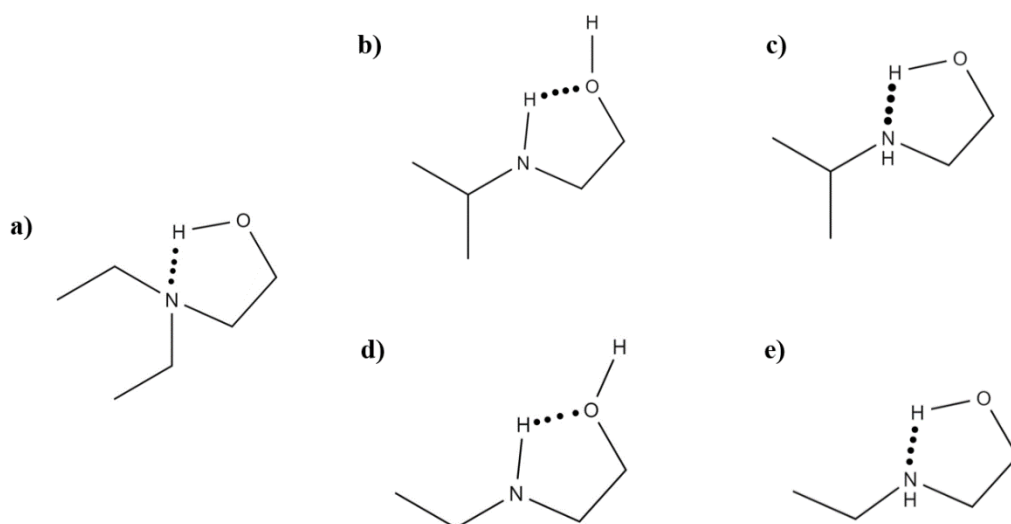


Figura 4.9: Arranjos estruturais intramoleculares possíveis em a) 2-(dietil-2-amino)etanol, b) e c) 2-(isopropil-2-amino)etanol e d) e e) 2-(etil-2-amino)etanol.

4.1.5 Parâmetros solvatocrômicos de mistura

Os parâmetros de Reichardt de mistura normalizados, $\Delta E_T^N(30)$ e $\Delta E_T^N(33)$, foram obtidos às três temperaturas através da equação **1.16**. Com base na equação **1.17** efetuaram-se ajustes polinomiais do tipo Redlich-Kister aos resultados experimentais. A escolha do melhor ajuste polinomial foi feita, neste trabalho, através de uma análise estatística baseada no desvio padrão do ajuste (σ), no teste de Fisher (F) e no coeficiente de determinação (R^2). Os valores de $\Delta E_T^N(30)$ e $\Delta E_T^N(33)$ e respectivos ajustes polinomiais de Redlich-Kister encontram-se tabelados no anexo A (tabelas **A3**, **A6**, **A8** e **A9**).

A figura seguinte (figura **4.10**) relaciona os valores de $\Delta E_T^N(30)$ e $\Delta E_T^N(33)$ com a composição.

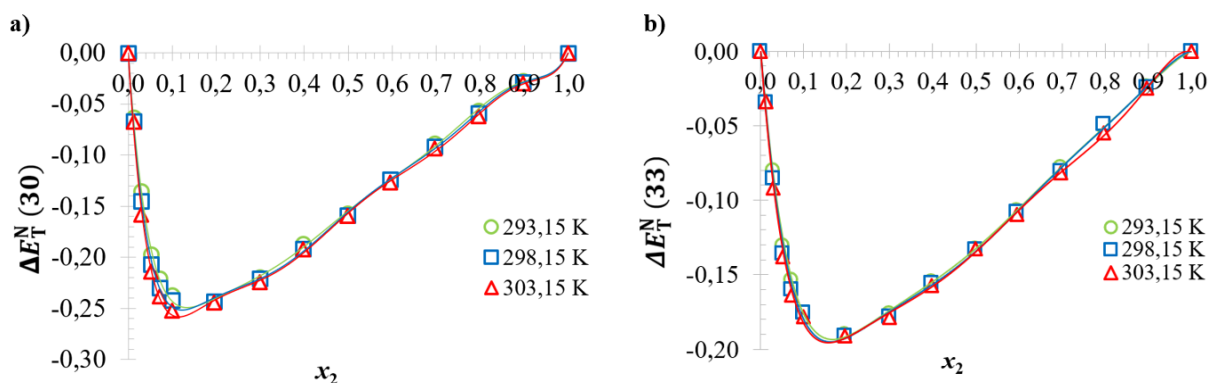


Figura 4.10: Parâmetro de Reichardt de mistura normalizado, ΔE_T^N , em função da fração molar de DEEA para o sistema A {água (1) + DEEA (2), a $T = 293,15$ K (●), $298,15$ K (■) e $303,15$ K (▲): **a)** $\Delta E_T^N(30)$ e **b)** $\Delta E_T^N(33)$. As linhas no gráfico a) correspondem aos ajustes polinomiais de Redlich-Kister de 6º grau e as linhas no gráfico b) correspondem aos ajustes polinomiais de Redlich-Kister de 5º grau.

Ao observarem-se os dois gráficos anteriores, verifica-se a existência de um desvio negativo ao comportamento ideal, sendo que o máximo desvio para $\Delta E_T^N(30)$ e $\Delta E_T^N(33)$ se observa em $x_2 \cong 0,1$ e $x_2 \cong 0,2$, respetivamente. Verifica-se ainda um ligeiro efeito de temperatura até $x_2 \cong 0,1$, em ambos os casos, notando-se que quanto maior é a temperatura mais negativo é o desvio.

Os parâmetros solvatocrômicos de mistura de dipolaridade/polarizabilidade, basicidade e acidez foram determinados às três temperaturas em estudo, com base na equação **1.16** e efetuaram-se também ajustes polinomiais do tipo Redlich-Kister aos resultados experimentais, através da equação **1.17**. A escolha do ajuste polinomial que melhor se adequa a cada conjunto de ΔSP foi feita, neste trabalho, através de uma análise estatística baseada no desvio padrão do ajuste (σ), no teste de Fisher (F) e no coeficiente de determinação (R^2). Os valores de $\Delta\pi^*$, $\Delta\beta$ e $\Delta\alpha$ e os respectivos ajustes polinomiais de Redlich-Kister encontram-se tabelados no anexo A (tabelas **A11**, **A13** e **A15-A18**).

Na figura seguinte (figura **4.11**) encontram-se os parâmetros solvatocrômicos de mistura em função da fração molar, às três temperaturas em estudo, e observam-se as correspondentes linhas de ajuste.

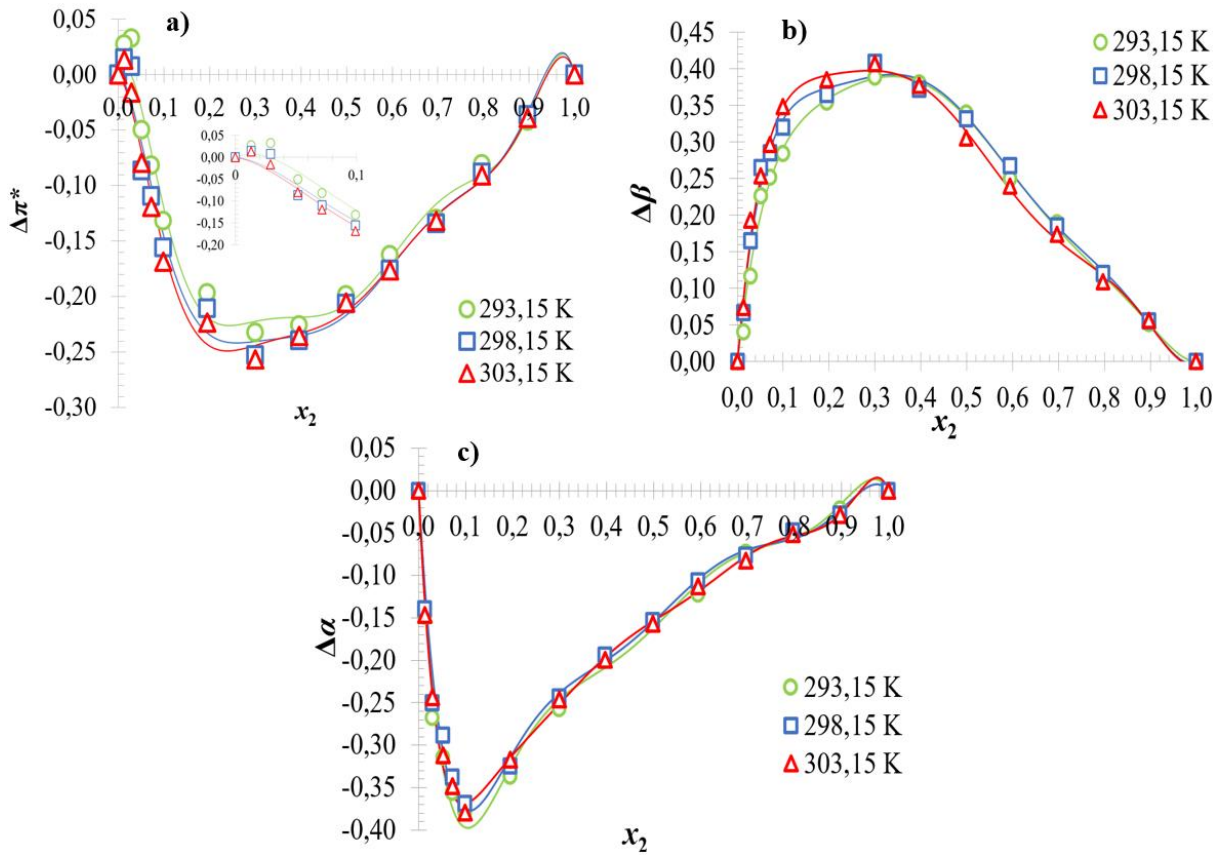


Figura 4.11: Parâmetro solvatocrômico de mistura, $\Delta\pi^*$, $\Delta\beta$ e $\Delta\alpha$, em função da fração molar de DEEA para o sistema A {água (1) + DEEA (2)}, a $T = 293,15$ K (\circ), $298,15$ K (\square) e $303,15$ K (\triangle): **a)** dipolaridade/polarizabilidade, $\Delta\pi^*$; **b)** Parâmetro de basicidade, β e **c)** Parâmetro de acidez, α . As linhas correspondem aos ajustes polinomiais de Redlich-Kister de 6º grau e 5º grau ($T = 293,15$ K e $298,15$ K) e 7º grau ($T = 303,15$ K) nos gráficos a), b) e c), respectivamente.

No que concerne à avaliação do parâmetro solvatocrômico de mistura de dipolaridade/polarizabilidade, observa-se um pequeno desvio positivo na gama de frações molares $0 < x_2 < 0,03$ e na gama de frações molares $0,03 < x_2 < 1$ observa-se um desvio negativo. Este sistema apresenta ainda um valor mínimo, igual nas três temperaturas, na fração molar $x_2 \cong 0,3$. O desvio positivo inicial pode apontar para a destruição do padrão da água mais estruturada nas esferas de solvatação da DEEA (as já denominadas “gaiolas”), ficando mais moléculas livres no meio.

Quanto ao parâmetro solvatocrômico de mistura de basicidade, observa-se a existência de um desvio positivo ao comportamento ideal. Este sistema apresenta um valor máximo, igual nas três temperaturas, na fração molar $x_2 \cong 0,3$.

Por fim, analisando o parâmetro solvatocrômico de mistura de acidez, observa-se a existência de um desvio negativo ao comportamento ideal. Ao contrário do que acontece nos outros parâmetros solvatocrômicos observa-se um valor mínimo na fração molar $x_2 \cong 0,1$.

4.1.6 Aplicação do modelo de Elisabeth Bosch e do índice de solvatação preferencial

O estudo das interações soluto-solvente em misturas de solventes é muito mais complexo do que no caso dos solventes puros. Por um lado, o soluto pode ser preferencialmente solvatado por um dos componentes da mistura solvente através de mecanismos diferentes de interação soluto-solvente e, por outro lado, as interações solvente-solvente e soluto-solvente competem entre si. Neste trabalho experimental utilizou-se o modelo de Elisabeth Bosch e seus colaboradores⁴⁴ e o índice de solvatação preferencial, introduzido por Machado e seus colaboradores⁴⁷.

Através da aplicação do modelo de Elisabeth Bosch (equação 1.14) aos valores dos números de onda obtidos experimentalmente no sistema A {água (1) + DEEA (2)} obtiveram-se os seguintes resultados, às três temperaturas em estudo:

Tabela 4.3: Parâmetros obtidos através do modelo de Elisabeth Bosch para o sistema binário A {água (1) + DEEA (2)}, a $T = 293,15$ K ($m = 2$).

293,15 K	A^a/kK	B/kK	C/kK	$D = f_{2/1}$	$E = f_{12/1}$	$f_{12/2}$	N^b	R^{2c}	σ^d	F^e
BR30	22,07	-36,39	-95,11	6,59	21,37	3,24	15	0,99	0,08	203756
BR33	24,52	-38,12	-51,49	7,03	13,6	1,93		0,99	0,06	452691
4NA	26,27	83,18	-46,91	114,69	94,36	0,82		0,98	0,05	1005840
NN4NA	23,7	1658,23	-43,2	765,16	122,49	0,16		0,99	0,04	1631210

^aValor de $\tilde{\nu}$ fixo correspondente a $x_2 = 0$.

^bNúmero de dados.

^cCoefficiente de determinação.

^dDesvio padrão do ajuste.

^eTeste estatístico F .

Tabela 4.4: Parâmetros obtidos através do modelo de Elisabeth Bosch para o sistema binário A {água (1) + DEEA (2)}, a $T = 298,15$ K ($m = 2$).

298,15 K	A^a/kK	B/kK	C/kK	$D = f_{2/1}$	$E = f_{12/1}$	$f_{12/2}$	N^b	R^{2c}	σ^d	F^e
BR30	22,07	-46,86	-104,05	8,39	23,53	2,80	15	0,99	0,09	164037
BR33	24,52	-43,16	-54,03	7,87	14,36	1,82		0,99	0,06	414819
4NA	26,28	117,33	-57,7	163,29	112,27	0,69		0,98	0,05	1139440
NN4NA	23,65	4425,64	-78,9	1981,93	320,58	0,16		0,99	0,04	1323560

^aValor de $\tilde{\nu}$ fixo correspondente a $x_2 = 0$.

^bNúmero de dados.

^cCoefficiente de determinação.

^dDesvio padrão do ajuste.

^eTeste estatístico F .

Tabela 4.5: Parâmetros obtidos através do modelo de Elisabeth Bosch para o sistema binário A {água (1) + DEEA (2)}, a $T = 303,15$ K ($m = 2$).

303,15 K	A^a/kK	B/kK	C/kK	$D = f_{2/1}$	$E = f_{12/1}$	$f_{12/2}$	N^b	R^{2c}	σ^d	F^e
BR30	22,07	-56,01	-113,38	9,93	25,63	2,58	15	0,99	0,07	108747
BR33	24,48	-52,99	-56,78	9,64	15,52	1,61		0,99	0,08	352552
4NA	26,32	108,20	-49,93	150,80	87,93	0,58		0,99	0,04	1628340
NN4NA	23,64	42196,69	-657,2	18765,21	3068,67	0,16		0,99	0,03	2650960

^aValor de $\tilde{\nu}$ fixo correspondente a $x_2 = 0$.

^bNúmero de dados.

^cCoefficiente de determinação.

^dDesvio padrão do ajuste.

^eTeste estatístico F .

Nestas tabelas, *A*, *B*, *C*, *D* e *F* correspondem aos coeficientes de regressão que minimizam os resíduos quadrados dos valores de $\tilde{\nu}$, *N* corresponde ao número de dados utilizados, R^2 corresponde ao coeficiente de determinação, σ corresponde ao desvio padrão de ajuste e *F* correspondente ao teste estatístico de Fisher. Para as três temperaturas o valor de *m* é igual a 2.

Como mencionado anteriormente, a interpretação dos parâmetros de solvatação pode ser feita através da seguinte análise de verificação: se $f_{2/1} > 1$ a sonda é preferencialmente solvatada pelo componente 2 face ao componente 1; se $f_{12/1} < 2$ a sonda é preferencialmente solvatada pelo componente 1 face à entidade 12 formada; se $f_{12/2} < 2$ a sonda é preferencialmente solvatada pelo componente 2 face à entidade 12 formada. Efetuando uma análise rigorosa e cuidadosa dos dados obtidos, é possível retirar algumas conclusões genéricas no que concerne à solvatação preferencial nas misturas binárias do sistema A, a 293,15 K, 298,15 K e 303,15 K, utilizando o modelo de Elisabeth Bosch e seus colaboradores. Quanto à sonda betaína de Reichardt (30) verificou-se que esta é preferencialmente solvatada pela entidade S12 nas misturas binárias, seguidamente pelo componente 2 e por fim pelo componente 1 ($S12 > S2 > S1$). A sonda betaína de Reichardt (33) é igualmente solvatada pela entidade S12 e/ou pelo componente 2 e por fim pelo componente 1 ($S12 \approx S2 > S1$). As sondas 4-nitroanilina e *N,N*-dimetil-4-nitroanilina possuem um comportamento idêntico, isto é, nas misturas binárias estas sondas são preferencialmente solvatadas pelo componente 2, posteriormente pela entidade 12 e por fim pelo componente 1 ($S2 > S12 > S1$).

Na figura seguinte (figura 4.12) encontram-se as variações de número de onda em função da fração molar de DEEA, a 298,15 K, para as sondas BR30, BR33, 4NA e NN4NA. As linhas representadas nas figuras dizem respeito à aplicação do modelo de Elisabeth Bosch aos resultados experimentais.

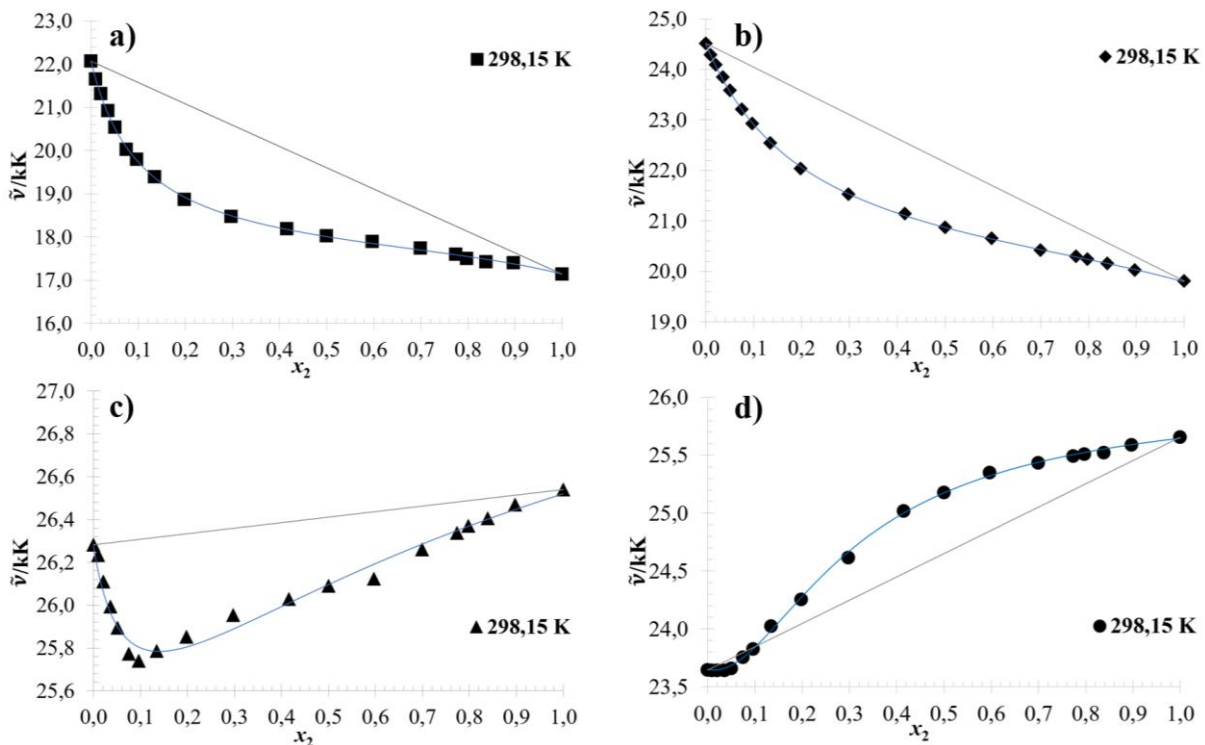


Figura 4.12: Número de onda, $\tilde{\nu}/kK$, em função da fração molar de DEEA no sistema A {água (1) + DEEA (2)}, a $T = 298,15$ K, para a sonda: **a)** betaína de Reichardt (30); **b)** betaína de Reichardt (33); **c)** 4-nitroanilina e **d)** *N,N*-dimetil-4-nitroanilina. As linhas apresentadas a azul correspondem à aplicação do modelo de Elisabeth Bosch e seus colaboradores.

Através da aplicação do parâmetro ISP determinaram-se as áreas A_1 e A_2 no programa *OriginPro 2018* e obtiveram-se os índices de solvatação preferencial com base na equação **1.15**, a 293,15 K, 298,15 K e 303,15 K. Nas tabelas seguintes (tabelas **4.6-4.8**) encontram-se os valores dos índices de solvatação preferencial. No anexo A (figura **A5**) está disponível um exemplo de como se calculou as áreas através do programa mencionado anteriormente.

Tabela 4.6: Índices de solvatação preferencial, ISP, obtidos através do modelo de Machado para o sistema binário A {água (1) + DEEA (2)}, a $T = 293,15$ K.

293,15 K	A_1	A_2	ISP	A_1'	A_2'	ISP'
BR30	- 1,5680	2,7610	- 0,5679	-	-	-
BR33	- 1,2085	2,7118	- 0,4456	-	-	-
4NA	- 0,1966	0,3626	- 0,5421	-	-	-
NN4NA	- 0,0009	1,0834	- 0,0008	0,5125	1,0834	0,4730

Tabela 4.7: Índices de solvatação preferencial, ISP, obtidos através do modelo de Machado para o sistema binário A {água (1) + DEEA (2)}, a $T = 298,15$ K.

298,15 K	A_1	A_2	ISP	A_1'	A_2'	ISP'
BR30	- 1,5937	2,7925	- 0,5707	-	-	-
BR33	- 1,2234	2,7420	- 0,4462	-	-	-
4NA	- 0,1695	0,3593	- 0,4718	-	-	-
NN4NA	- 0,0005	1,1165	- 0,0004	0,5519	1,1165	0,4943

Tabela 4.8: Índices de solvatação preferencial, ISP, obtidos através do modelo de Machado para o sistema binário A {água (1) + DEEA (2)}, a $T = 303,15$ K.

303,15 K	A_1	A_2	ISP	A_1'	A_2'	ISP'
BR30	- 1,6249	2,8208	- 0,5760	-	-	-
BR33	- 1,2337	2,7486	- 0,4489	-	-	-
4NA	- 0,1559	0,3588	- 0,4345	-	-	-
NN4NA	- 0,0003	1,1237	- 0,0003	0,5638	1,1237	0,5017

Analisando os dados obtidos, é possível retirar algumas conclusões genéricas quanto à solvatação preferencial nas misturas binárias do sistema A, a 293,15 K, 298,15 K e 303,15 K, utilizando o parâmetro introduzido por Machado e seus colaboradores. Verificou-se que as sondas betaína de Reichardt (30) e betaína de Reichardt (33) são preferencialmente solvatadas pelo componente menos polar (S2 e/ou parte menos polar da nova entidade formada S12). A 4-nitroanilina é preferencialmente solvatada por um solvente menos polar (S12) do que o solvente S1. A sonda *N,N*-dimetil-4-nitroanilina é preferencialmente solvatada pelo componente menos polar (S1) na gama de frações molar $0 < x_2 < 0,04$ e após $x_2 \cong 0,04$ é preferencialmente solvatada pelo componente mais polar (S2 e/ou parte mais polar da nova entidade formada S12).

4.1.7 Entalpias molares parciais de excesso

A figura seguinte (figura 4.13) mostra os resultados das entalpias molares parciais de excesso obtidos diretamente a partir do processo experimental usado nas gamas de composição $0 < x_2 < 0,1$ e $0,6 < x_2 < 1$, a 298,15 K

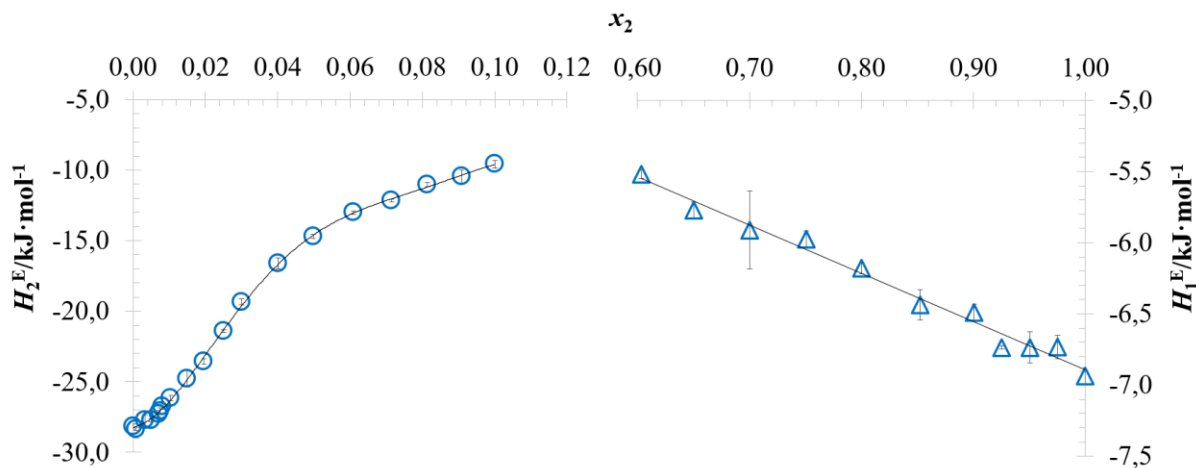


Figura 4.13: Entalpias molares parciais de excesso de DEEA, $H_2^E/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, na região rica em água (\circ); da água, $H_1^E/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, na região rica em DEEA (Δ), em função da composição para o sistema A {água (1) + DEEA (2)}, a $T = 298,15$ K. As linhas apresentadas correspondem a ajustes polinomiais de 5º grau ($0 < x_2 < 0,1$) e de 1º grau ($0,6 < x_2 < 1$).

Na figura 4.13 observa-se que na região rica em água, na gama de frações molar $0 < x_2 < 0,03$ a entalpia molar parcial de excesso cresce acentuadamente para valores menos negativos, verificando-se que a partir da fração molar $x_2 \cong 0,03$ e até $x_2 \cong 0,1$, o crescimento da entalpia molar parcial de excesso para valores menos negativos já não é tão acentuado. Partindo da água pura, a introdução de moléculas de DEEA em água induz, provavelmente, uma quebra nas ligações água-água para se formarem a ligações DEEA-água.

Na região rica em DEEA, na gama de frações molar $0,6 < x_2 < 1$, verifica-se um decréscimo linear da entalpia molar parcial de excesso para valores mais negativos com o aumento da fração molar do componente 2. Este comportamento pode dever-se ao facto de haver uma preferência, nesta zona, pelas ligações de hidrogénio entre a água e DEEA, em vez de ligações entre água-água.

Contudo, é possível concluir que o processo de dissolução de DEEA no solvente é exotérmico, indicando assim que a DEEA, que possui dois grupos hidrofílicos, pode estabelecer maioritariamente ligações de H com as moléculas de água.

O ajuste a uma equação polinomial de 5º grau na gama de frações molar $0 < x_2 < 0,1$ permitiu a obtenção do valor de entalpia molar parcial de excesso a diluição infinita da DEEA, $H_2^{E\infty} = -28,2 \pm 0,1$ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ($x_2 = 0$) e o ajuste a uma equação linear na gama de frações molar $0,6 < x_2 < 1$ permitiu a obtenção do valor de entalpia parcial de excesso a diluição infinita da água, $H_1^{E\infty} = -6,9 \pm 0,1$ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ($x_2 = 1$). Os melhores ajustes polinomiais foram escolhidos através de uma análise estatística baseada no desvio padrão do ajuste (σ), no teste de Fisher (F) e no coeficiente de determinação (R^2) e encontram-se tabelados no anexo A (tabela A19).

Aplicando a equação 1.21, foi possível obter-se a figura seguinte (figura 4.14). Os valores correspondentes a H_{22}^E e H_{11}^E para cada composição encontram-se tabelados no anexo A (tabela A20).

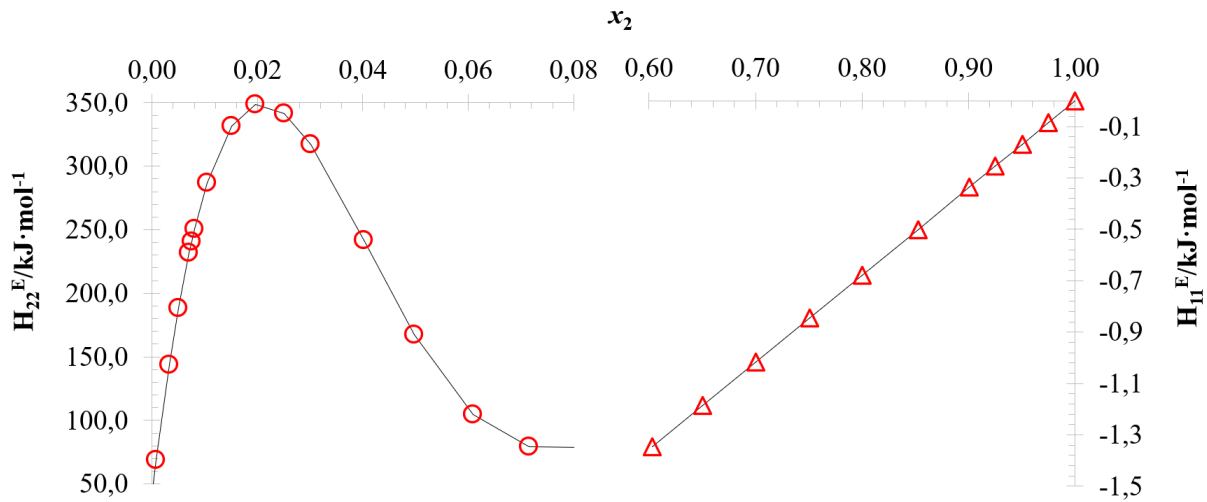


Figura 4.14: Variações de $H_{22}^E/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ e $H_{11}^E/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ em função da fração molar de DEEA para o sistema A {água (1) + DEEA (2)}, a $T = 298,15$ K. Região com interações DEEA-DEEA (\circ) e região com interações água-água (Δ).

Na figura 4.14 observa-se que na gama de frações molar $0 < x_2 < 0,02$ existe um aumento de H_{22}^E com a fração molar de DEEA, atingindo um valor máximo em $x_2 \cong 0,02$. Após este valor verifica-se um decréscimo de H_{22}^E com a fração molar de DEEA na gama de frações molar $0,02 < x_2 < 0,08$. Em toda esta região rica em água, as interações intermoleculares DEEA-DEEA são repulsivas em termos de entalpia uma vez que $H_{22}^E > 0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Na gama de frações molares $0,6 < x_2 < 1$ verifica-se uma correlação linear dos valores de H_{11}^E e a fração molar de DEEA e como $H_{11}^E < 0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ as interações intermoleculares água-água são atrativas.

4.2 Caracterização do Sistema B {água (1) + IPAE (2)}

A medição dos índices de refração foi efetuada para o sistema B {água (1) + IPAE (2)} a cinco temperaturas diferentes: 283,15 K, 288,15 K, 293,15 K, 298,15 K e 303,15 K. A figura 4.15 mostra a variação dos índices de refração obtidos experimentalmente para a alcanolamina IPAE em função das temperaturas em estudo e a figura 4.16 mostra a variação dos índices de refração obtidos experimentalmente em função da composição. A escolha dos melhores ajustes polinomiais (figuras 4.15 e 4.16), às cinco temperaturas, foi feita através de uma análise estatística baseada no desvio padrão do ajuste (σ), no teste de Fisher (F) e no coeficiente de determinação (R^2) e os coeficientes dos ajustes polinomiais encontram-se tabelados no anexo B (tabelas B1 e B2).

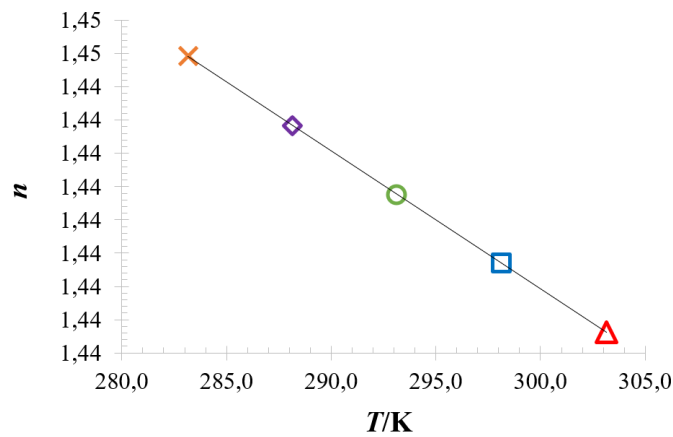


Figura 4.15: Índices de refração da alcanolamina IPAE, n , em função da temperatura, T/K . A linha no gráfico corresponde a um ajuste polinomial de 1º grau.

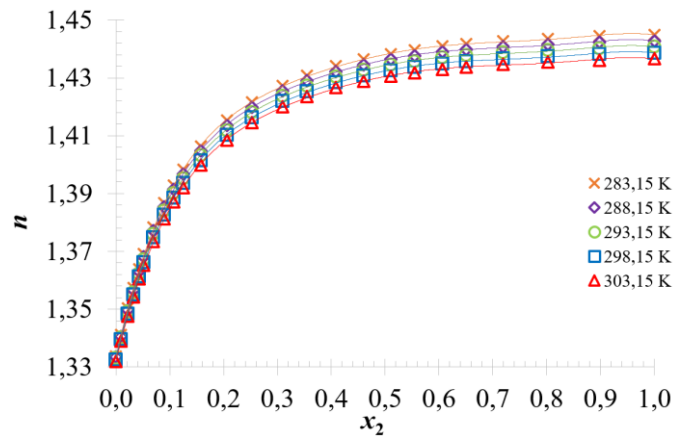


Figura 4.16: Índices de refração, n , em função da fração molar de IPAE para o sistema B {água (1) + IPAE (2)}, a $T = 283,15$ K (x), 288,15 K (◇), 293,15 K (○), 298,15 K (□) e 303,15 K (△). As linhas no gráfico correspondem a ajustes polinomiais de 6º grau.

Nas figuras 4.15 e 4.16, verifica-se que o índice de refração diminui com o aumento da temperatura, quer para o composto puro, quer para as misturas com água, sendo que nestas últimas o efeito é mais evidenciado na região mais rica em IPAE. O aumento da temperatura traduz-se numa expansão isobárica do sistema, na quebra de ligações de hidrogénio existentes nas moléculas de IPAE (intramoleculares e intermoleculares) e na quebra de ligações de hidrogénio IPAE-água. Estes processos originam um afastamento intermolecular, pelo que as forças de dispersão de London diminuem e

consequentemente a sua capacidade de retardar a velocidade das ondas de luz também diminui, o que resulta num índice de refração mais baixo.

Na figura 4.16, é possível verificar que o índice de refração aumenta abruptamente até $x_2 \cong 0,20$ e após esta fração molar aumenta ligeiramente até $x_2 = 1$. O aumento da concentração da alcanolamina IPAE, traduz-se numa aproximação das cadeias hidrofóbicas e consequentemente num aumento de forças de dispersão de London em solução que, por sua vez, retardam a velocidade das ondas de luz, o que resulta num aumento do índice de refração.

4.2.1. Índices de refração de excesso

A figura seguinte (figura 4.17) mostra a variação do índice de refração de excesso (calculado com base na equação 1.26) em função da fração volumétrica de IPAE (calculada com base na equação 1.16), sendo que as linhas apresentadas correspondem aos ajustes polinomiais de Redlich-Kister aos valores experimentais determinados através da equação 1.28. A escolha do ajuste polinomial que melhor se adequa à propriedade em causa foi feita, neste trabalho, através de uma análise estatística baseada no desvio padrão do ajuste (σ), no teste de Fisher (F) e no coeficiente de determinação (R^2). Os valores dos índices de refração de excesso para cada composição, os valores de fração volumétrica e os coeficientes dos ajustes de Redlich-Kister encontram-se tabelados no anexo B (tabelas B3-B5).

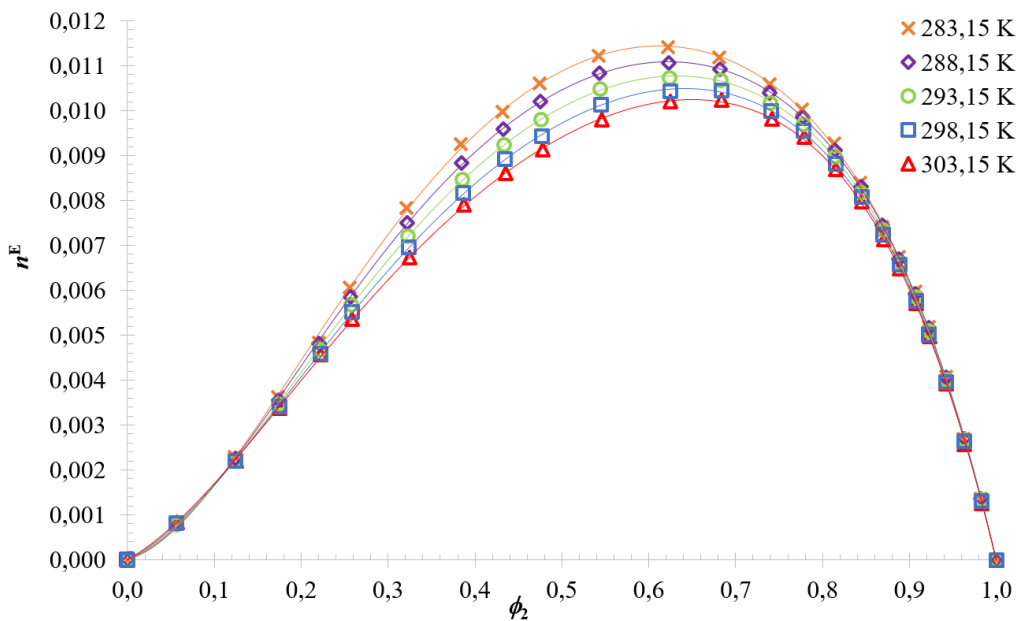


Figura 4.17: Índices de refração de excesso, n^E , em função da fração volumétrica, ϕ_2 , para o sistema B {água (1) + IPAE (2)}, a $T = 283,15 \text{ K}$ (x), $288,15 \text{ K}$ (◇), $293,15 \text{ K}$ (○), $298,15 \text{ K}$ (□) e $303,15 \text{ K}$ (△). As linhas no gráfico correspondem aos ajustes polinomiais de Redlich-Kister de 3º grau.

Observando a figura 4.17, é possível verificar a existência de três regiões com comportamento distinto. Até à fração volumétrica $\phi_2 \cong 0,125$ ($x_2 \cong 0,022$) os valores de índice de refração de excesso variam muito pouco com a temperatura e na gama de frações volumétricas $0,125 < \phi_2 < 0,855$ ($0,022 < x_2 < 0,459$) os valores de índice de refração de excesso variam significativamente com a temperatura. Esta variação tem a particularidade de exibir os valores mais elevados para as temperaturas mais baixas.

Em $\phi_2 \cong 0,6$ ($x_2 \cong 0,2$) verifica-se a existência de um máximo e após a fração volumétrica $\phi_2 \cong 0,855$ ($x_2 \cong 0,459$) os índices de refração de excesso voltam a variar pouco com a temperatura.

Para se aprofundar o conhecimento de fenômenos estruturais, recorreu-se à análise da correlação entre o índice de refração de excesso e volume molar de excesso (V_m^E). Os volumes molares de excesso foram obtidos recorrendo à literatura⁵⁹, tendo sido calculados a partir dos coeficientes de Redlich-Kister aí tabelados. Assim, utilizando a equação seguinte (equação 4.2) foi possível obter os valores V_m^E para as mesmas composições às quais foram determinados os índices de refração de excesso no presente trabalho.

$$V_m^E = x_1 x_2 \sum_{k=0}^{k=n} A_k (1 - 2x_2)^k \quad (4.2)$$

A figura 4.18 mostra a correlação obtida, às cinco temperaturas experimentais. Os valores correspondentes aos volumes molares de excesso para cada composição encontram-se tabelados no anexo B (tabela B6).

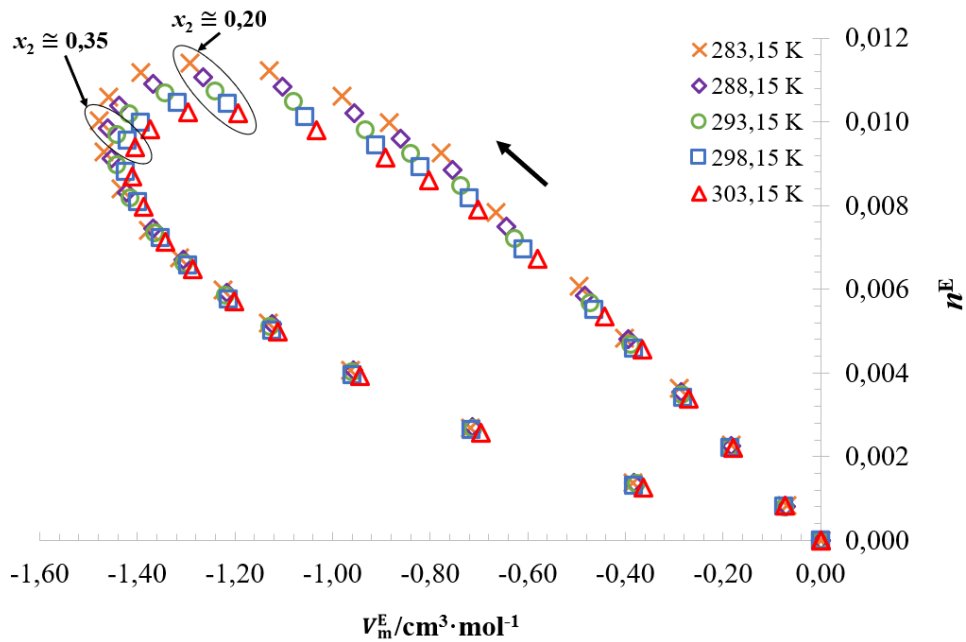


Figura 4.18: Índices de refração de excesso, n^E , em função do volume molar de excesso, $V_m^E/\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$, para o sistema B {água (1) + IPAE (2)}, a $T = 283,15 \text{ K}$ (x), $288,15 \text{ K}$ (\diamond), $293,15 \text{ K}$ (\circ), $298,15 \text{ K}$ (\square) e $303,15 \text{ K}$ (\triangle).

Analisando a figura 4.18, constata-se que, ao relacionar-se os índices de refração de excesso com o volume molar de excesso, se observa uma curva em forma de “pera” no 2º quadrante (valores de n^E positivos e valores de V_m^E negativos) do sistema de coordenadas cartesianas. Esta observação encontra-se em concordância com trabalhos experimentais anteriores que estudam sistemas binários aquosos com compostos anfífilos.

Nesta figura (figura 4.18) verifica-se que os valores de n^E são sempre positivos, o que indica, possivelmente, que as interações existentes entre os dois componentes originam uma aproximação das cadeias hidrofóbicas. Por sua vez, os valores de V_m^E são sempre negativos, sugerindo um melhor empacotamento molecular nas misturas do que nos componentes puros

Uma observação mais detalhada, revela a existência de três regiões com comportamentos distintos. Na primeira região, na gama de frações molares $0 < x_2 < 0,2$, o n^E aumenta até atingir um valor máximo em $x_2 \cong 0,2$ ($\phi_2 \cong 0,6$), enquanto o V_m^E se vai tornando cada vez mais negativo. Nesta região poderá ocorrer a agregação das moléculas de IPAE em pequenos aglomerados pseudo-micelares que se formam com um aumento de quantidade de IPAE, e em que a parte hidrofílica da alcanolamina (grupos O-H e N-H) estabelece ligações de hidrogénio com as moléculas de água envolventes (figura 4.19). Estas ligações de hidrogénio aumentam proporcionalmente a região no espaço onde as forças de dispersão de London são mais fortes, devido à aproximação das cadeias hidrofóbicas, e, portanto, haverá retardação das ondas de luz, o que justifica que nesta região os valores de n^E sejam mais elevados comparativamente às outras duas regiões.

Na segunda região, na gama de frações molares $0,2 < x_2 < 0,35$, verifica-se um decréscimo simultâneo de n^E , cujos valores se vão tornando menos positivos, e de V_m^E cujos valores decrescem para valores mais negativos, sendo que V_m^E atinge um valor mínimo a $x_2 \cong 0,35$. Pressupõe-se que nesta região existirá uma reorganização dos padrões de agregação, pelo que, possivelmente, com o aumento da concentração de IPAE as pseudo-micelas começarão a inverter-se.

Na última das regiões identificadas graficamente, na gama de frações molares $0,35 < x_2 < 1$, observa-se que, naturalmente, à medida que a composição vai tendendo para o IPAE puro, n^E decresce para valores menos positivos e os valores de V_m^E vão-se tornando cada vez menos negativos. Nesta região, mais rica em IPAE, a estrutura será a de pseudo-micelas invertidas, estrutura na qual a região do espaço onde as forças de dispersão de London são mais fortes, será maior quando comparada com o IPAE puro, mas menos do que na região rica em água em que as pseudo-micelas são não invertidas.

A figura seguinte (figura 4.19) mostra dois tipos diferentes de agregação de um componente anfifílico em água.

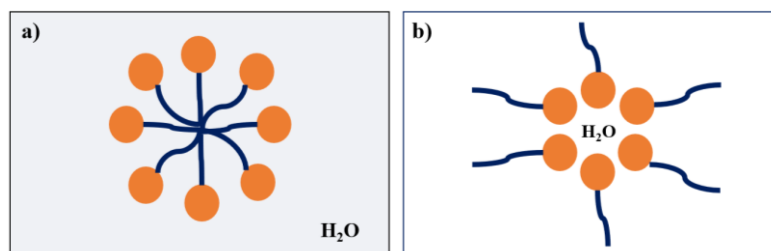


Figura 4.19: Representação esquemática de: a) uma micela e b) uma micela invertida.

4.2.2 Comparação dos sistemas binários aquosos de DEEA, EEA e IPAE

Os índices de refração de excesso do sistema binário {água (1) + 2-(etil-2-amino)etanol (2)} foram anteriormente estudados no Projeto de Licenciatura em Química intitulado “*Caracterização dos sistemas binários {água (1) + IPAE (2)} e {água (1) + EEA (2)} através da determinação de parâmetros solvatocrômicos e determinação de índices de refração*”⁵⁸. Os índices de refração de excesso do sistema binário {água (1) + 2-(di-2-amino)etanol (2)} foram calculados no presente trabalho, recorrendo a valores de índices de refração tabelados⁶⁰. Para este mesmo sistema, os volumes molares de excesso foram calculados através dos coeficientes de Redlich-Kister tabelados⁶¹. A comparação entre os três sistemas binários aquosos distintos é bastante interessante e é realizada a 298,15 K. Na referência 58 estão tabelados os índices de refração, índices de refração de excesso, frações volumétricas e volumes molares de excesso para cada composição do sistema binário aquoso de EEA. No anexo B (tabelas **B8-B10**) deste trabalho encontram-se tabelados os índices de refração de excesso, frações volumétricas e volumes molares de excesso para cada composição do sistema aquoso de DEEA.

A figura seguinte (figura 4.20) mostra a variação dos índices de refração dos sistemas binários aquosos de DEEA, EEA e IPAE em função do componente 2, a 298,15 K. Os coeficientes correspondentes aos ajustes polinomiais estão tabelados no anexo B (tabela **B7**).

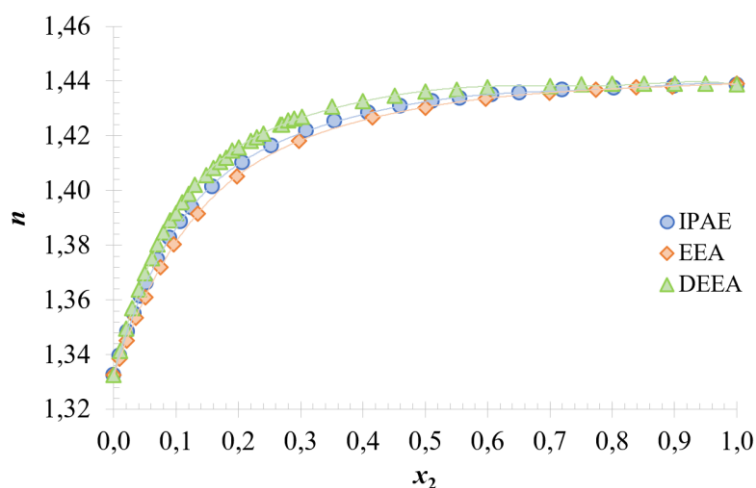


Figura 4.20: Índices de refração, n , em função da fração molar da alcanolamina para o sistema binário aquoso de DEEA (\blacktriangle), IPAE (\bullet) e EEA (\blacklozenge), a $T = 298,15$ K. As linhas apresentadas no gráfico correspondem a ajustes polinomiais de 6º grau.

Analisando a figura anterior (figura 4.20) verifica-se que a variação do índice de refração com a fração molar do componente 2 é muito semelhante para os três sistemas. O sistema binário aquoso de DEEA possui valores de índice de refração mais elevados do que os outros dois sistemas. Este fenómeno pode ser justificado com base na estrutura molecular desta alcanolamina, pois a DEEA possui um grupo hidrofóbico maior, comparativamente à IPAE e EEA, e por consequência as forças de dispersão de London são mais fortes, ou seja, haverá uma maior retardação das ondas de luz.

A figura 4.21 mostra a variação dos índices de refração de excesso dos sistemas binários aquosos de DEEA, EEA e IPAE em função da fração volumétrica do componente 2 a 298,15 K. A escolha dos ajustes polinomiais que melhor se adequam à propriedade em causa foi feita, neste trabalho, através de uma análise estatística baseada no desvio padrão do ajuste (σ), no teste de Fisher (F) e no coeficiente de determinação (R^2). Os coeficientes dos ajustes de Redlich-Kister encontram-se tabelados no anexo B (tabelas **B4**, **B11** e **B12**).

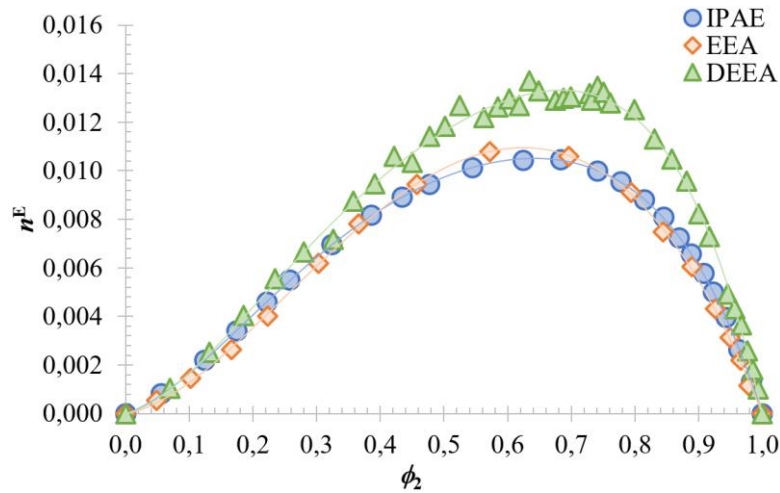


Figura 4.21: Índices de refração de excesso, n^E , em função da fração volumétrica da alcanolamina, ϕ_2 , para o sistema binário aquoso de DEEA (\blacktriangle), IPAE (\bullet) e EEA (\blacklozenge), a $T = 298,15$ K. As linhas no gráfico correspondem aos ajustes polinomiais de Redlich-Kister de 3º grau.

Observando a figura 4.21, é possível verificar que, em toda a gama de fração volumétrica, o sistema binário aquoso de DEEA possui os valores dos índices de refração de excesso mais elevados, sendo este efeito mais evidenciado entre as frações volumétricas $0,3 < \phi_2 < 0,9$. Os sistemas binários aquosos de IPAE e EEA apresentam valores de índices de refração de excesso muito semelhantes, embora entre $0 < \phi_2 < 0,3$ e $0,8 < \phi_2 < 1$ o sistema de EEA possua valores ligeiramente mais baixos do que o sistema de IPAE.

A figura 4.22 mostra a correlação obtida entre o índice de refração de excesso e o volume molar de excesso para os sistemas binários a 298,15 K.

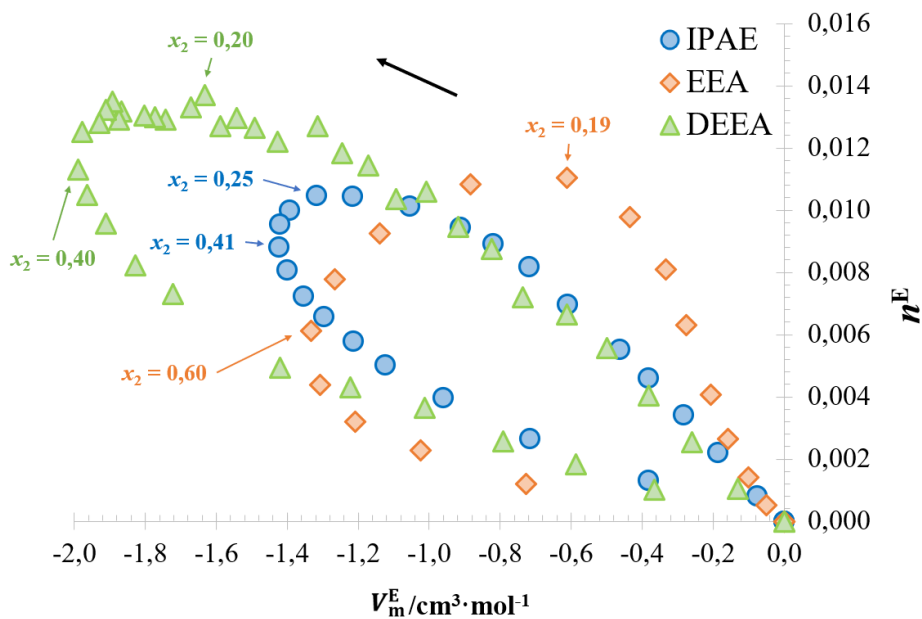


Figura 4.22: Índices de refração de excesso, n^E , em função do volume molar de excesso, $V_m^E/\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$, para o sistema binário aquoso de DEEA (\blacktriangle), IPAE (\bullet) e EEA (\blacklozenge), a $T = 298,15$ K.

Tal como acontece na figura 4.18, as três representações gráficas em forma de “pera” encontram-se no 2º quadrante do sistema de coordenadas cartesianas, o que reforça ser esta uma característica comum aos sistemas aquosos anfifílicos. Verifica-se ainda a existência de três regiões com comportamento distinto. Quanto às diferenças que se observam entre as curvas destes sistemas, estas poderão dar informações sobre em que medida a estrutura molecular das alcanolaminas em causa influencia os padrões de agregação existentes em solução, uma vez que a EEA é uma amina secundária linear, a IPAE uma amina secundária ramificada e a DEEA uma amina terciária ramificada.

Ora, observando a figura 4.22, o que se torna mais evidente é a forma da curva do sistema de EEA, a qual, na região mais rica em água (ramos superiores das curvas), apresenta valores mais elevados do que os dos outros dois sistemas. Por exemplo, no caso de EEA quando $V_m^E \cong -0,4 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ vem $n^E \cong 0,00978$ e já para o sistema de DEEA, temos $n^E \cong 0,0040$. Ou seja, no caso de EEA é notório que, com o aumento da composição do anfifílico na mistura aquosa, o aumento de n^E para valores mais positivos é bastante mais acentuado do que a diminuição de V_m^E para valores mais negativos. Este aumento mais acentuado de n^E não se verifica nos outros dois sistemas os quais apresentam um declive muito semelhante no primeiro troço da curva correspondente à zona rica em água. O que estas observações poderão sugerir, é que as moléculas de EEA, não sendo ramificadas, terão mais facilidade em agregar-se em pseudo-micelas, e em estabelecer as ligações de hidrogénio com as moléculas de água envolventes usando os seus dois grupos hidrofílicos (O-H e N-H). Assim, comparativamente com os outros 2 sistemas, isto trará como consequência um maior aumento proporcional da região no espaço onde as forças de dispersão de London são mais fortes, com a consequente retardação das ondas de luz e, logo, com o maior aumento dos valores de n^E .

Na segunda região verifica-se que os valores de n^E decrescem para valores menos positivos e os valores de V_m^E decrescem para valores mais negativos. Este efeito acontece entre $0,19 < x_2 < 0,60$ para o sistema de EEA, entre $0,25 < x_2 < 0,41$ para o sistema de IPAE e entre $0,20 < x_2 < 0,40$ para o sistema de DEEA. Verifica-se então que a reorganização nos padrões de agregação começa a ocorrer nos três sistemas praticamente à mesma fração molar e os n^E do sistema de EEA decrescem mais acentuadamente para valores menos positivos do que os outros dois sistemas.

Na última região do sistema de EEA, na gama de frações molares $0,60 < x_2 < 1$ observa-se que n^E diminui menos para valores menos positivos do que o V_m^E diminui para valores menos negativos, sendo que este sistema apresenta valores n^E mais baixos comparativamente aos outros sistemas, o que indica que as cadeias hidrofóbicas de EEA não estão tão próximas como as cadeias dos compostos anfifílicos ramificados. Nos sistemas de DEEA e IPAE, na gama de frações molares $0,40 < x_2 < 1$ e $0,41 < x_2 < 1$, respetivamente, os valores de n^E também diminuem menos para valores menos positivos do que o V_m^E diminui para valores menos negativos, sendo que esta relação é menos acentuada do que no sistema de EEA. Ainda assim, é necessário recordar que a IPAE e a DEEA são compostos anfifílicos ramificados e as suas cadeias hidrofóbicas têm um maior volume do que a EEA.

Capítulo V

Conclusão

No presente trabalho estudaram-se as propriedades físicas e químicas do sistema A {água (1) + DEEA (2)} e do sistema B {água (1) + IPAE (2)}. O sistema A foi caracterizado através de espectrofotometria de absorção, em toda a gama de frações molares, a 293,15 K, 298,15 K e 303,15 K e através de calorimetria, na gama de frações molares $0 < x_2 < 0,1$ e $0,6 < x_2 < 1$, a 298,15 K. O sistema B foi caracterizado através de refratometria, em toda a gama de frações molares, a 283,15 K, 288,15 K, 293,15 K, 298,15 K e 303,15 K.

Através da análise dos parâmetros de polaridade de Reichardt (E_T) e dos parâmetros de Reichardt de mistura normalizados (E_T^N) determinados para o sistema A, é possível concluir, tanto para a betaína de Reichardt (30) como para a betaína de Reichardt (33), que à medida que se adiciona DEEA (em pequenas quantidades) à água a polaridade do solvente vai diminuindo com o aumento da fração molar. Na região mais rica em água verifica-se um decréscimo bastante acentuado dos valores de energias molares com o aumento da concentração de DEEA e, a partir da fração molar $x_2 \cong 0,2$, esse decréscimo torna-se muito pouco acentuado até $x_2 = 1$. Em E_T (30) observa-se um ligeiro efeito de temperatura até $x_2 \cong 0,1$, constatando-se a inexistência desse efeito em E_T (33).

Analisando os parâmetros de Abraham-Kamlet-Taft (π^* , β e α) determinados também para o sistema A, a todas as temperaturas, é possível concluir que existem diferentes padrões de agregação ao longo de toda a composição de misturas e a possibilidade de formação de uma nova entidade molecular complexa. Quando se analisa o parâmetro π^* verifica-se que este de início aumenta ligeiramente, o que poderá ser indicativo de destruição de “gaiolas” de água, ficando estas mais livres no meio. Analisando o parâmetro β verifica-se que este aumenta quando se adiciona o componente 2 em pequenas quantidades. Este efeito poderá dever-se, provavelmente, à quebra de ligações intramoleculares N...H-O na alcanolamina DEEA, para dar lugar à entrada de uma molécula de água e posterior formação de uma ligação de hidrogénio. A existência de um ligeiro efeito sinérgico poderá ser explicada com base nas diferentes interações que ocorrem entre soluto-solvente-solvente. Quando se analisa o parâmetro α , verifica-se que existe um decréscimo abrupto de acidez quando se procede ao aumento da concentração do componente 2, o que poderá ser justificado, novamente, pela destruição das “gaiolas” de água.

Quando se comparam os parâmetros de Abraham-Kamlet-Taft e os parâmetros de Reichardt para os três sistemas binários aquosos de DEEA, IPAE e EEA, constata-se que estes possuem um comportamento semelhante. Contudo, a alcanolamina EEA possui um maior valor de dipolaridade/polarizabilidade e de basicidade e a alcanolamina IPAE detém um maior valor de acidez.

A análise dos parâmetros solvatocrómicos de mistura do sistema A em função da composição permitem verificar a ocorrência de solvatação preferencial, uma vez que se registaram sempre desvios (positivos ou negativos) à idealidade. O modelo de Elisabeth Bosch e o parâmetro ISP encontram-se em concordância com a afirmação anterior, pois enquadra a hipótese de ocorrência de solvatação preferencial.

No que concerne à aplicação do modelo geral de solvatação preferencial de Elisabeth Bosch e seus colaboradores no sistema A, é possível concluir que este descreve bem o comportamento experimental, verificando-se que a sonda betaína de Reichardt (30) é preferencialmente solvatada pela nova entidade formada (S12), a sonda betaína de Reichardt (33) é igualmente solvatada pela nova entidade formada e/ou pelo componente 2 ($S12 \approx S2$) e as sondas 4-nitroanilina e *N,N*-dimetil-4-nitroanilina são preferencialmente solvatadas pelo componente 2 (S2). Na determinação do parâmetro ISP verificou-se que as sondas betaína de Reichardt (30) e betaína de Reichardt (33) são preferencialmente solvatadas pelo componente menos polar (S2 e/ou parte menos polar da nova entidade formada S12). A sonda 4-nitroanilina é preferencialmente solvatada por um solvente menos polar (S12) do que o solvente S1. A sonda *N,N*-dimetil-4-nitroanilina é preferencialmente solvatada pelo componente

menos polar (S1) na gama de frações molar $0 < x_2 < 0,04$ e após $x_2 \cong 0,04$ é preferencialmente solvatada pelo componente mais polar (S2 e/ou parte mais polar da nova entidade formada S12).

Analisando as entalpias molares parciais de excesso, é possível concluir que a adição de soluto ao sistema solvente A é um processo exotérmico ($H_2^E < 0$) e, mais uma vez, verifica-se a existência de diferentes padrões de agregação e mudanças conformacionais moleculares. Através da análise das derivadas de entalpias molares de excesso verifica-se que, na região mais rica em água, as interações intermoleculares DEEA-DEEA são repulsivas e, na região mais rica em DEEA, as interações intermoleculares água-água são atrativas.

No sistema B conclui-se que existem três regiões com comportamento distinto. Na correlação entre n^E e ϕ_2 , na região mais rica em água, os índices de refração de excesso variam pouco com a temperatura, na região intermédia variam significativamente com a temperatura e na região mais rica em IPAE variam, novamente, pouco com a temperatura. A correlação entre n^E e V_m^E sugere na região mais rica em água existirá uma tendência das moléculas de IPAE se agregarem em pseudo-micelas, sendo que, a parte hidrofílica do IPAE estabelece ligações de hidrogénio com as moléculas de água envolventes. Na região intermédia parece existir uma reorganização dos padrões de agregação, correspondendo a um deslocamento do equilíbrio entre pseudo-micelas e pseudo-micelas invertidas no sentido de predominância das pseudo-micelas invertidas. Na região mais rica em IPAE existirão, então, agregados do tipo pseudo-micelar, o que se traduz na retenção de água no seu interior. A comparação dos índices de refração de excesso do sistema B com outros sistemas aquosos permitiu concluir sobre a maior facilidade das moléculas de EEA em formarem agregados do tipo pseudo-micelar na zona rica em água.

Referências

- (1) Bose, B. Global Warming: Energy, Environmental Pollution, and the Impact of Power Electronics. *IEEE Ind. Electron. Mag.* **2010**, *4* (1), 6–17. <https://doi.org/10.1109/MIE.2010.935860>.
- (2) Le Treut, H.; Cubasch, U.; Allen, M. Historical Overview of Climate Change Science. In *Climate Change 2007: The Physical Science Basis*; 2007; Vol. 16, pp 94–127.
- (3) Reay, D.; Sabine, C.; Smith, P.; Hymus, G. *Climate Change 2007: Synthesis Report*; IPCC, Ed.; 2007. <https://doi.org/10.1038/446727a>.
- (4) Vijayavenkataraman, S.; Iniyar, S.; Goic, R. A Review of Climate Change, Mitigation and Adaptation. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2012**, *16* (1), 878–897. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2011.09.009>.
- (5) Letcher, T. M. Why Do We Have Global Warming? In *Managing Global Warming: An Interface of Technology and Human Issues*; Elsevier Inc., 2018; pp 3–15. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814104-5.00001-6>.
- (6) Environmental Protection Agency. CO₂ Capture, Transport, and Storage https://www.epa.gov/sites/default/files/2015-08/documents/chapter_6_carbon_capture_transport_and_storage.pdf. (Acedido em 12 de maio de 2021).
- (7) B., M.; Davidson, O.; Coninck, H. C.; Loos, M.; Meyer, L. A. *IPCC Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage*; 2005. <https://doi.org/10.1002/9783527818488.ch15>.
- (8) Holloway, S.; Karimjee, A.; Akai, M.; Pipatti, R.; Rypdal, K. Chapter 5: Carbon Dioxide Transport, Injection and Geological Storage. In *2006 IPCC Guidelines for National Greenhouse Gas Inventories*; 2006; p 32.
- (9) Hafez, A.; Fateen, S.-E. K. CO₂ Transport and Storage Technologies. In *Carbon Dioxide Capture*; Sánchez, J., Ed.; 2016; pp 47–75.
- (10) Sang Sefidi, V.; Luis, P. Advanced Amino Acid-Based Technologies for CO₂ Capture: A Review. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2019**, *58* (44), 20181–20194. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b01793>.
- (11) Figueroa, J. D.; Fout, T.; Plasynski, S.; McIlvried, H.; Srivastava, R. D. Advances in CO₂ Capture Technology-The U.S. Department of Energy’s Carbon Sequestration Program. *Int. J. Greenh. Gas Control* **2008**, *2* (1), 9–20. [https://doi.org/10.1016/S1750-5836\(07\)00094-1](https://doi.org/10.1016/S1750-5836(07)00094-1).
- (12) Avlund, A. S.; Kontogeorgis, G. M.; Michelsen, M. L. Modeling Systems Containing Alkanolamines with the CPA Equation of State. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2008**, *47* (19), 7441–7446. <https://doi.org/10.1021/ie800040g>.
- (13) Mofarahi, M.; Khojasteh, Y.; Khaledi, H.; Farahnak, A. Design of CO₂ Absorption Plant for Recovery of CO₂ from Flue Gases of Gas Turbine. *Energy* **2008**, *33* (8), 1311–1319. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2008.02.013>.
- (14) Muchan, P.; Saiwan, C.; Narku-Tetteh, J.; Idem, R.; Supap, T.; Tontiwachwuthikul, P. Screening Tests of Aqueous Alkanolamine Solutions Based on Primary, Secondary, and Tertiary Structure for Blended Aqueous Amine Solution Selection in Post Combustion CO₂ Capture. *Chem. Eng. Sci.* **2017**, *170*, 574–582. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2017.02.031>.
- (15) Padurean, A.; Cormos, C. C.; Cormos, A. M.; Agachi, P. S. Multicriterial Analysis of Post-Combustion Carbon Dioxide Capture Using Alkanolamines. *Int. J. Greenh. Gas Control* **2011**, *5* (4), 676–685. <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2011.02.001>.
- (16) Vega, F.; Cano, M.; Camino, S.; Fernández, L. M. G.; Portillo, E.; Navarrete, B. Solvents for Carbon Dioxide Capture. In *Carbon Dioxide Chemistry, Capture and Oil Recovery*; 2018.

- <https://doi.org/10.5772/intechopen.71443>.
- (17) Global CCS Institute. Fact Sheet: Transporting CO2 <https://www.globalccsinstitute.com/archive/hub/publications/191083/fact-sheet-transporting-co2.pdf>. (Acedido em 14 de maio de 2021).
 - (18) Stocker, T. F.; Qin, D.; Plattner, G.-K.; Tignor, M.; Allen, S. K.; Boschung, J.; Nauels, A.; Xia, Y.; Bex, V.; Midgley, P. M. *Climate Change 2013: The Physical Science Basis*; IPCC, 2013.
 - (19) Uma Maheswari, A.; Palanivelu, K. Carbon Dioxide Capture and Utilization by Alkanolamines in Deep Eutectic Solvent Medium. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2015**, *54* (45), 11383–11392. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.5b01818>.
 - (20) Dolf, G.; Podkanski, J. *Energy Technoloy Analysis: Prospects for CO2 Capture and Storage*; IEA Publications, 2004.
 - (21) Kim, S.; Scholes, C. A.; Heath, D. E.; Kentish, S. E. Gas-Liquid Membrane Contactors for Carbon Dioxide Separation: A Review. *Chem. Eng. J.* **2021**, *411*, 128468. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.128468>.
 - (22) Jung, J.; Jeong, Y. S.; Lim, Y.; Lee, C. S.; Han, C. Advanced CO2 Capture Process Using MEA Scrubbing: Configuration of a Split Flow and Phase Separation Heat Exchanger. *Energy Procedia* **2013**, *37*, 1778–1784. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2013.06.054>.
 - (23) Chowdhury, F. A.; Yamada, H.; Higashii, T.; Goto, K.; Onoda, M. CO2 Capture by Tertiary Amine Absorbents: A Performance Comparison Study. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2013**, *52* (24), 8323–8331. <https://doi.org/10.1021/ie400825u>.
 - (24) Vaidya, P. D.; Kenig, E. Y. CO2-Alkanolamine Reaction Kinetics: A Review of Recent Studies. *Chem. Eng. Technol.* **2007**, *30* (11), 1467–1474. <https://doi.org/10.1002/ceat.200700268>.
 - (25) Vaidya, P. D.; Kenig, E. Y. *CO2 Capture by Novel Amine Blends*; Woodhead Publishing Limited, 2009. <https://doi.org/10.1016/b978-0-444-53292-3.50031-6>.
 - (26) Idrissi, A.; Jedlovszky, P. Thermodynamics of Mixing Primary Alkanolamines with Water. *J. Phys. Chem. B* **2018**, *122* (23), 6251–6259. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b01052>.
 - (27) Häckl, K.; Kunz, W. Some Aspects of Green Solvents. *Comptes Rendus Chim.* **2018**, *21* (6), 572–580. <https://doi.org/10.1016/j.crci.2018.03.010>.
 - (28) Reichardt, C. Empiric Parametres of Polarity of Solvents. *Angew. Chem., internat. Ed.* **1965**, *4*, 29–40. <https://doi.org/10.1002/anie.196500291>.
 - (29) Reichardt, C. Empirical Parameters of Solvent Polarity as Linear Free-Energy Relationships. *Angew. Chemie Int. Ed. English* **1979**, *18*, 98–110. <https://doi.org/10.1002/anie.197900981>.
 - (30) Katritzky, A. R.; Fara, D. C.; Yang, H.; Tämm, K.; Tamm, T.; Karelson, M. Quantitative Measures of Solvent Polarity. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 175–198. <https://doi.org/10.1021/cr020750m>.
 - (31) Edwards, A. A.; Alexander, B. D. UV-Visible Absorption Spectroscopy, Organic Applications. In *Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry*; Elsevier Ltd., 2016; pp 511–519. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803224-4.00013-3>.
 - (32) Nigam, S.; Rutan, S. Principles and Applications of Solvatochromism. In *Applied Spectroscopy*; 2001; Vol. 55, pp 362–370.
 - (33) Reichardt, C. Pyridinium-N-Phenolate Betaine Dyes as Empirical Indicators of Solvent Polarity: Some New Findings. *Pure Appl. Chem.* **2008**, *80* (7), 1415–1432. <https://doi.org/10.1351/pac200880071415>.

- (34) Novaki, L. P.; El Seoud, O. A. Solvatochromism in Pure and Binary Solvent Mixtures: Effects of the Molecular Structure of the Zwitterionic Probe. *J. Phys. Org. Chem.* **2000**, *13*, 679–687. [https://doi.org/10.1002/1099-1395\(200011\)13:11<679::AID-POC299>3.0.CO;2-R](https://doi.org/10.1002/1099-1395(200011)13:11<679::AID-POC299>3.0.CO;2-R).
- (35) Reichardt, C. Polarity of Ionic Liquids Determined Empirically by Means of Solvatochromic Pyridinium N-Phenolate Betaine Dyes. *Green Chem.* **2005**, *7* (5), 339–351. <https://doi.org/10.1039/b500106b>.
- (36) Reichardt, C. Solvatochromism, Thermochromism, Piezochromism, Halochromism, and Chiro-Solvatochromism of Pyridinium N-Phenoxide Betaine Dyes. *Chem. Soc. Rev.* **1992**, 147. <https://doi.org/10.1039/CS9922100147>.
- (37) Abraham, M. H.; Taft, R. W. Linear Solvation Energy Relationships. 23. A Comprehensive Collection of the Solvatochromic Parameters, π^* , a and b and Some Methods for Simplifying the Generalized Solvatochromic Equation. *J. Org. Chem.* **1983**, *48* (17), 2877–2887. <https://doi.org/10.1021/jo00165a018>.
- (38) Lagalante, A. F.; Spadi, M.; Bruno, T. J. Kamlet-Taft Solvatochromic Parameters of Eight Alkanolamines. *J. Chem. Eng. Data* **2000**, *45* (2), 382–385. <https://doi.org/10.1021/je990212f>.
- (39) Ranjkesh, A.; Parast, M. H.; Strzeczysz, O.; Zakerhamidi, M. S.; Yoon, T. H. New Linear Solvation Energy Relationships for Empirical Solvent Scales Using the Kamlet-Abboud-Taft Parameter Sets in Nematic Liquid Crystals. *RSC Adv.* **2018**, *8* (40), 22835–22845. <https://doi.org/10.1039/c8ra03701a>.
- (40) Abboud, J. L. M.; Notario, R. Critical Compilation of Scales of Solvent Parameters. Part I. Pure, Non-Hydrogen Bond Donor Solvents. *Pure Appl. Chem.* **1999**, *71* (4), 645–718. <https://doi.org/10.1351/pac199971040645>.
- (41) Kamlet, M.; Taft, R. W. The Solvatochromic Comparison Method. I. The b -Scale of Solvent Hydrogen-Bond Acceptor (HBA) Basicities. *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98* (2), 377–383. <https://doi.org/10.1021/ja00418a009>.
- (42) Reichardt, C. *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*, 3rd ed.; Wiley-VCH, 1984.
- (43) Skwierczynski, R. D.; Connors, K. A. Solvent Effects on Chemical Processes. Part 7. Quantitative Description of the Composition Dependence of the Solvent Polarity Measure ET(30) in Binary Aqueous–Organic Solvent Mixtures. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1994**, *4*, 467,472. <https://doi.org/10.1039/P29940000467>.
- (44) Rosés, M.; Ràfols, C.; Ortega, J.; Bosch, E. Solute-Solvent and Solvent-Solvent Interactions in Binary Solvent Mixtures. Part 1. A Comparison of Several Preferential Solvation Models for Describing ET(30) Polarity of Dipolar Hydrogen Bond Acceptor-Cosolvent Mixtures. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1995**, *1*, 1607–1615. <https://doi.org/10.1039/p29950001607>.
- (45) Rosés, M.; Ràfols, C.; Ortega, J.; Bosch, E. Solute-Solvent and Solvent-Solvent Interactions in Binary Solvent Mixtures. Part 3. The ET(30) Polarity of Binary Mixtures of Hydroxylic Solvents. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1967**, 1497–1503. <https://doi.org/10.1039/P29960001497>.
- (46) Ràfols, C.; Rosés, M.; Bosch, E. Solute-Solvent and Solvent-Solvent Interactions in Binary Solvent Mixtures. Part 5. Preferential Solvation of Solvatochromic Indicators in Mixtures of 2-Methylpropan-2-ol with Hexane, Benzene, Propan-2-ol, Ethanol and Methanol. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1996**, *10*, 2177–2184. <https://doi.org/10.1039/P29960002177>.
- (47) Sandri, C.; de Melo, C. E. A.; Giusti, L. A.; Rezende, M. C.; Machado, V. G. Preferential Solvation Index as a Tool in the Analysis of the Behavior of Solvatochromic Probes in Binary Solvent Mixtures. *J. Mol. Liq.* **2021**, *328*, 115450. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.115450>.
- (48) Pastenes, C.; Machado, V. G.; Rezende, M. C. The Use of a Preferential–Solvation Index (PSI) for the Comparison of Halochromic Systems. *J. Mol. Liq.* **2021**, *334*, 115944.

- <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.115944>.
- (49) Moita C. J., M.-L.; Santos F. S., Â.; Silva F. C. C., J.; Lampreia M. S., I. Polarity of Some [NR1R2R3R4]+[Tf2N]- Ionic Liquids in Ethanol: Preferential Solvation versus Solvent-Solvent Interactions. *Chem. Eng. Data* **2012**, *57*, 2702–2709. <https://doi.org/10.1021/jc300563k>.
- (50) Gayathri, A.; Venugopal, T.; Venkatramanan, K. Redlich-Kister Coefficients on the Analysis of Physico-Chemical Characteristics of Functional Polymers. *Mater. Today Proc.* **2019**, *17*, 2083–2087. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.06.257>.
- (51) Moita, M. L. C. J.; Santos, Â. F. S.; Nobre, L. C. S.; Lampreia, I. M. S. Excess Partial Molar Enthalpies of 3-Ethoxypropan-1-Amine and 3-Butoxypropan-1-Amine in Water at 298.15 K. *J. Chem. Eng. Data* **2018**, *63* (2), 446–450. <https://doi.org/10.1021/acs.jced.7b00900>.
- (52) Moita, M. L. C. J.; Nobre, L. C. S.; Santos, Â. F. S.; Lampreia, I. M. S. Excess Partial Molar Enthalpies of 2-(Isopropylamino)Ethanol in the Water at T = 298.15 K. *J. Mol. Liq.* **2021**, *329*, 115600. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.115600>.
- (53) Koga, Y. Mixing Schemes in Aqueous Solutions of Nonelectrolytes: A Thermodynamic Approach. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100* (13), 5172–5181. <https://doi.org/10.1021/jp952372d>.
- (54) Koga, Y. Vapor Pressures of Aqueous 2-Butoxyethanol Solutions at 25°C: Transitions in Mixing Scheme. *J. Phys. Chem.* **1991**, *95* (10), 4119–4126. <https://doi.org/10.1021/j100163a041>.
- (55) Piekarski, H. Calorimetry - An Important Tool in Solution Chemistry. *Thermochim. Acta* **2004**, *420*, 13–18. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2003.09.035>.
- (56) Reis, J. C. R.; Lampreia, I. M. S.; Santos, Â. F. S.; Moita, M. L. C. J.; Douh ret, G. Refractive Index of Liquid Mixtures: Theory and Experiment. *ChemPhysChem* **2010**, *11* (17), 3722–3733. <https://doi.org/10.1002/cphc.201000566>.
- (57) Simões, J. A. M.; Castanho, M. A. R. B.; Lampreia, I. M. S.; Minas Da Piedade, M.; Nieto de Castro, C. A.; Pamplona, M. T.; Santos, F. J. V. *Guia Do Laboratório de Química e Bioquímica*, 2nd ed.; Lidel, 2008.
- (58) Fialho, A. B. G.; Santos, Â. F. S.; Moita, M. L. C. J. Caracteriza o Dos Sistemas Binários {  gua (1) + IPAE (2)} e {  gua (1) + EEA (2)} Através Da Determina o de Parâmetros Solvatocr micos e Determina o de índices de Refra o, Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa, 2019.
- (59) 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 CO₂ Capture. *J. Chem. Thermodyn.* **2015**, *81*, 167–176. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2014.10.004>.
- (60) Lampreia, I. M. S.; Mendonça, Â. F. S. S.; Dias, S. M. A.; Reis, J. C. R. New Tools for the Analysis of Refractive Index Measurements in Liquid Mixtures. Application to 2-Diethylaminoethanol + Water Mixtures from 283.15 to 303.15 K. *New J. Chem.* **2006**, *30* (4), 609–614. <https://doi.org/10.1039/b516167c>.
- (61) Barbas, M. J. A.; Dias, F. A.; Mendonca, A. F. S. S.; Lampreia, I. M. S. Volumetric Properties of Aqueous Binary Mixtures of 2-Diethylaminoethanol from 283.15 to 303.15 K. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2000**, *2* (21), 4858–4863. <https://doi.org/10.1039/b004348f>.

Anexos

Anexo A: Propriedades microscópicas

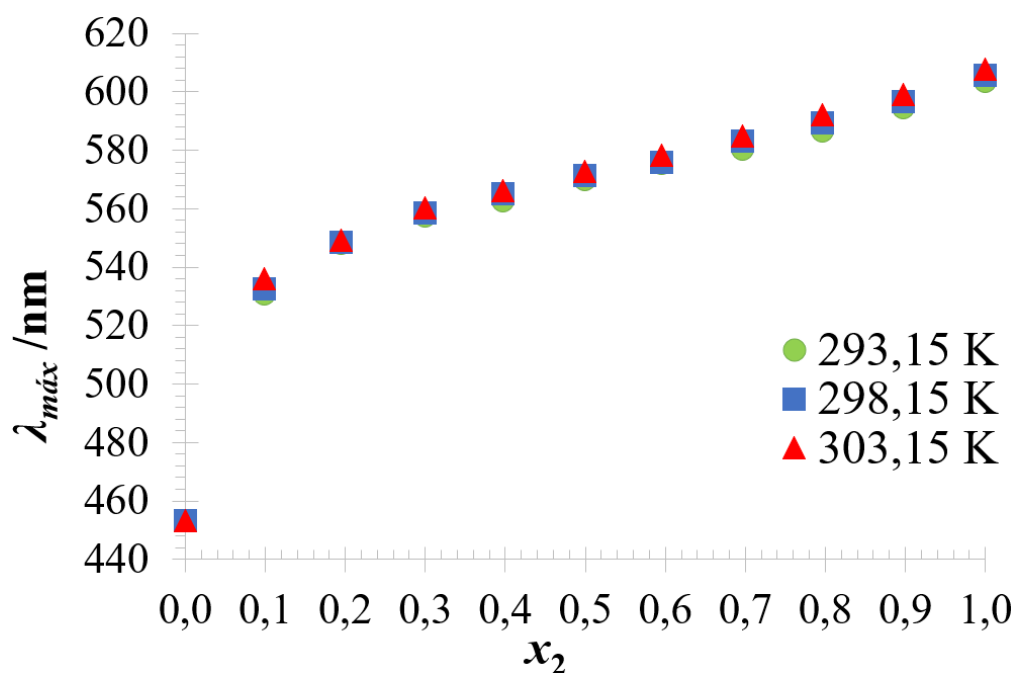


Figura A1: Comprimentos de onda máximos, $\lambda_{máx}/nm$, em função da fração molar de DEEA para a sonda molecular betaína de Reichardt (30), para o sistema A {água (1) + DEEA (2)}, a $T = 293,15\text{ K}$ (●), $298,15\text{ K}$ (■) e $303,15\text{ K}$ (▲).

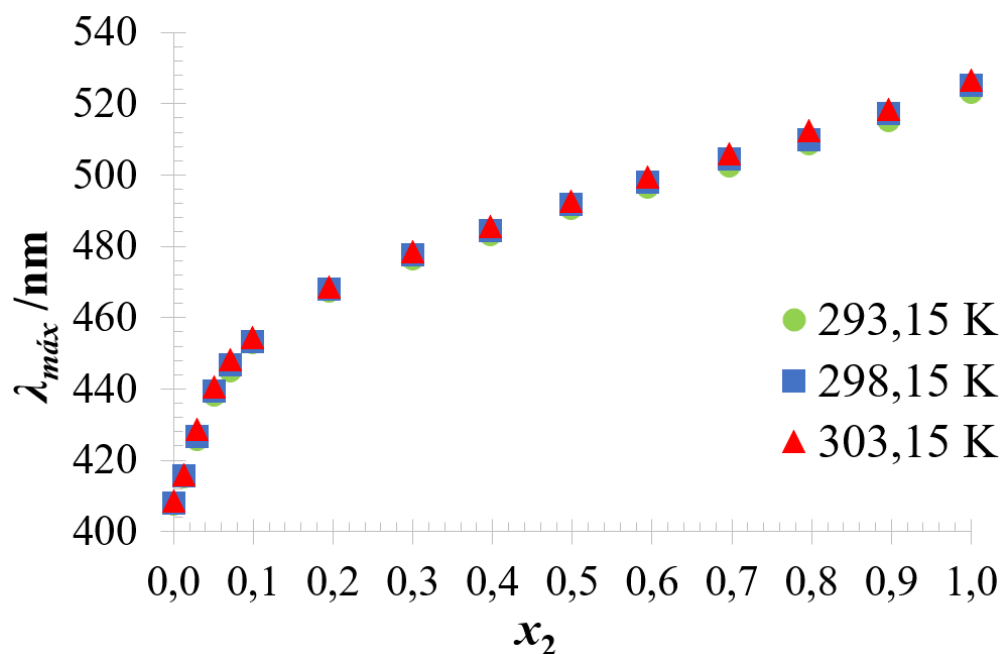


Figura A2: Comprimentos de onda máximos, $\lambda_{máx}/nm$, em função da fração molar de DEEA para a sonda molecular betaína de Reichardt (33), para o sistema A {água (1) + DEEA (2)}, a $T = 293,15\text{ K}$ (●), $298,15\text{ K}$ (■) e $303,15\text{ K}$ (▲).

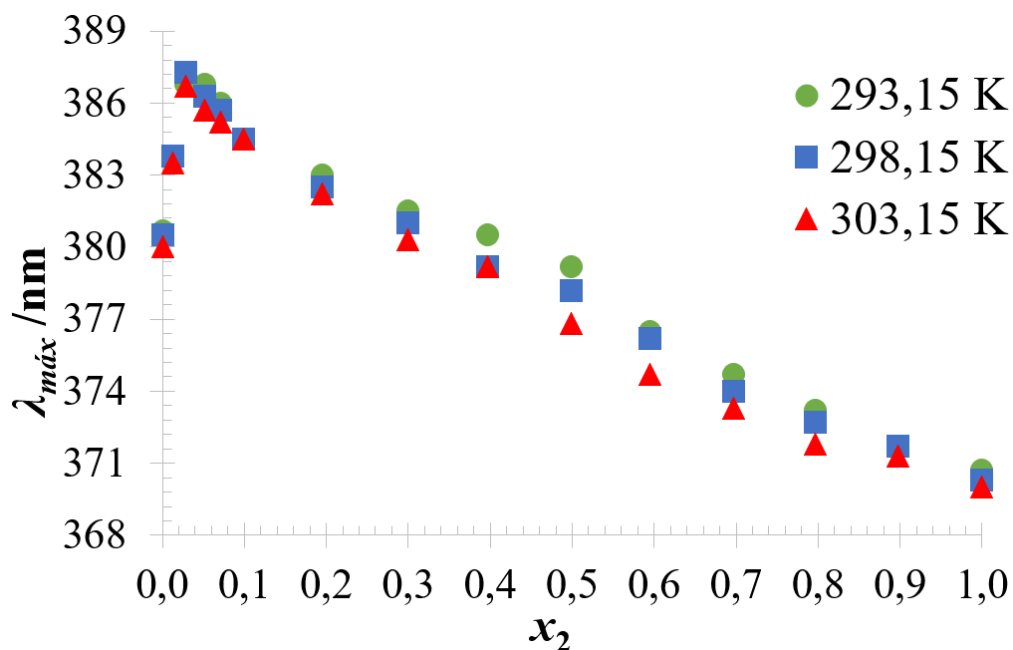


Figura A3: Comprimentos de onda máximos, $\lambda_{máx}/nm$, em função da fração molar de DEEA para a sonda molecular 4-nitroanilina, para o sistema A {água (1) + DEEA (2)}, a $T = 293,15\text{ K}$ (●), $298,15\text{ K}$ (■) e $303,15\text{ K}$ (▲).

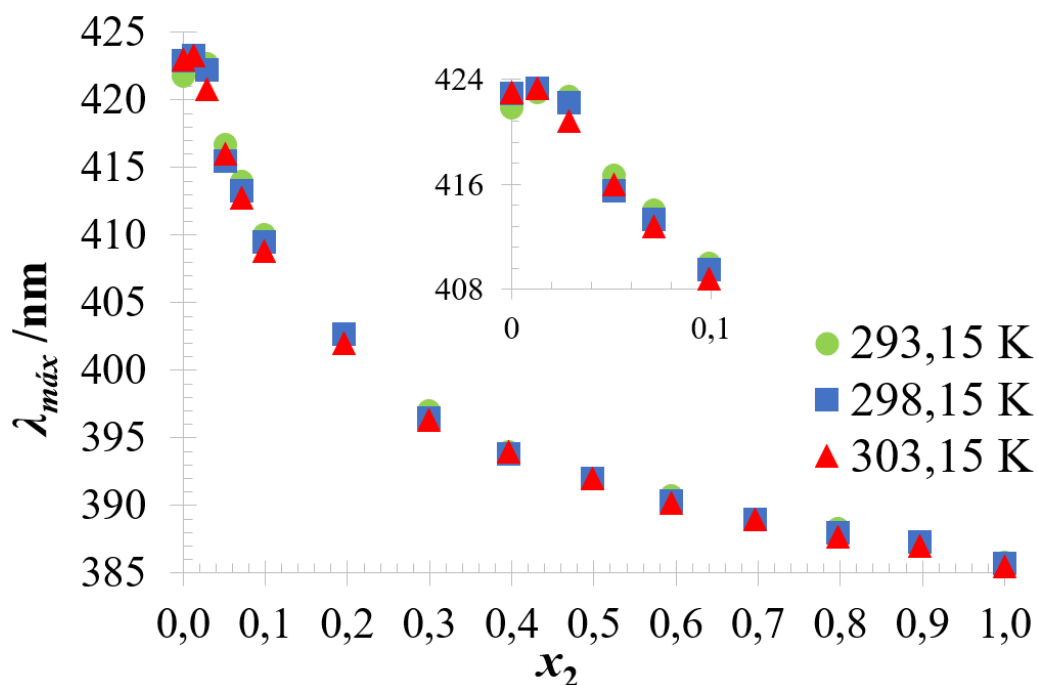


Figura A4: Comprimentos de onda máximos, $\lambda_{máx}/nm$, em função da fração molar de DEEA para a sonda molecular *N,N*-dimetil-4-nitroanilina, para o sistema A {água (1) + DEEA (2)}, a $T = 293,15\text{ K}$ (●), $298,15\text{ K}$ (■) e $303,15\text{ K}$ (▲).

Tabela A1: Valores de $E_T(30)/\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ para várias composições do sistema A {água (1) + DEEA (2)}, a $T = 293,15\text{ K}$, $298,15\text{ K}$ e $303,15\text{ K}$.

x_2	$E_T(30)/\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$		
	293,15 K	298,15 K	303,15 K
0,00000	63,10086	63,10086	63,10086
0,01307	60,84710	60,73008	60,71080
0,02896	58,27118	57,93531	57,51098
0,05152	55,90168	55,57890	55,34212
0,07148	54,83408	54,51378	54,22607
0,09908	53,86398	53,69202	53,34142
0,19519	52,14481	52,12580	52,04988
0,29967	51,28430	51,17415	51,02802
0,39661	50,80135	50,58563	50,49629
0,49879	50,15965	50,02800	49,91446
0,59471	49,68028	49,63715	49,44829
0,69668	49,26934	49,04117	48,87350
0,79666	48,73189	48,51688	48,29561
0,89694	48,09251	47,91520	47,73122
1,00000	47,36746	47,19544	47,04014

Tabela A2: Valores de $E_T^N(30)$ para várias composições do sistema A {água (1) + DEEA (2)}, a $T = 293,15\text{ K}$, $298,15\text{ K}$ e $303,15\text{ K}$.

x_2	$E_T^N(30)$		
	293,15 K	298,15 K	303,15 K
0,00000	1,00003	1,00003	1,00003
0,01307	0,93047	0,92685	0,92626
0,02896	0,85096	0,84060	0,82750
0,05152	0,77783	0,76787	0,76056
0,07148	0,74488	0,73499	0,72611
0,09908	0,71494	0,70963	0,69881
0,19519	0,66188	0,66129	0,65895
0,29967	0,63532	0,63192	0,62741
0,39661	0,62041	0,61375	0,61100
0,49879	0,60061	0,59654	0,59304
0,59471	0,58581	0,58448	0,57865
0,69668	0,57313	0,56609	0,56091
0,79666	0,55654	0,54990	0,54307
0,89694	0,53681	0,53133	0,52565
1,00000	0,51443	0,50912	0,50433

Tabela A3: Valores de ΔE_T^N (30) para várias composições do sistema A {água (1) + DEEA (2)}, a $T = 293,15$ K, $298,15$ K e $303,15$ K.

x_2	ΔE_T^N (30)		
	293,15 K	298,15 K	303,15 K
0,00000	0,00000	0,00000	0,00000
0,49879	-0,15721	-0,15862	-0,15974
0,69668	-0,08859	-0,09194	-0,09377
0,29967	-0,21919	-0,22100	-0,22407
0,89694	-0,02767	-0,02838	-0,02976
0,09908	-0,23697	-0,24176	-0,25210
0,59471	-0,12543	-0,12360	-0,12658
0,39661	-0,18702	-0,19157	-0,19243
0,79666	-0,05663	-0,05904	-0,06205
0,19519	-0,24337	-0,24292	-0,24432
0,07148	-0,22044	-0,22994	-0,23848
0,05152	-0,19718	-0,20687	-0,21393
0,02896	-0,13500	-0,14521	-0,15817
0,01307	-0,06321	-0,06675	-0,06729
1,00000	0,00000	0,00000	0,00000

Tabela A4: Valores de E_T (33)/kcal·mol⁻¹ para várias composições do sistema A {água (1) + DEEA (2)}, a $T = 293,15$ K, $298,15$ K e $303,15$ K.

x_2	E_T (33)/kcal·mol ⁻¹		
	293,15 K	298,15 K	303,15 K
0,00000	70,11035	70,09316	69,99021
0,01307	68,84421	68,81107	68,72837
0,02896	67,16232	66,98922	66,69233
0,05152	65,24646	65,05347	64,90579
0,07148	64,22058	64,00493	63,79072
0,09908	63,11479	63,08694	62,90649
0,19519	61,18339	61,09188	61,00064
0,29967	60,00210	59,85137	59,75131
0,39661	59,17012	59,03572	58,88980
0,49879	58,26574	58,13542	58,05279
0,59471	57,58510	57,41165	57,26217
0,69668	56,89751	56,67195	56,52629
0,79666	56,19300	56,08278	55,78732
0,89694	55,48418	55,28036	55,14176
1,00000	54,63596	54,42795	54,30389

Tabela A5: Valores de E_T^N (33) para várias composições do sistema A {água (1) + DEEA (2)}, a $T = 293,15$ K, $298,15$ K e $303,15$ K.

x_2	E_T^N (33)		
	293,15 K	298,15 K	303,15 K
0,00000	1,00000	1,00000	1,00000
0,01307	0,95930	0,95877	0,95928
0,02896	0,90524	0,90017	0,89358
0,05152	0,84366	0,83792	0,83593
0,07148	0,81068	0,80419	0,79995
0,09908	0,77514	0,77467	0,77142
0,19519	0,71306	0,71051	0,70992
0,29967	0,67508	0,67061	0,66961
0,39661	0,64834	0,64438	0,64181
0,49879	0,61927	0,61542	0,61480
0,59471	0,59739	0,59214	0,58929
0,69668	0,57529	0,56835	0,56554
0,79666	0,55265	0,54941	0,54170
0,89694	0,52986	0,52360	0,52087
1,00000	0,50260	0,49618	0,49383

Tabela A6: Valores de ΔE_T^N (33) para várias composições do sistema A {água (1) + DEEA (2)}, a $T = 293,15$ K, $298,15$ K e $303,15$ K.

x_2	ΔE_T^N (33)		
	293,15 K	298,15 K	303,15 K
0,00000	0,00000	0,00000	0,00000
0,49879	-0,13263	-0,13328	-0,13273
0,69668	-0,07818	-0,08065	-0,08182
0,29967	-0,17586	-0,17841	-0,17871
0,89694	-0,02400	-0,02451	-0,02513
0,09908	-0,17558	-0,17541	-0,17843
0,59471	-0,10680	-0,10823	-0,10969
0,39661	-0,15438	-0,15581	-0,15744
0,79666	-0,05110	-0,04923	-0,05506
0,19519	-0,18986	-0,19115	-0,19128
0,07148	-0,15376	-0,15979	-0,16387
0,05152	-0,13071	-0,13612	-0,13799
0,02896	-0,08036	-0,08524	-0,09176
0,01307	-0,03420	-0,03465	-0,03410
1,00000	0,00000	0,00000	0,00000

Tabela A7: Coeficientes dos ajustes polinomiais pertencentes às interpolações efetuadas em E_T (30) em função de E_T (33) e respectivos desvios padrão do ajuste, σ_A , para o sistema A {água (1) + DEEA (2)}, a $T = 293,15$ K, $298,15$ K e $303,15$ K.

	293,15 K	298,15 K	303,15 K
A0	-661,900	-702,329	-829,364
A1	34,957	36,983	43,332
A2	-0,582	-0,616	-0,721
A3	0,003	0,003	0,004
σ_A	0,068	0,056	0,058

Tabela A8: Coeficientes dos ajustes polinomiais de Redlich-Kister efetuados a ΔE_T^N (30) para várias composições e respectivos desvios padrão do ajuste, σ_A , para o sistema A {água (1) + DEEA (2)}, a $T = 293,15$ K, $298,15$ K e $303,15$ K.

	293,15 K	298,15 K	303,15 K
A0	-0,618	-0,621	-0,627
A1	0,688	0,750	0,752
A2	-0,826	-0,951	-1,017
A3	0,177	-0,302	-0,399
A4	1,124	1,703	1,967
A5	1,690	2,371	2,632
A6	-3,121	-3,834	-4,273
σ_A	0,004	0,005	0,006

Tabela A9: Coeficientes dos ajustes polinomiais de Redlich-Kister efetuados a ΔE_T^N (33) para várias composições e respectivos desvios padrão do ajuste, σ_A , para o sistema A {água (1) + DEEA (2)}, a $T = 293,15$ K, $298,15$ K e $303,15$ K.

	293,15 K	298,15 K	303,15 K
A0	-0,529	-0,536	-0,537
A1	0,496	0,509	0,5314
A2	-0,268	-0,226	-0,278
A3	0,365	0,276	-0,011
A4	-0,998	-1,088	-1,052
A5	0,820	0,999	1,429
σ_A	0,003	0,004	0,005

Tabela A10: Valores de π^* para várias composições do sistema A {água (1) + DEEA (2)}, a $T = 293,15$ K, $298,15$ K e $303,15$ K.

x_2	π^*		
	293,15 K	298,15 K	303,15 K
0,00000	1,27048	1,28800	1,28958
0,01307	1,28958	1,29434	1,29434
0,02896	1,28482	1,27686	1,25447
0,05152	1,18805	1,16836	1,17657
0,07148	1,14358	1,13196	1,12363
0,09908	1,07664	1,06817	1,05630
0,19519	0,95103	0,95103	0,93874
0,29967	0,84974	0,84072	0,83710
0,39661	0,79525	0,79159	0,79525
0,49879	0,75846	0,75846	0,75846
0,59471	0,73435	0,72690	0,72503
0,69668	0,70257	0,70257	0,70257
0,79666	0,68941	0,68375	0,67809
0,89694	0,66483	0,67052	0,66483
1,00000	0,64200	0,64009	0,63627

Tabela A11: Valores de $\Delta\pi^*$ para várias composições do sistema A {água (1) + DEEA (2)}, a $T = 293,15$ K, $298,15$ K e $303,15$ K.

x_2	$\Delta\pi^*$		
	293,15 K	298,15 K	303,15 K
0,00000	0,00000	0,00000	0,00000
0,01307	0,02732	0,01482	0,01330
0,02896	0,03254	0,00763	-0,01619
0,05152	-0,05005	-0,08626	-0,07935
0,07148	-0,08197	-0,10972	-0,11925
0,09908	-0,13157	-0,15563	-0,16856
0,19519	-0,19678	-0,21050	-0,22332
0,29967	-0,23240	-0,25313	-0,25671
0,39661	-0,22597	-0,23944	-0,23522
0,49879	-0,19853	-0,20636	-0,20525
0,59471	-0,16237	-0,17578	-0,17602
0,69668	-0,13006	-0,13404	-0,13186
0,79666	-0,08039	-0,08809	-0,09103
0,89694	-0,04194	-0,03634	-0,03877
1,00000	0,00000	0,00000	0,00000

Tabela A12: Valores de β para várias composições do sistema A {água (1) + DEEA (2)}, a $T = 293,15$ K, $298,15$ K e $303,15$ K.

x_2	β		
	293,15 K	298,15 K	303,15 K
0,00000	0,20064	0,17364	0,15911
0,01307	0,24862	0,24757	0,24018
0,02896	0,33278	0,35487	0,36845
0,05152	0,45428	0,46687	0,44196
0,07148	0,49068	0,49797	0,49623
0,09908	0,53811	0,54873	0,56364
0,19519	0,65889	0,64652	0,65451
0,29967	0,74886	0,74772	0,73475
0,39661	0,79230	0,76424	0,75964
0,49879	0,80583	0,78056	0,74495
0,59471	0,76756	0,76924	0,73301
0,69668	0,76121	0,74311	0,72493
0,79666	0,73886	0,73294	0,71651
0,89694	0,73053	0,72339	0,72002
1,00000	0,73289	0,72473	0,72159

Tabela A13: Valores de $\Delta\beta$ para várias composições do sistema A {água (1) + DEEA (2)}, a $T = 293,15$ K, $298,15$ K e $303,15$ K.

x_2	$\Delta\beta$		
	293,15 K	298,15 K	303,15 K
0,00000	0,00000	0,00000	0,00000
0,01307	0,04103	0,06673	0,07372
0,02896	0,11673	0,16527	0,19306
0,05152	0,22622	0,26484	0,25387
0,07148	0,25200	0,28494	0,29691
0,09908	0,28473	0,32049	0,34880
0,19519	0,35437	0,36532	0,38561
0,29967	0,38872	0,40894	0,40708
0,39661	0,38056	0,37203	0,37745
0,49879	0,33971	0,33204	0,30528
0,59471	0,25039	0,26787	0,23939
0,69668	0,18977	0,18554	0,17396
0,79666	0,11420	0,12027	0,10930
0,89694	0,05249	0,05546	0,05640
1,00000	0,00000	0,00000	0,00000

Tabela A14: Valores de α para várias composições do sistema A {água (1) + DEEA (2)}, a $T = 293,15$ K, $298,15$ K e $303,15$ K.

x_2	α		
	293,15 K	298,15 K	303,15 K
0,00000	1,02691	1,01206	1,01071
0,01307	0,87285	0,86603	0,85785
0,02896	0,74547	0,74809	0,75328
0,05152	0,68840	0,69974	0,67480
0,07148	0,63696	0,64078	0,62856
0,09908	0,60070	0,59688	0,58454
0,19519	0,59731	0,59609	0,60166
0,29967	0,62819	0,62880	0,62253
0,39661	0,64352	0,63284	0,62402
0,49879	0,63369	0,62528	0,61802
0,59471	0,62349	0,62706	0,61656
0,69668	0,62417	0,60958	0,59886
0,79666	0,60097	0,59202	0,58268
0,89694	0,58093	0,56477	0,55783
1,00000	0,55394	0,54456	0,53787

Tabela A15: Valores de $\Delta\alpha$ para várias composições do sistema A {água (1) + DEEA (2)}, a $T = 293,15$ K, $298,15$ K e $303,15$ K.

x_2	$\Delta\alpha$		
	293,15 K	298,15 K	303,15 K
0,00000	0,00000	0,00000	0,00000
0,01307	-0,14788	-0,13992	-0,14668
0,02896	-0,26775	-0,25042	-0,24374
0,05152	-0,31415	-0,28823	-0,31154
0,07148	-0,35614	-0,33786	-0,34835
0,09908	-0,37935	-0,36885	-0,37932
0,19519	-0,33729	-0,32471	-0,31676
0,29967	-0,25699	-0,24316	-0,24649
0,39661	-0,19580	-0,19381	-0,19916
0,49879	-0,15730	-0,15360	-0,15685
0,59471	-0,12214	-0,10697	-0,11294
0,69668	-0,07323	-0,07678	-0,08243
0,79666	-0,04914	-0,04760	-0,05134
0,89694	-0,02175	-0,02797	-0,02877
1,00000	0,00000	0,00000	0,00000

Tabela A16: Coeficientes dos ajustes polinomiais de Redlich-Kister efetuados a $\Delta\pi^*$ e respectivos desvios padrão do ajuste, σ_A , para o sistema A {água (1) + DEEA (2)}, a $T = 293,15$ K, $298,15$ K, $303,15$ K.

	$\Delta\pi^*$		
	293,15 K	298,15 K	303,15 K
A0	-0,82924	-0,86562	-0,85340
A1	0,54007	0,64796	0,62484
A2	1,06140	0,65713	0,48481
A3	0,78907	0,22675	0,52644
A4	-6,94329	-5,28101	-5,06796
A5	-1,09805	0,03082	-0,24056
A6	8,08721	6,17164	5,89922
σ_A	0,020	0,020	0,015

Tabela A17: Coeficientes dos ajustes polinomiais de Redlich-Kister efetuados a $\Delta\beta$ e respectivos desvios padrão do ajuste, σ_A , para o sistema A {água (1) + DEEA (2)}, a $T = 293,15$ K, $298,15$ K, $303,15$ K.

	$\Delta\beta$		
	293,15 K	298,15 K	303,15 K
A0	1,330	1,338	1,225
A1	-1,348	-1,396	-1,499
A2	-0,147	-0,203	1,200
A3	1,147	1,676	1,154
A4	1,606	2,220	-2,440
A5	-2,599	-3,969	-3,010
A6	-	-	4,622
σ_A	0,014	0,013	0,011

Tabela A18: Coeficientes dos ajustes polinomiais de Redlich-Kister efetuados a $\Delta\alpha$ e respectivos desvios padrão do ajuste, σ_A , para o sistema A {água (1) + DEEA (2)}, a $T = 293,15$ K, $298,15$ K, $303,15$ K.

	$\Delta\alpha$		
	293,15 K	298,15 K	303,15 K
A0	-0,648	-0,618	-0,613
A1	1,081	1,051	0,708
A2	-0,057	-0,128	-0,874
A3	-1,233	-1,115	2,861
A4	-3,922	-3,705	-0,519
A5	5,749	5,197	-6,409
A6	-	-	-3,087
A7	-	-	9,393
σ_A	0,021	0,019	0,011

Tabela A19: Coeficientes dos ajustes polinomiais efetuados às entalpias molares parciais de excesso e respectivos desvios padrão do ajuste, σ_A , para o sistema A {água (1) + DEEA (2)}, a $T = 298,15$ K.

	$\partial H_2^E / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\partial H_1^E / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
A0	-28,21	-3,50
A1	41,04	-3,39
A2	17752,48	-
A3	-423755,46	-
A4	3848063,81	-
A5	-12407628,96	-
σ_A	0,18	0,06

Tabela A20: Valores de entalpias molares parciais de excesso derivados, $H_{22}^E / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ e $H_{11}^E / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, para várias composições do sistema A {água (1) + DEEA (2)}, a $T = 298,15$ K.

x_2	$\partial H_{22}^E / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	x_2	$\partial H_{11}^E / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
0,00000	178,98	0,60332	-1,35
0,00080	192,00	0,65017	-1,19
0,00161	204,50	0,70010	-1,02
0,00327	228,28	0,75085	-0,85
0,00503	250,70	0,80027	-0,68
0,00705	272,98	0,85244	-0,50
0,00752	277,72	0,90076	-0,34
0,00806	282,90	0,92523	-0,25
0,01044	302,94	0,95043	-0,17
0,01505	329,47	0,97503	-0,08
0,01964	341,48	1,00000	0,00
0,02508	339,63		
0,03006	325,21		
0,04020	268,43		
0,04979	196,12		
0,06094	112,73		
0,07154	57,52		
0,08137	47,97		
0,09087	94,74		
0,10012	209,29		

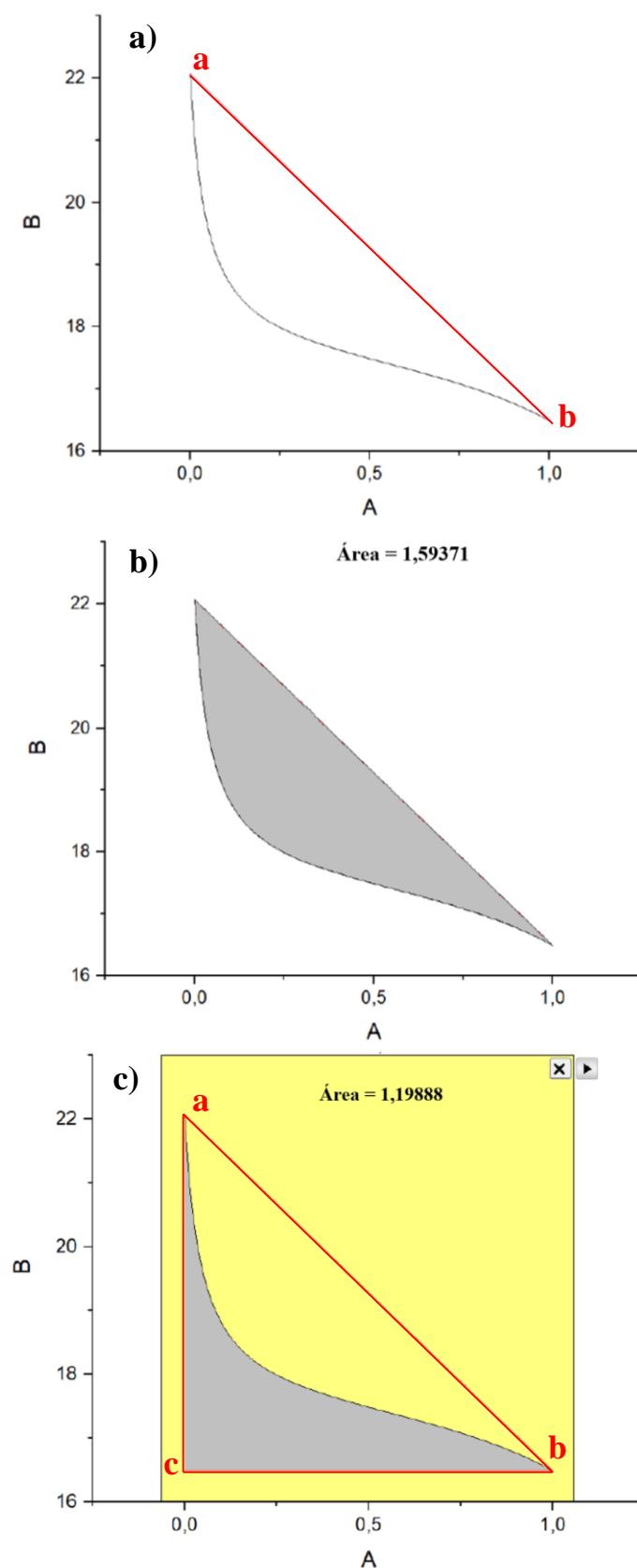


Figura A5: Método utilizado no cálculo das áreas, A_1 e A_2 , para a determinação do índice de solvatação preferencial, ISP, na sonda molecular betaína de Reichardt (30), a $T = 298,15$ K: **a)** criação de uma linha entre os pontos a e b (comportamento ideal), **b)** determinação da área a cinzento ($A_1 = 1,59371$); **c)** determinação da área do triângulo abc ($A_2 = 1,59371 + 1,19888 = 2,79259$).

Anexo B: Propriedades macroscópicas

Tabela B1: Coeficientes do ajuste polinomial efetuado aos valores dos índices de refração, n , a diferentes temperaturas (283,15 K, 288,15 K, 293,15 K, 298,15 K e 303,15 K) e respetivo desvio padrão do ajuste, σ_A , para o sistema B {água (1) + IPAE (2)}.

	n
A0	1,5624
A1	-0,0004
σ_A	0,0004

Tabela B2: Coeficientes dos ajustes polinomiais efetuados aos valores dos índices de refração, n , e respetivos desvios padrão do ajuste, σ_A , para o sistema B {água (1) + IPAE (2)}, a $T=283,15$ K, 288,15 K, 293,15 K, 298,15 K e 303,15 K

	283,15 K	288,15 K	293,15 K	298,15 K	303,15 K
A0	1,3338	1,3335	1,3332	1,3327	1,3322
A1	0,8321	0,8156	0,7996	0,7848	0,7711
A2	-3,3741	-3,3041	-3,2307	-3,1660	-3,1041
A3	8,0904	7,9410	7,7641	7,6167	7,4656
A4	-11,0116	-10,8451	-10,6180	-10,4399	-10,2376
A5	7,7819	7,6900	7,5421	7,4335	7,2928
A6	-2,2078	-2,1881	-2,1497	-2,1233	-2,0836
σ_A	0,0003	0,0003	0,0003	0,0003	0,0003

Tabela B3: Valores de índices de refração de excesso, n^E , para várias composições do sistema B {água (1) + IPAE (2)}, a $T = 283,15$ K, $288,15$ K, $293,15$ K, $298,15$ K e $303,15$ K.

x_2	n^E				
	283,15 K	288,15 K	293,15 K	298,15 K	303,15 K
0,00000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000
0,00930	0,000827	0,000806	0,000789	0,000812	0,000835
0,02179	0,002285	0,002249	0,002210	0,002199	0,002200
0,03206	0,003628	0,003546	0,003466	0,003417	0,003373
0,04273	0,004827	0,004808	0,004669	0,004591	0,004563
0,05160	0,006067	0,005857	0,005669	0,005509	0,005356
0,06966	0,007828	0,007503	0,007202	0,006954	0,006726
0,08971	0,009256	0,008840	0,008465	0,008165	0,007897
0,10728	0,009979	0,009594	0,009228	0,008922	0,008610
0,12501	0,010609	0,010195	0,009790	0,009429	0,009138
0,15779	0,011218	0,010833	0,010479	0,010122	0,009804
0,20648	0,011406	0,011068	0,010725	0,010434	0,010195
0,25247	0,011186	0,010912	0,010669	0,010449	0,010233
0,30898	0,010593	0,010397	0,010173	0,009982	0,009814
0,35461	0,010030	0,009850	0,009684	0,009554	0,009402
0,40833	0,009274	0,009118	0,008970	0,008812	0,008695
0,45987	0,008394	0,008299	0,008167	0,008076	0,007974
0,51105	0,007405	0,007450	0,007347	0,007234	0,007134
0,55542	0,006746	0,006697	0,006606	0,006562	0,006483
0,60658	0,005975	0,005913	0,005849	0,005766	0,005701
0,65097	0,005181	0,005169	0,005104	0,005009	0,004977
0,71931	0,004072	0,004066	0,004010	0,003957	0,003926
0,80269	0,002691	0,002700	0,002671	0,002634	0,002575
0,89876	0,001367	0,001366	0,001349	0,001304	0,001253
1,00000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000

Tabela B4: Coeficientes dos ajustes polinomiais de Redlich-Kister efetuados aos índices de refração de excesso, n^E , e respectivos desvios padrão do ajuste, σ_A , para o sistema B {água (1) + IPAE (2)}, a $T = 283,15$ K, $288,15$ K, $293,15$ K, $298,15$ K, $303,15$ K.

	n^E				
	283,15 K	288,15 K	293,15 K	298,15 K	303,15 K
A0	0,04352	0,04183	0,04027	0,03889	0,03765
A1	0,01982	0,02006	0,02046	0,02075	0,02096
A2	0,00031	0,00286	0,00465	0,00646	0,00816
A3	0,01862	0,01811	0,01694	0,01555	0,01428
σ_A	0,00007	0,00004	0,00003	0,00003	0,00004

Tabela B5: Valores de fração volumétrica, ϕ_2 , para várias composições do sistema B {água (1) + IPAE (2)}, a $T = 283,15$ K, 288,15 K, 293,15 K, 298,15 K e 303,15 K.

x_2	ϕ_2				
	283,15 K	288,15 K	293,15 K	298,15 K	303,15 K
0,00000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000
0,00930	0,056025	0,056229	0,056421	0,056595	0,056759
0,02179	0,123469	0,123886	0,124279	0,124634	0,124969
0,03206	0,173201	0,173753	0,174273	0,174743	0,175185
0,04273	0,220157	0,220818	0,221441	0,222004	0,222533
0,05160	0,256003	0,256737	0,257427	0,258052	0,258638
0,06966	0,321331	0,322171	0,322962	0,323675	0,324346
0,08971	0,383943	0,384853	0,385710	0,386483	0,387210
0,10728	0,431795	0,432739	0,433627	0,434429	0,435181
0,12501	0,474658	0,475617	0,476520	0,477333	0,478097
0,15779	0,542295	0,543250	0,544147	0,544956	0,545715
0,20648	0,622002	0,622907	0,623756	0,624521	0,625239
0,25247	0,681096	0,681932	0,682716	0,683422	0,684084
0,30898	0,738742	0,739484	0,740181	0,740808	0,741395
0,35461	0,776521	0,777188	0,777814	0,778377	0,778904
0,40833	0,813582	0,814165	0,814712	0,815204	0,815664
0,45987	0,843362	0,843870	0,844346	0,844774	0,845175
0,51105	0,868588	0,869027	0,869438	0,869808	0,870154
0,55542	0,887646	0,888029	0,888389	0,888712	0,889014
0,60658	0,906977	0,907301	0,907605	0,907878	0,908134
0,65097	0,921840	0,922117	0,922376	0,922609	0,922828
0,71931	0,941878	0,942089	0,942286	0,942463	0,942629
0,80269	0,962584	0,962722	0,962852	0,962968	0,963077
0,89876	0,982498	0,982564	0,982626	0,982682	0,982734
1,00000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000

Tabela B6: Valores de volume molar de excesso, $V_m^E/\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$, para várias composições do sistema B {água (1) + IPAE (2)}, a $T = 283,15 \text{ K}$, $288,15 \text{ K}$, $293,15 \text{ K}$, $298,15 \text{ K}$ e $303,15 \text{ K}$.

x_2	$V_m^E/\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$				
	283,15 K	288,15 K	293,15 K	298,15 K	303,15 K
0,00000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000
0,00930	-0,069292	-0,070837	-0,072433	-0,074169	-0,072190
0,02179	-0,183710	-0,183892	-0,184384	-0,185282	-0,178858
0,03206	-0,289044	-0,285940	-0,283522	-0,281743	-0,270623
0,04273	-0,402350	-0,394520	-0,387922	-0,382168	-0,365655
0,05160	-0,495065	-0,482788	-0,472321	-0,462803	-0,441721
0,06966	-0,664481	-0,643387	-0,625628	-0,608735	-0,579180
0,08971	-0,776877	-0,754237	-0,736435	-0,718594	-0,702163
0,10728	-0,884566	-0,859913	-0,839815	-0,820038	-0,801765
0,12501	-0,981094	-0,955000	-0,932973	-0,911644	-0,891904
0,15779	-1,130405	-1,102958	-1,078365	-1,055090	-1,033582
0,20648	-1,292481	-1,265373	-1,239203	-1,214815	-1,192592
0,25247	-1,392137	-1,367004	-1,341492	-1,317494	-1,296199
0,30898	-1,459089	-1,437460	-1,415027	-1,392784	-1,373998
0,35461	-1,478035	-1,459467	-1,440812	-1,420637	-1,404405
0,40833	-1,468771	-1,453571	-1,440163	-1,422845	-1,409598
0,45987	-1,433782	-1,421312	-1,413084	-1,398724	-1,387799
0,51105	-1,377738	-1,367401	-1,363841	-1,352493	-1,342948
0,55542	-1,313789	-1,304869	-1,304568	-1,295828	-1,286540
0,60658	-1,223411	-1,215747	-1,217946	-1,212160	-1,202013
0,65097	-1,130884	-1,124111	-1,127222	-1,123912	-1,112096
0,71931	-0,962958	-0,957488	-0,959702	-0,959930	-0,944395
0,80269	-0,716953	-0,713375	-0,711681	-0,715335	-0,695387
0,89876	-0,383999	-0,382959	-0,377044	-0,382027	-0,362868
1,00000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000

Tabela B7: Coeficientes dos ajustes polinomiais efetuados aos índices de refração, n , e respectivos desvios padrão do ajuste, σ_A , para os sistemas binários aquosos de IPAE, DEEA e EEA, a $T = 288,15 \text{ K}$.

	298,15 K		
	IPAE	DEEA	EEA
A0	1,3327	1,3333	1,3323
A1	0,7848	0,8863	0,6722
A2	-3,1660	-3,7967	-2,2387
A3	7,6167	9,4482	4,4680
A4	-10,4399	-13,2650	-5,1881
A5	7,4335	9,6260	3,2010
A6	-2,1233	-2,7933	-0,8079
σ_A	0,0003	0,0005	0,0002

Tabela B8: Valores de índices de refração de excesso, n^E , para várias composições do sistema A {água (1) + DEEA (2)}, a $T = 283,15$ K, $288,15$ K, $293,15$ K, $298,15$ K e $303,15$ K.

x_2	$n^{E a}$				
	283,15 K	288,15 K	293,15 K	298,15 K	303,15 K
0,00000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000
0,01005	0,001454	0,000830	0,001218	0,001030	0,001009
0,02016	0,003010	0,002446	0,002715	0,002531	0,002682
0,03000	--	0,004798	0,004140	0,004046	0,004062
0,04005	0,005853	0,006263	0,005774	0,005566	0,005543
0,05005	0,006873	0,006905	0,006879	0,006650	0,006683
0,06152	-	0,007992	-	0,007186	0,007279
0,07026	0,008904	0,009651	0,008840	0,008751	0,008586
0,08016	0,009723	0,010363	0,009903	0,009475	0,009554
0,09008	0,010045	0,011172	0,010559	0,010587	0,010208
0,10003	0,010531	0,010939	0,010971	0,010352	0,010312
0,11005	0,010741	0,011725	0,011299	0,011430	0,010327
0,12003	0,010982	0,012337	0,011750	0,011827	0,010958
0,13008	0,011300	0,012123	0,012072	0,012694	0,011057
0,14007	0,011510	0,013295	0,012379	-	0,011335
0,14830	0,011861	0,012694	0,012405	0,012200	0,011717
0,16025	0,011749	0,013048	0,012797	0,012635	0,011785
0,17038	0,011965	0,013317	0,012996	0,012969	0,011844
0,18007	-	0,013181	0,012786	0,012690	0,012589
0,19047	0,012278	-	-	0,013695	-
0,20024	0,012181	-	0,013130	0,013294	0,012538
0,21042	0,012109	0,013343	0,013024	-	0,012082
0,22000	0,012108	0,013580	0,012983	0,012901	0,012185
0,23006	0,012013	0,013323	0,013047	0,012990	0,012493
0,24008	0,012194	0,013240	0,013285	0,013052	-
0,25302	0,011887	-	0,013248	-	0,012587
0,26736	0,011722	0,013059	0,013055	0,013182	0,012147
0,27008	0,011619	0,013064	0,012966	0,012898	0,012067
0,28008	0,011638	-	0,012932	0,013484	0,011968
0,29002	0,011512	0,012815	0,012850	0,013221	0,011920
0,30219	-	0,012853	0,012707	0,012801	0,012416
0,34998	0,010782	0,011535	0,012057	0,012527	0,011600
0,39992	-	-	0,011261	0,011298	0,010822
0,45066	0,009117	0,009858	0,010088	0,010482	0,009650
0,50007	0,008336	-	0,009221	0,009563	0,009066
0,55038	-	0,008044	0,008053	0,008237	0,007772
0,60012	0,006410	0,007240	0,007081	0,007301	0,007164
0,65141	-	-	0,005884	-	-
0,70005	0,004333	0,005153	0,005247	0,004927	0,004836
0,75077	0,003031	0,003690	0,004107	0,004313	0,003741
0,80013	0,002397	-	0,003327	0,003655	0,003200
0,85076	0,001051	0,002074	0,002229	0,002578	0,001940
0,90009	0,000528	0,001279	0,001450	0,001818	0,001093
0,95009	-0,000324	0,000453	0,000739	0,001024	0,000512
1,00000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000

^aValores determinados através dos índices de refração tabelados na referência 60.

Tabela B9: Valores de fração volumétrica, ϕ_2 , para várias composições do sistema A {água (1) + DEEA (2)}, a $T = 283,15$ K, 288,15 K, 293,15 K, 298,15 K e 303,15 K.

x_2	ϕ_2				
	283,15 K	288,15 K	293,15 K	298,15 K	303,15 K
0,00000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000
0,01005	0,068766	0,069107	0,069385	0,069650	0,069891
0,02016	0,130175	0,130777	0,131270	0,131738	0,132162
0,03000	-	0,184446	0,185097	0,185716	0,186277
0,04005	0,232816	0,233766	0,234542	0,235278	0,235946
0,05005	0,277056	0,278121	0,278991	0,279815	0,280563
0,06152	-	0,324030	-	0,325877	0,326692
0,07026	0,354704	0,355920	0,356913	0,357853	0,358705
0,08016	0,387959	0,389221	0,390250	0,391225	0,392108
0,09008	0,418634	0,419927	0,420981	0,421980	0,422884
0,10003	0,447045	0,448359	0,449429	0,450442	0,451360
0,11005	0,473536	0,474860	0,475939	0,476961	0,477886
0,12003	0,498032	0,499360	0,500442	0,501465	0,502392
0,13008	0,520994	0,522319	0,523398	0,524420	0,525344
0,14007	0,542291	0,543608	0,544681	-	0,546616
0,14830	0,558796	0,560105	0,561171	0,562179	0,563091
0,16025	0,581250	0,582542	0,583594	0,584589	0,585489
0,17038	0,599009	0,600284	0,601322	0,602303	0,603191
0,18007	-	0,616262	0,617285	0,618252	0,619126
0,19047	0,631188	-	-	0,634379	-
0,20024	0,645538	-	0,647739	0,648673	0,649518
0,21042	0,659683	0,660874	0,661843	-	0,663587
0,22000	0,672301	0,673470	0,674420	0,675319	0,676131
0,23006	0,684883	0,686028	0,686959	0,687839	0,688634
0,24008	0,696785	0,697906	0,698817	0,699678	-
0,25302	0,711300	-	0,713275	-	0,714868
0,26736	0,726357	0,727411	0,728268	0,729078	0,729810
0,27008	0,729100	0,730147	0,730999	0,731803	0,732530
0,28008	0,738891	-	0,740746	0,741531	0,742241
0,29002	0,748191	0,749191	0,750002	0,750770	0,751463
0,30219	-	0,760003	0,760791	0,761536	0,762208
0,34998	0,796595	0,797454	0,798152	0,798811	0,799406
0,39992	-	-	0,830351	0,830927	0,831447
0,45066	0,856470	0,857121	0,857650	0,858149	0,858600
0,50007	0,879166	-	0,880186	0,880617	0,881006
0,55038	-	0,899510	0,899900	0,900269	0,900601
0,60012	0,916080	0,916487	0,916818	0,917130	0,917411
0,65141	-	-	0,932084	-	-
0,70005	0,944371	0,944649	0,944875	0,945088	0,945280
0,75077	0,956353	0,956574	0,956754	0,956923	0,957075
0,80013	0,966798	-	0,967106	0,967236	0,967353
0,85076	0,976451	0,976573	0,976672	0,976765	0,976849
0,90009	0,984969	0,985048	0,985111	0,985171	0,985225
0,95009	0,992830	0,992867	0,992898	0,992927	0,992953
1,00000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000

Tabela B10: Valores de volume molar de excesso, $V_m^E/\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$, para várias composições do sistema A {água (1) + DEEA (2)}, a $T = 283,15\text{ K}, 288,15\text{ K}, 293,15\text{ K}, 298,15\text{ K}$ e $303,15\text{ K}$.

x_2	$V_m^E/\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$				
	283,15 K	288,15 K	293,15 K	298,15 K	303,15 K
0,00000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000
0,01005	-0,001803	-0,000583	-0,001951	-0,002775	-0,003265
0,02016	-0,004819	-0,002273	-0,004639	-0,006297	-0,007174
0,03000	-	-0,004803	-0,007824	-0,010263	-0,011444
0,04005	-0,013518	-0,008125	-0,011532	-0,014709	-0,016151
0,05005	-0,018938	-0,012021	-0,015569	-0,019396	-0,021071
0,06152	-	-0,017041	-	-0,024938	-0,026873
0,07026	-0,031273	-0,021153	-0,024395	-0,029190	-0,031329
0,08016	-0,037736	-0,026011	-0,028877	-0,033951	-0,036340
0,09008	-0,044344	-0,030999	-0,033380	-0,038591	-0,041260
0,10003	-0,051007	-0,036040	-0,037850	-0,043050	-0,046035
0,11005	-0,057669	-0,041079	-0,042250	-0,047287	-0,050632
0,12003	-0,064181	-0,045994	-0,046489	-0,051211	-0,054958
0,13008	-0,070547	-0,050782	-0,050574	-0,054830	-0,059026
0,14007	-0,076629	-0,055332	-0,054422	-	-0,062757
0,14830	-0,081420	-0,058895	-0,057415	-0,060460	-0,065582
0,16025	-0,087977	-0,063731	-0,061452	-0,063466	-0,069267
0,17038	-0,093128	-0,067488	-0,064573	-0,065582	-0,071996
0,18007	-	-0,070768	-0,067289	-0,067236	-0,074263
0,19047	-0,102132	-	-	-0,068619	-
0,20024	-0,105899	-	-0,072084	-0,069560	-0,077921
0,21042	-0,109386	-0,078943	-0,074065	-	-0,079239
0,22000	-0,112257	-0,080851	-0,075665	-0,070474	-0,080171
0,23006	-0,114844	-0,082514	-0,077078	-0,070476	-0,080844
0,24008	-0,116993	-0,083829	-0,078224	-0,070201	-
0,25302	-0,119150	-	-0,079338	-	-0,081312
0,26736	-0,120759	-0,085790	-0,080123	-0,068286	-0,080944
0,27008	-0,120975	-0,085864	-0,080223	-0,068018	-0,080824
0,28008	-0,121537	-	-0,080462	-0,066941	-0,080260
0,29002	-0,121748	-0,085801	-0,080516	-0,065750	-0,079528
0,30219	-	-0,085286	-0,080357	-0,064174	-0,078436
0,34998	-0,116926	-0,080596	-0,077918	-0,057739	-0,072927
0,39992	-	-	-0,073710	-0,052894	-0,067219
0,45066	-0,096415	-0,065033	-0,069186	-0,052016	-0,063785
0,50007	-0,085886	-	-0,065094	-0,055357	-0,063827
0,55038	-	-0,052290	-0,060767	-0,061389	-0,067011
0,60012	-0,068657	-0,046731	-0,054959	-0,066740	-0,071657
0,65141	-	-	-0,045368	-	-
0,70005	-0,051188	-0,028811	-0,031098	-0,058727	-0,074406
0,75077	-0,037943	-0,012581	-0,009914	-0,037817	-0,066372
0,80013	-0,020890	-	0,015823	-0,005865	-0,050139
0,85076	-0,000525	0,031534	0,042984	0,033237	-0,026188
0,90009	0,017289	0,048507	0,061050	0,064579	-0,001215
0,95009	0,023262	0,045719	0,055016	0,066047	0,014191
1,00000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000

Tabela B11: Coeficientes dos ajustes polinomiais de Redlich-Kister efetuados aos índices de refração de excesso, n^E , e respectivos desvios padrão do ajuste, σ_A , para o sistema A {água (1) + DEEA (2)}, a $T = 283,15$ K, $288,15$ K, $293,15$ K, $298,15$ K, $303,15$ K.

	n^E				
	283,15 K	288,15 K	293,15 K	298,15 K	303,15 K
A0	0,0445	0,0488	0,0470	0,0464	0,0438
A1	0,0279	0,0289	0,0302	0,0328	0,0276
A2	0,0118	0,0084	0,0136	0,0147	0,0159
A3	-	0,0204	0,0202	0,0215	0,0228
σ_A	0,0003	0,0003	0,0001	0,0003	0,0003

Tabela B12: Coeficientes dos ajustes polinomiais de Redlich-Kister efetuados aos índices de refração de excesso, n^E , e respectivo desvio padrão do ajuste, σ_A , para o sistema binário aquoso de EEA, a $T = 298,15$ K.

	n^E
	298,15 K
A0	0,0404
A1	0,0260
A2	-0,0043
A3	0,0048
σ_A	0,0001

Anexo C: Fichas de Segurança

Neste trabalho experimental foram manuseados diferentes tipos de compostos entre os quais alcanolaminas e sondas moleculares, colocando sempre em prática todas as regras de segurança habituais. Neste anexo encontram-se as *Material Safety Data Sheet (MSDS)* dos compostos utilizados.

C1. Ficha de segurança da alcanolamina 2-(dietil-2-amino)etanol

SAFETY DATA SHEET		Version 6.3
according to Regulation (EC) No. 1907/2006		Revision Date 06.11.2019
		Print Date 12.06.2021
GENERIC EU MSDS - NO COUNTRY SPECIFIC DATA - NO OEL DATA		
SECTION 1: Identification of the substance/mixture and of the company/undertaking		
1.1 Product identifiers		
Product name	:	2-(Diethylamino)ethanol
Product Number	:	471321
Brand	:	Aldrich
Index-No.	:	603-048-00-6
REACH No.	:	A registration number is not available for this substance as the substance or its uses are exempted from registration, the annual tonnage does not require a registration or the registration is envisaged for a later registration deadline.
CAS-No.	:	100-37-8
1.2 Relevant identified uses of the substance or mixture and uses advised against		
Identified uses	:	Laboratory chemicals, Manufacture of substances
1.3 Details of the supplier of the safety data sheet		
Company	:	Merck Life Science S.L. Sucursal em Portugal Alameda Fernão Lopes 12-4ºB P-1495-190 ALGÉS
Telephone	:	+351 21 924 2555
Fax	:	+351 21 924 2610
E-mail address	:	serviciotecnico@merckgroup.com
1.4 Emergency telephone number		
Emergency Phone #	:	+(351) 308 801 773 (CHEMTREC) 800 250 250 (CIAV)

SECTION 2: Hazards identification

2.1 Classification of the substance or mixture

Classification according to Regulation (EC) No 1272/2008

Flammable liquids (Category 3), H226
 Acute toxicity, Oral (Category 4), H302
 Acute toxicity, Inhalation (Category 3), H331
 Acute toxicity, Dermal (Category 3), H311
 Skin corrosion (Sub-category 1B), H314

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

2.2 Label elements

Labelling according Regulation (EC) No 1272/2008

Pictogram



Signal word

Danger

Hazard statement(s)

H226

Flammable liquid and vapour.

H302

Harmful if swallowed.

H311 + H331

Toxic in contact with skin or if inhaled.

H314

Causes severe skin burns and eye damage.

Precautionary statement(s)

P210

Keep away from heat, hot surfaces, sparks, open flames and other ignition sources. No smoking.

P280

Wear protective gloves/ protective clothing/ eye protection/ face protection.

P301 + P330 + P331

IF SWALLOWED: Rinse mouth. Do NOT induce vomiting.

P303 + P361 + P353

IF ON SKIN (or hair): Take off immediately all contaminated clothing. Rinse skin with water.

P304 + P340 + P311

IF INHALED: Remove person to fresh air and keep comfortable for breathing. Call a POISON CENTER/doctor.

P305 + P351 + P338

IF IN EYES: Rinse cautiously with water for several minutes. Remove contact lenses, if present and easy to do. Continue rinsing.

Supplemental Hazard Statements

none

2.3 Other hazards

This substance/mixture contains no components considered to be either persistent, bioaccumulative and toxic (PBT), or very persistent and very bioaccumulative (vPvB) at levels of 0.1% or higher.

SECTION 3: Composition/information on ingredients

3.1 Substances

Synonyms : N,N-Diethylethanolamine

Formula : C₆H₁₅NO

Molecular weight : 117,19 g/mol

CAS-No. : 100-37-8

EC-No. : 202-845-2

Index-No. : 603-048-00-6

Component	Classification	Concentration
N,N-Diethylethanolamine	Flam. Liq. 3; Acute Tox. 4; Acute Tox. 3; Skin Corr. 1B; H226, H302, H331, H311, H314 Concentration limits: >= 5 %: STOT SE 3, H335;	<= 100 %

SECTION 4: First aid measures**4.1 Description of first aid measures****General advice**

Consult a physician. Show this safety data sheet to the doctor in attendance.

If inhaled

If breathed in, move person into fresh air. If not breathing, give artificial respiration. Consult a physician.

In case of skin contact

Take off contaminated clothing and shoes immediately. Wash off with soap and plenty of water. Take victim immediately to hospital. Consult a physician.

In case of eye contact

Rinse thoroughly with plenty of water for at least 15 minutes and consult a physician.

If swallowed

Do NOT induce vomiting. Never give anything by mouth to an unconscious person. Rinse mouth with water. Consult a physician.

4.2 Most important symptoms and effects, both acute and delayed

The most important known symptoms and effects are described in the labelling (see section 2.2) and/or in section 11

4.3 Indication of any immediate medical attention and special treatment needed

No data available

SECTION 5: Firefighting measures**5.1 Extinguishing media****Suitable extinguishing media**

Use water spray, alcohol-resistant foam, dry chemical or carbon dioxide.

5.2 Special hazards arising from the substance or mixture

Carbon oxides, Nitrogen oxides (NO_x)

5.3 Advice for firefighters

Wear self-contained breathing apparatus for firefighting if necessary.

5.4 Further information

Use water spray to cool unopened containers.

SECTION 6: Accidental release measures**6.1 Personal precautions, protective equipment and emergency procedures**

Wear respiratory protection. Avoid breathing vapours, mist or gas. Ensure adequate ventilation. Remove all sources of ignition. Evacuate personnel to safe areas. Beware of vapours accumulating to form explosive concentrations. Vapours can accumulate in low areas.

For personal protection see section 8.

6.2 Environmental precautions

Prevent further leakage or spillage if safe to do so. Do not let product enter drains. Discharge into the environment must be avoided.

6.3 Methods and materials for containment and cleaning up

Contain spillage, and then collect with an electrically protected vacuum cleaner or by wet-brushing and place in container for disposal according to local regulations (see section 13).

6.4 Reference to other sections

For disposal see section 13.

SECTION 7: Handling and storage**7.1 Precautions for safe handling**

Avoid contact with skin and eyes. Avoid inhalation of vapour or mist.

Keep away from sources of ignition - No smoking. Take measures to prevent the build up of electrostatic charge.

For precautions see section 2.2.

7.2 Conditions for safe storage, including any incompatibilities

Store in cool place. Keep container tightly closed in a dry and well-ventilated place.

Containers which are opened must be carefully resealed and kept upright to prevent leakage.

Store under inert gas.

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**

Components with workplace control parameters

8.2 Exposure controls**Appropriate engineering controls**

Avoid contact with skin, eyes and clothing. Wash hands before breaks and immediately after handling the product.

Personal protective equipment**Eye/face protection**

Tightly fitting safety goggles. Faceshield (8-inch minimum). Use equipment for eye protection tested and approved under appropriate government standards such as NIOSH (US) or EN 166(EU).

Skin protection

Handle with gloves. Gloves must be inspected prior to use. Use proper glove removal technique (without touching glove's outer surface) to avoid skin contact with this product. Dispose of contaminated gloves after use in accordance with applicable laws and good laboratory practices. Wash and dry hands.

The selected protective gloves have to satisfy the specifications of Regulation (EU) 2016/425 and the standard EN 374 derived from it.

Full contact

Material: Nitrile rubber
 Minimum layer thickness: 0,4 mm
 Break through time: 480 min
 Material tested: Camatril® (KCL 730 / Aldrich Z677442, Size M)

Splash contact
 Material: Nitrile rubber
 Minimum layer thickness: 0,2 mm
 Break through time: 30 min
 Material tested: Dermatril® P (KCL 743 / Aldrich Z677388, Size M)

data source: KCL GmbH, D-36124 Eichenzell, phone +49 (0)6659 87300, e-mail sales@kcl.de, test method: EN374

If used in solution, or mixed with other substances, and under conditions which differ from EN 374, contact the supplier of the CE approved gloves. This recommendation is advisory only and must be evaluated by an industrial hygienist and safety officer familiar with the specific situation of anticipated use by our customers. It should not be construed as offering an approval for any specific use scenario.

Body Protection

Complete suit protecting against chemicals, Flame retardant antistatic protective clothing., The type of protective equipment must be selected according to the concentration and amount of the dangerous substance at the specific workplace.

Respiratory protection

Where risk assessment shows air-purifying respirators are appropriate use a full-face respirator with multi-purpose combination (US) or type ABEK (EN 14387) respirator cartridges as a backup to engineering controls. If the respirator is the sole means of protection, use a full-face supplied air respirator. Use respirators and components tested and approved under appropriate government standards such as NIOSH (US) or CEN (EU).

Control of environmental exposure

Prevent further leakage or spillage if safe to do so. Do not let product enter drains. Discharge into the environment must be avoided.

SECTION 9: Physical and chemical properties

9.1 Information on basic physical and chemical properties

- | | |
|--|---|
| a) Appearance | Form: clear, liquid
Colour: colourless |
| b) Odour | ammoniacal |
| c) Odour Threshold | No data available |
| d) pH | No data available |
| e) Melting point/freezing point | Melting point/range: -68 °C - OECD Test Guideline 102 |
| f) Initial boiling point and boiling range | 161 °C - lit. |
| g) Flash point | 50 °C - closed cup |
| h) Evaporation rate | No data available |
| i) Flammability (solid, | No data available |

gas)	
j) Upper/lower flammability or explosive limits	Upper explosion limit: 11,7 %(V) Lower explosion limit: 1,4 %(V)
k) Vapour pressure	1 hPa at 20 °C
l) Vapour density	4,05 - (Air = 1.0)
m) Relative density	0,884 g/cm ³ at 25 °C
n) Water solubility	completely miscible
o) Partition coefficient: n-octanol/water	Pow: 0,21 at 23 °C
p) Auto-ignition temperature	320 °C at 1.013 hPa
q) Decomposition temperature	No data available
r) Viscosity	No data available
s) Explosive properties	No data available
t) Oxidizing properties	No data available

9.2 Other safety information

Relative vapour density	4,05 - (Air = 1.0)
-------------------------	--------------------

SECTION 10: Stability and reactivity

10.1 Reactivity

No data available

10.2 Chemical stability

Stable under recommended storage conditions.

10.3 Possibility of hazardous reactions

No data available

10.4 Conditions to avoid

Heat, flames and sparks.

10.5 Incompatible materials

Strong oxidizing agents, Strong acids, Copper, Zinc, Iron, Do not store near acids.

10.6 Hazardous decomposition products

Hazardous decomposition products formed under fire conditions. - Carbon oxides, Nitrogen oxides (NO_x)

Other decomposition products - No data available

In the event of fire: see section 5

SECTION 11: Toxicological information**11.1 Information on toxicological effects****Acute toxicity**

LD50 Oral - Rat - male and female - 1.320 mg/kg
LC50 Inhalation - Rat - male and female - 4 h - 4,6 mg/l
Dermal: No data available

Skin corrosion/irritation

Skin - Rabbit
Result: Corrosive - 4 h
(OECD Test Guideline 404)

Serious eye damage/eye irritation

Eyes - Rabbit
Result: Corrosive

Respiratory or skin sensitisation

Maximisation Test - Guinea pig
Did not cause sensitisation on laboratory animals.
(OECD Test Guideline 406)

Germ cell mutagenicity

In vitro mammalian cell gene mutation test
Chinese hamster lung cells
Result: negative
OECD Test Guideline 474
Mouse - male and female
Result: negative

Carcinogenicity

IARC: No component of this product present at levels greater than or equal to 0.1% is identified as probable, possible or confirmed human carcinogen by IARC.

Reproductive toxicity

No data available

Specific target organ toxicity - single exposure

No data available

Specific target organ toxicity - repeated exposure

No data available

Aspiration hazard

No data available

Additional Information

Repeated dose toxicity - Rat - male and female - Oral - No observed adverse effect level - 50 - 400 mg/kg
RTECS: KK5075000

burning sensation, Cough, wheezing, laryngitis, Shortness of breath, spasm, inflammation and edema of the larynx, spasm, inflammation and edema of the bronchi, pneumonitis, pulmonary edema, Material is extremely destructive to tissue of the mucous membranes and upper respiratory tract, eyes, and skin., To the best of our knowledge, the chemical, physical, and toxicological properties have not been thoroughly investigated.

SECTION 12: Ecological information
12.1 Toxicity

Toxicity to fish	flow-through test LC50 - Pimephales promelas (fathead minnow) - 1.780 mg/l - 96 h
Toxicity to daphnia and other aquatic invertebrates	Immobilization EC50 - Daphnia magna (Water flea) - 165 mg/l - 48 h (OECD Test Guideline 202)
Toxicity to algae	static test EC50 - Desmodesmus subspicatus (green algae) - 44 mg/l - 72 h

12.2 Persistence and degradability

Biodegradability	aerobic - Exposure time 22 d Result: 95 % - Readily biodegradable. (OECD Test Guideline 301A)
------------------	---

12.3 Bioaccumulative potential

Bioaccumulation	Cyprinus carpio (Carp) - 28 d - 0,2 mg/l(N,N-Diethylethanolamine) Bioconcentration factor (BCF): < 6,1 (OECD Test Guideline 305C)
-----------------	--

12.4 Mobility in soil

No data available

12.5 Results of PBT and vPvB assessment

This substance/mixture contains no components considered to be either persistent, bioaccumulative and toxic (PBT), or very persistent and very bioaccumulative (vPvB) at levels of 0.1% or higher.

12.6 Other adverse effects

Harmful to aquatic life.
No data available

SECTION 13: Disposal considerations
13.1 Waste treatment methods**Product**

Burn in a chemical incinerator equipped with an afterburner and scrubber but exert extra care in igniting as this material is highly flammable. Offer surplus and non-recyclable solutions to a licensed disposal company.

Contaminated packaging

Dispose of as unused product.

SECTION 14: Transport information
14.1 UN number

ADR/RID: 2686

IMDG: 2686

IATA: 2686

14.2 UN proper shipping name

ADR/RID: 2-DIETHYLAMINOETHANOL
 IMDG: 2-DIETHYLAMINOETHANOL
 IATA: 2-Diethylaminoethanol

14.3 Transport hazard class(es)

ADR/RID: 8 (3) IMDG: 8 (3) IATA: 8 (3)

14.4 Packaging group

ADR/RID: II IMDG: II IATA: II

14.5 Environmental hazards

ADR/RID: no IMDG Marine pollutant: no IATA: no

14.6 Special precautions for user

No data available

SECTION 15: Regulatory information**15.1 Safety, health and environmental regulations/legislation specific for the substance or mixture**

This safety datasheet complies with the requirements of Regulation (EC) No. 1907/2006.

REACH - Restrictions on the manufacture, :
 placing on the market and use of certain
 dangerous substances, preparations and articles
 (Annex XVII)

REACH - Restrictions on the manufacture, :
 placing on the market and use of certain
 dangerous substances, preparations and articles
 (Annex XVII)

15.2 Chemical safety assessment

For this product a chemical safety assessment was not carried out

SECTION 16: Other information**Full text of H-Statements referred to under sections 2 and 3.**

H226	Flammable liquid and vapour.
H302	Harmful if swallowed.
H311	Toxic in contact with skin.
H311 + H331	Toxic in contact with skin or if inhaled.
H314	Causes severe skin burns and eye damage.
H331	Toxic if inhaled.
H335	May cause respiratory irritation.

C2. Ficha de segurança da alcanolamina 2-(isopropil-2-amino)etanol

SAFETY DATA SHEET

1. IDENTIFICATION

Product name:	2-(Isopropylamino)ethanol
Product code:	I0227
Company:	TOKYO CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.
Address:	4-10-2, Nihonbashi-honcho, Chuo-ku, Tokyo 103-0023, Japan
Responsible department:	Global Business Department
Telephone:	+81-3-5640-8872
Fax:	+81-3-5640-8902
e-mail:	globalbusiness@TCIchemicals.com
Revision number:	1

2. HAZARDS IDENTIFICATION

Classification of the substance or mixture

PHYSICAL HAZARDS

Flammable liquids Category 4

HEALTH HAZARDS

Acute toxicity (Oral) Category 4

Skin corrosion/irritation Category 2

Serious eye damage/eye irritation Category 2A

ENVIRONMENTAL HAZARDS

Not classified

Label elements

Pictograms or hazard symbols



Signal word

Warning

Hazard statements

Combustible liquid
 Harmful if swallowed
 Causes skin irritation
 Causes serious eye irritation

Precautionary statements

[Prevention]

Keep away from flames and hot surfaces. – No smoking.
 Do not eat, drink or smoke when using this product.
 Wash hands and face thoroughly after handling.

[Response]

Wear protective gloves, eye protection.
 IF SWALLOWED: Call a POISON CENTER or doctor if you feel unwell. Rinse mouth.
 IF ON SKIN: Wash with plenty of water. If skin irritation occurs: Get medical advice or attention. Take off contaminated clothing and wash it before reuse.
 IF IN EYES: Rinse cautiously with water for several minutes. Remove contact lenses, if present and easy to do. Continue rinsing. If eye irritation persists: Get medical advice or attention.

[Storage]

In case of fire: Use dry chemical, dry sand or foam to extinguish.

[Disposal]

Store in a well-ventilated place. Keep cool.
 Dispose of contents and container in accordance with local, regional, national regulations.

3. COMPOSITION/INFORMATION ON INGREDIENTS

Substance/mixture:	Substance
Components:	2-(Isopropylamino)ethanol
Percent:	>99.0%(GC)(T)
CAS RN:	109-56-8
Synonyms:	N-Isopropylethanolamine
Chemical Formula:	C ₃ H ₁₃ NO
Notice Through Official Gazettes Reference Number	
ENCS:	(2)-295
ISHL:	Official announcement chemistry substance.

4. FIRST-AID MEASURES

Inhalation:	Remove victim to fresh air and keep at rest in a position comfortable for breathing. Get medical advice/attention if you feel unwell.
Skin contact:	Remove/Take off immediately all contaminated clothing. Gently wash with plenty of soap and water. If skin irritation or rash occurs: Get medical advice/attention.
Eye contact:	Rinse cautiously with water for several minutes. Remove contact lenses, if present and easy to do. Continue rinsing. If eye irritation persists: Get medical advice/attention.
Ingestion:	Call a POISON CENTER or doctor/physician if you feel unwell. Rinse mouth.
Protection of first-aiders:	A rescuer should wear personal protective equipment, such as rubber gloves and air-tight goggles.

5. FIRE-FIGHTING MEASURES

Suitable extinguishing media:	Dry chemical, foam, carbon dioxide.
Unsuitable extinguishing media:	Water (It may scatter and spread fire.)
Specific hazards arising from the chemical:	Take care as it may decompose upon combustion or in high temperatures to generate poisonous fume.
Precautions for firefighters:	Fire-extinguishing work is done from the windward and the suitable fire-extinguishing method according to the surrounding situation is used. Uninvolved persons should evacuate to a safe place. In case of fire in the surroundings: Remove movable containers if safe to do so.
Special protective equipment for firefighters:	When extinguishing fire, be sure to wear personal protective equipment

6. ACCIDENTAL RELEASE MEASURES

Personal precautions, protective equipment and emergency procedures:	Use personal protective equipment. Keep people away from and upwind of spill/leak. Ensure adequate ventilation. Entry to non-involved personnel should be controlled around the leakage area by roping off, etc.
Environmental precautions:	Prevent product from entering drains.
Methods and materials for containment and cleaning up:	Absorb spilled material in a suitable absorbent (e.g. rag, dry sand, earth, saw-dust). In case of large amount of spillage, contain a spill by bunding. Adhered or collected material should be promptly disposed of, in accordance with appropriate laws and regulations.
Prevention of secondary hazards:	Remove all sources of ignition. Fire-extinguishing devices should be prepared in case of a fire. Use spark-proof tools and explosion-proof equipment.

7. HANDLING AND STORAGE**Precautions for safe handling**

Technical measures: Handling is performed in a well ventilated place. Wear suitable protective equipment. Prevent generation of vapour or mist. Keep away from flames and hot surfaces. Take measures to prevent the build up of electrostatic charge. Use explosion-proof equipment. Wash hands and face thoroughly after handling.
Use a closed system if possible. Use a ventilation, local exhaust if vapour or aerosol will be generated.

Advice on safe handling: Avoid contact with skin, eyes and clothing.

Conditions for safe storage, including any incompatibilities

Storage conditions: Keep container tightly closed. Store in a cool, dark and well-ventilated place. Store under inert gas. Store away from incompatible materials such as oxidizing agents.

Packaging material: Comply with laws.

8. EXPOSURE CONTROLS / PERSONAL PROTECTION

Engineering controls: Install a closed system or local exhaust as possible so that workers should not be exposed directly. Also install safety shower and eye bath.

Control parameters: Not set up

Personal protective equipment

Respiratory protection: Vapor respirator. Follow local and national regulations.

Hand protection: Protective gloves.

Eye protection: Safety glasses. A face-shield, if the situation requires.

Skin and body protection: Protective clothing. Protective boots, if the situation requires.

9. PHYSICAL AND CHEMICAL PROPERTIES

Physical state (20°C): Liquid
Form: Clear
Colour: Colorless - Very pale yellow
Odour: No data available
pH: No data available
Melting point/freezing point: No data available
Boiling point/range: 171°C
Flash point: 76°C
Flammability or explosive limits:
Lower: No data available
Upper: No data available
Relative density: 0.90
Solubility(ies):
[Water] Soluble
[Other solvents] No data available

10. STABILITY AND REACTIVITY

Reactivity: No data available
Chemical stability: Stable under proper conditions.
Possibility of hazardous reactions: No special reactivity has been reported.
Conditions to avoid: Open flame
Incompatible materials: Oxidizing agents, Strong acids
Hazardous decomposition products: Carbon dioxide, Carbon monoxide, Nitrogen oxides (NOx)

11. TOXICOLOGICAL INFORMATION

Acute Toxicity:	ori-mus LD50:580 mg/kg
Skin corrosion/irritation:	No data available
Serious eye damage/irritation:	No data available
Germ cell mutagenicity:	No data available
Carcinogenicity:	
IARC =	No data available
NTP =	No data available
Reproductive toxicity:	ori-rat TDLo:50 mg/kg (5D preg)
RTECS Number:	KL5080000

12. ECOLOGICAL INFORMATION

Ecotoxicity:	
Fish:	No data available
Crustacea:	No data available
Algae:	No data available
Persistence / degradability:	No data available
Bioaccumulative potential(BCF):	No data available
Mobility in soil	
Log Pow:	No data available
Soil adsorption (Koc):	No data available
Henry's Law (PaM ³ /mol):	No data available
Other adverse effects:	No data available

13. DISPOSAL CONSIDERATIONS

Recycle to process, if possible. Consult your local regional authorities. You may be able to burn in a chemical incinerator equipped with an afterburner and scrubber system. Observe all federal, state and local regulations when disposing of the substance.

14. TRANSPORT INFORMATION

Hazards Class:	Does not correspond to the classification standard of the United Nations
UN-No:	Not listed
Specific precautionary transport measures and conditions:	

15. JAPANESE REGULATORY INFORMATION

Fire Defense Law:	Class-4 No.3 petroleums Dangerous grade 3 Not water-soluble fluid
-------------------	---

16. OTHER INFORMATION

The reference company name of written contents

Company:	TOKYO CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.
Address:	4-10-2, Nihonbashi-honcho, Chuo-ku, Tokyo 103-0023, Japan
Department:	Global Business Department
Telephone:	+81-3-5640-8872
Fax:	+81-3-5640-8902

C3. Ficha de segurança da sonda molecular betaína de Reichardt (30)

		www.sigmaaldrich.com
SAFETY DATA SHEET		Version 6.2
according to Regulation (EC) No. 1907/2006		Revision Date 15.04.2019
		Print Date 12.06.2021
GENERIC EU MSDS - NO COUNTRY SPECIFIC DATA - NO OEL DATA		
SECTION 1: Identification of the substance/mixture and of the company/undertaking		
1.1 Product identifiers		
Product name	:	Reichardt's dye
Product Number	:	272442
Brand	:	Sigma-Aldrich
REACH No.	:	A registration number is not available for this substance as the substance or its uses are exempted from registration, the annual tonnage does not require a registration or the registration is envisaged for a later registration deadline.
CAS-No.	:	10081-39-7
1.2 Relevant identified uses of the substance or mixture and uses advised against		
Identified uses	:	Laboratory chemicals, Manufacture of substances
1.3 Details of the supplier of the safety data sheet		
Company	:	Merck Life Science S.L. Sucursal em Portugal Alameda Fernão Lopes 12-4ºB P-1495-190 ALGÉS
Telephone	:	+351 21 924 2555
Fax	:	+351 21 924 2610
E-mail address	:	serviciotecnico@merckgroup.com
1.4 Emergency telephone number		
Emergency Phone #	:	+(351) 308 801 773 (CHEMTREC) 800 250 250 (CIAV)

SECTION 2: Hazards identification**2.1 Classification of the substance or mixture**

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

2.2 Label elements

Not a hazardous substance or mixture.

2.3 Other hazards

This substance/mixture contains no components considered to be either persistent, bioaccumulative and toxic (PBT), or very persistent and very bioaccumulative (vPvB) at levels of 0.1% or higher.

SECTION 3: Composition/information on ingredients**3.1 Substances**

Synonyms : 2,6-Diphenyl-4-(2,4,6-triphenyl-1-pyridinio)phenolate
2,6-Diphenyl-4-(2,4,6-triphenylpyridinio)phenolate

Formula : C₄₁H₂₉NO

Molecular weight : 551,68 g/mol

CAS-No. : 10081-39-7

No components need to be disclosed according to the applicable regulations.

SECTION 4: First aid measures**4.1 Description of first aid measures****If inhaled**

If breathed in, move person into fresh air. If not breathing, give artificial respiration.

In case of skin contact

Wash off with soap and plenty of water.

In case of eye contact

Flush eyes with water as a precaution.

If swallowed

Never give anything by mouth to an unconscious person. Rinse mouth with water.

4.2 Most important symptoms and effects, both acute and delayed

The most important known symptoms and effects are described in the labelling (see section 2.2) and/or in section 11

4.3 Indication of any immediate medical attention and special treatment needed

No data available

SECTION 5: Firefighting measures**5.1 Extinguishing media****Suitable extinguishing media**

Use water spray, alcohol-resistant foam, dry chemical or carbon dioxide.

5.2 Special hazards arising from the substance or mixture

Carbon oxides, Nitrogen oxides (NO_x)

5.3 Advice for firefighters

Wear self-contained breathing apparatus for firefighting if necessary.

5.4 Further information

No data available

SECTION 6: Accidental release measures**6.1 Personal precautions, protective equipment and emergency procedures**

Avoid dust formation. Avoid breathing vapours, mist or gas.

For personal protection see section 8.

- 6.2 Environmental precautions**
No special environmental precautions required.
- 6.3 Methods and materials for containment and cleaning up**
Sweep up and shovel. Keep in suitable, closed containers for disposal.
- 6.4 Reference to other sections**
For disposal see section 13.

SECTION 7: Handling and storage

- 7.1 Precautions for safe handling**
Provide appropriate exhaust ventilation at places where dust is formed.
For precautions see section 2.2.
- 7.2 Conditions for safe storage, including any incompatibilities**
Store in cool place. Keep container tightly closed in a dry and well-ventilated place.
- 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**
Components with workplace control parameters

8.2 Exposure controls

Appropriate engineering controls

General industrial hygiene practice.

Personal protective equipment

Eye/face protection

Use equipment for eye protection tested and approved under appropriate government standards such as NIOSH (US) or EN 166(EU).

Skin protection

Handle with gloves. Gloves must be inspected prior to use. Use proper glove removal technique (without touching glove's outer surface) to avoid skin contact with this product. Dispose of contaminated gloves after use in accordance with applicable laws and good laboratory practices. Wash and dry hands.

The selected protective gloves have to satisfy the specifications of Regulation (EU) 2016/425 and the standard EN 374 derived from it.

Full contact

Material: Nitrile rubber

Minimum layer thickness: 0,11 mm

Break through time: 480 min

Material tested: Dermatril® (KCL 740 / Aldrich Z677272, Size M)

Splash contact

Material: Nitrile rubber

Minimum layer thickness: 0,11 mm

Break through time: 480 min

Material tested: Dermatril® (KCL 740 / Aldrich Z677272, Size M)

data source: KCL GmbH, D-36124 Eichenzell, phone +49 (0)6659 87300, e-mail sales@kcl.de, test method: EN374

If used in solution, or mixed with other substances, and under conditions which differ from EN 374, contact the supplier of the CE approved gloves. This recommendation is advisory only and must be evaluated by an industrial hygienist and safety officer familiar with the specific situation of anticipated use by our customers. It should not be construed as offering an approval for any specific use scenario.

Body Protection

Choose body protection in relation to its type, to the concentration and amount of dangerous substances, and to the specific work-place., The type of protective equipment must be selected according to the concentration and amount of the dangerous substance at the specific workplace.

Respiratory protection

Respiratory protection is not required. Where protection from nuisance levels of dusts are desired, use type N95 (US) or type P1 (EN 143) dust masks. Use respirators and components tested and approved under appropriate government standards such as NIOSH (US) or CEN (EU).

Control of environmental exposure

No special environmental precautions required.

SECTION 9: Physical and chemical properties

9.1 Information on basic physical and chemical properties

a) Appearance	Form: crystalline Colour: dark violet
b) Odour	No data available
c) Odour Threshold	No data available
d) pH	No data available
e) Melting point/freezing point	Melting point/range: 271 - 275 °C - lit.
f) Initial boiling point and boiling range	No data available
g) Flash point	No data available
h) Evaporation rate	No data available
i) Flammability (solid, gas)	No data available
j) Upper/lower flammability or explosive limits	No data available
k) Vapour pressure	No data available
l) Vapour density	No data available
m) Relative density	No data available
n) Water solubility	No data available
o) Partition coefficient: n-octanol/water	No data available
p) Auto-ignition	No data available

- temperature
- | | |
|------------------------------|-------------------|
| q) Decomposition temperature | No data available |
| r) Viscosity | No data available |
| s) Explosive properties | No data available |
| t) Oxidizing properties | No data available |

9.2 Other safety information

No data available

SECTION 10: Stability and reactivity**10.1 Reactivity**

No data available

10.2 Chemical stability

Stable under recommended storage conditions.

10.3 Possibility of hazardous reactions

No data available

10.4 Conditions to avoid

No data available

10.5 Incompatible materials

Strong oxidizing agents

10.6 Hazardous decomposition products

Hazardous decomposition products formed under fire conditions. - Carbon oxides, Nitrogen oxides (NO_x)

Other decomposition products - No data available

In the event of fire: see section 5

SECTION 11: Toxicological information**11.1 Information on toxicological effects****Acute toxicity**

No data available

Skin corrosion/irritation

No data available

Serious eye damage/eye irritation

No data available

Respiratory or skin sensitisation

No data available

Germ cell mutagenicity

No data available

Carcinogenicity

IARC: No component of this product present at levels greater than or equal to 0.1% is identified as probable, possible or confirmed human carcinogen by IARC.

Reproductive toxicity

No data available

Specific target organ toxicity - single exposure

No data available

Specific target organ toxicity - repeated exposure

No data available

Aspiration hazard

No data available

Additional Information

RTECS: Not available

To the best of our knowledge, the chemical, physical, and toxicological properties have not been thoroughly investigated.

SECTION 12: Ecological information**12.1 Toxicity**

No data available

12.2 Persistence and degradability

No data available

12.3 Bioaccumulative potential

No data available

12.4 Mobility in soil

No data available

12.5 Results of PBT and vPvB assessment

This substance/mixture contains no components considered to be either persistent, bioaccumulative and toxic (PBT), or very persistent and very bioaccumulative (vPvB) at levels of 0.1% or higher.

12.6 Other adverse effects

No data available

SECTION 13: Disposal considerations**13.1 Waste treatment methods****Product**

Offer surplus and non-recyclable solutions to a licensed disposal company.

Contaminated packaging

Dispose of as unused product.

SECTION 14: Transport information**14.1 UN number**

ADR/RID: -

IMDG: -

IATA: -

C4. Ficha de segurança da sonda molecular betaína de Reichardt (33)

Safety Data Sheet

Release 1.0
 Revision 10/17/2019
 Date of issue 05/29/2021



1 Identification of the substance

Identification of the substance

Identification of the substance 2,6-Dichloro-4-(2,4,6-triphenyl-1-pyridinio)phenolate

Additional identification

Biosynth catalog no. FD46475

REACH No. A registration number is not available for this substance as the substance or its uses are exempted from registration or the annual tonnage does not require a registration.

Use of the substance/preparation

Identified uses basic Intermediates

Restriction on use not for food or drug use, for laboratory use only

Company Carbosynth Ltd
 889 Old Station Business Park
 GB-COMPTON RG20 6NE

Phone +44 1635 578444

Mail customerservice@biosynth-carbosynth.com

Emergency Number

Phone Office hours: +44 1635 578444

2 Hazards identification

Environmental Hazards

not classified

Health Hazards

not classified

Physical Hazards

not classified

GHS Labeling

Symbol
 GHS07 exclamation mark

Pictogram



Signal Word

Warning Warning

Hazard Statement

H315 Causes skin irritation.
 H319 Causes serious eye irritation.
 H335 May cause respiratory irritation.

Precautionary Statement

P280	Wear protective gloves/protective clothing/eye protection/face protection.
P302	IF ON SKIN:
P352	Wash with plenty of soap and water.
P304	IF INHALED:
P340	Remove casualty to fresh air and keep at rest in a position comfortable for breathing.
P305	IF IN EYES:
P351	Rinse cautiously with water for several minutes.
P338	Remove contact lenses, if present and easy to do. Continue rinsing.
P403	Store in a well-ventilated place.
P233	Keep container tightly closed.
P501	Dispose of contents / container in accordance with local / regional / national / international regulations.

3 Composition/information on ingredients**Substance related information**

Substance name 2,6-Dichloro-4-(2,4,6-triphenyl-1-pyridinio)phenolate

Synonymes

Gas No. [121792-58-3]

Formula C₂₉H₁₉Cl₂NO

4 First aid measures**First Aid: Eye**

Immediately flush eyes with plenty of flowing water for 10 to 15 minutes holding eyelids apart. Consult an ophthalmologist.

First Aid: Skin

Wash immediately with plenty of water and soap for at least 15 minutes. Remove contaminated clothing and shoes. Wash contaminated clothes before reuse. Call a physician.

First Aid: Ingestion

Wash out mouth with water provided person is conscious. Call a physician.

First Aid: Inhalation

Remove casualty to fresh air and keep warm and at rest. If breathing is irregular or stopped, administer artificial respiration. Call a physician.

Hints for Physician: Treatment

Treat symptomatically.

5 Firefighting measures**Extinguishing Media****Suitable**

foam, dry extinguishing powder, carbon dioxide (CO₂), water spray jet

Hazards During Fire-Fighting

toxic fumes

Protective Equipment for Fire-Fighting

Wear a self-contained breathing apparatus and chemical protective clothing.

Fire-Fighting/Further Advice

Do not inhale explosion and combustion gases. Collect contaminated fire extinguishing water separately. This must not be discharged into drains. Move undamaged containers from immediate hazard area if it can be done safely.

6 Accidental release measures**Personal Precautions**

Wear breathing apparatus if exposed to vapours/dusts/aerosols. Provide adequate ventilation.

Environmental Precautions

Do not allow to enter into soil/subsoil. Do not allow to enter into surface water or drains. Ensure all waste water is collected and treated via a waste water treatment plant.

Methods for Cleaning or Taking Up

not available

Further Accidental Release Measures

Collect in closed and suitable containers for disposal. Clear contaminated areas thoroughly. Ventilate affected area.

7 Handling and storage**Handling****Handling advice**

Avoid contact with skin, eyes and clothing. Avoid ingestion and inhalation. Avoid prolonged or repeated exposure. Remove contaminated clothing and wash before reuse. Wash thoroughly after handling.

Storage**Storage temperature**

store at 2°C - 8°C

Storage Requirements

Keep away from incompatible substances. Keep container tightly closed when not in use.

8 Exposure controls/personal protection**Exposure controls****Industrial Hygiene**

Mechanical exhaust required. Safety shower and eye shower.

Personal Protective Equipment**Respiratory Protection**

Wear NIOSH/MSHA or European Standard EN 149 approved respirator.

Hand Protection

Wear compatible chemical-resistant gloves to prevent skin exposure.

Eye Protection

Wear appropriate protective eyeglasses or chemical safety goggles as described by OSHA.

Body Protection

Wear compatible chemical-resistant gloves and clothing to prevent skin exposure.

Advice on Safe Handling

Wash contaminated clothing before reuse. Wear appropriate protective clothing to prevent exposure.

9 Physical and chemical properties**Color**

purple

Form

powder

Molar Mass468.37 g/mol

10 Stability and reactivity**Conditions to Avoid**

incompatible materials

Substances to Avoid

strong oxidizers

Decomposition Productsnitrogen oxides (NO_x), carbon dioxide (CO₂), hydrogen chloride (HCl), carbon monoxide

11 Toxicological information**Other Relevant Toxicity Information**We are not aware of any toxicology data.

12 Ecological Information**Biodegradation**

no data available

Bioaccumulation

no data available

Distribution in Environmentno data available

13 Disposal considerations**Advice on Disposal and Packaging***Advice on Disposal*

Dissolve or mix the material with a combustible solvent and burn in a chemical incinerator equipped with an afterburner and Exhaust air. Dispose of waste according to laws applicable.

*Advice on Packaging*not available

14 Transport information**Road Transport (ADR/GGVs)***not regulated***Air Transport (IATA)***not regulated*

15 Other regulations**Other Regulations**

not available

Component	REACH (1907/2006) - Annex XIV - Substances Subject to Authorization	REACH (1907/2006) - Annex XVII - Restrictions on Certain Dangerous Substances	REACH Regulation (EC 1907/2006) article 59 - Candidate List of Substances of Very High Concern (SVHC)
2,6-Dichloro-4-(2,4,6-triphenyl-1-pyridinio) phenolate	----	----	----

16 Additional information

GHS Labeling

Symbol

GHS07 exclamation mark

Signal Word

Warning

Hazard Statement

H315 Causes skin irritation.

H319 Causes serious eye irritation.

H335 May cause respiratory irritation.

Precautionary Statement

P280 Wear protective gloves/protective clothing/eye protection/face protection.

P302 IF ON SKIN:

P352 Wash with plenty of soap and water.

P304 IF INHALED:

P340 Remove casualty to fresh air and keep at rest in a position comfortable for breathing.

P305 IF IN EYES:

P351 Rinse cautiously with water for several minutes.

P338 Remove contact lenses, if present and easy to do. Continue rinsing.

P403 Store in a well-ventilated place.

P233 Keep container tightly closed.

P501 Dispose of contents / container in accordance with local / regional / national / international regulations.

C5. Ficha de segurança da sonda molecular 4-nitroanilina

www.sigmaldrich.com

Sigma-Aldrich

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

Version 7.0
Revision Date 18.12.2020
Print Date 12.06.2021
GENERIC EU MSDS - NO COUNTRY SPECIFIC DATA - NO OEL DATA

SECTION 1: Identification of the substance/mixture and of the company/undertaking

1.1 Product identifiers

Product name : 4-Nitroaniline

Product Number : 185310

Brand : Aldrich

Index-No. : 612-012-00-9

REACH No. : A registration number is not available for this substance as the substance or its uses are exempted from registration, the annual tonnage does not require a registration or the registration is envisaged for a later registration deadline.

CAS-No. : 100-01-6

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

Identified uses : Laboratory chemicals, Manufacture of substances

1.3 Details of the supplier of the safety data sheet

Company : Merck Life Science S.L.
Sucursal em Portugal
Alameda Fernão Lopes 12-4ºB
P-1495-190 ALGÉS

Telephone : +351 21 924 2555

Fax : +351 21 924 2610

E-mail address : serviciotecnico@merckgroup.com

1.4 Emergency telephone

Emergency Phone # : +(351) 308 801 773 (CHEMTREC) 800 250 250 (CIAV)

SECTION 2: Hazards identification**2.1 Classification of the substance or mixture****Classification according to Regulation (EC) No 1272/2008**

Acute toxicity, Oral (Category 3), H301

Acute toxicity, Inhalation (Category 3), H331

Acute toxicity, Dermal (Category 3), H311


Specific target organ toxicity - repeated exposure (Category 2), H373

Long-term (chronic) aquatic hazard (Category 3), H412


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

2.2 Label elements

Labelling according Regulation (EC) No 1272/2008

Pictogram	
Signal word	Danger
Hazard statement(s)	
H301 + H311 + H331	Toxic if swallowed, in contact with skin or if inhaled.
H373	May cause damage to organs through prolonged or repeated exposure.
H412	Harmful to aquatic life with long lasting effects.
Precautionary statement(s)	
P273	Avoid release to the environment.
P280	Wear protective gloves/ protective clothing.
P301 + P310	IF SWALLOWED: Immediately call a POISON CENTER/ doctor.
P302 + P352 + P312	IF ON SKIN: Wash with plenty of water. Call a POISON CENTER/ doctor if you feel unwell.
P304 + P340 + P311	IF INHALED: Remove person to fresh air and keep comfortable for breathing. Call a POISON CENTER/ doctor.
P314	Get medical advice/ attention if you feel unwell.
Supplemental Hazard Statements	none

Reduced Labeling (<= 125 ml)

Pictogram	
Signal word	Danger
Hazard statement(s)	
H412	Harmful to aquatic life with long lasting effects.
H301 + H311 + H331	Toxic if swallowed, in contact with skin or if inhaled.
Precautionary statement(s)	
P280	Wear protective gloves/ protective clothing.
P301 + P310	IF SWALLOWED: Immediately call a POISON CENTER/ doctor.
P302 + P352 + P312	IF ON SKIN: Wash with plenty of water. Call a POISON CENTER/ doctor if you feel unwell.
P304 + P340 + P311	IF INHALED: Remove person to fresh air and keep comfortable for breathing. Call a POISON CENTER/ doctor.
Supplemental Hazard Statements	none

2.3 Other hazards

This substance/mixture contains no components considered to be either persistent, bioaccumulative and toxic (PBT), or very persistent and very bioaccumulative (vPvB) at levels of 0.1% or higher.

SECTION 3: Composition/information on ingredients

3.1 Substances

Formula	: C ₆ H ₆ N ₂ O ₂
Molecular weight	: 138,12 g/mol

CAS-No. : 100-01-6
 EC-No. : 202-810-1
 Index-No. : 612-012-00-9

Component	Classification	Concentration
4-Nitroaniline	Acute Tox. 3; STOT RE 2; Aquatic Chronic 3; H301, H331, H311, H373, H412	<= 100 %

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

SECTION 4: First aid measures

4.1 Description of first-aid measures

General advice

First aider needs to protect himself. Show this material safety data sheet to the doctor in attendance.

If inhaled

After inhalation: fresh air. Immediately call in physician. If breathing stops: immediately apply artificial respiration, if necessary also oxygen.

In case of skin contact

In case of skin contact: Take off immediately all contaminated clothing. Rinse skin with water/ shower. Call a physician immediately.

In case of eye contact

After eye contact: rinse out with plenty of water. Call in ophthalmologist. Remove contact lenses.

If swallowed

If swallowed: give water to drink (two glasses at most). Seek medical advice immediately. In exceptional cases only, if medical care is not available within one hour, induce vomiting (only in persons who are wide awake and fully conscious), administer activated charcoal (20 - 40 g in a 10% slurry) and consult a doctor as quickly as possible.

4.2 Most important symptoms and effects, both acute and delayed

The most important known symptoms and effects are described in the labelling (see section 2.2) and/or in section 11

4.3 Indication of any immediate medical attention and special treatment needed

No data available

SECTION 5: Firefighting measures

5.1 Extinguishing media

Suitable extinguishing media

Water Foam Carbon dioxide (CO₂) 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

Carbon oxides

Nitrogen oxides (NO_x)

Combustible.

Vapors are heavier than air and may spread along floors.

Forms explosive mixtures with air on intense heating.

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

5.3 Advice for firefighters

Stay in danger area only with self-contained breathing apparatus. Prevent skin contact by keeping a safe distance or by wearing suitable protective clothing.

5.4 Further information

Suppress (knock down) gases/vapors/mists with a water spray jet. 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: Avoid generation and inhalation of dusts in all circumstances. Avoid substance contact. Ensure adequate ventilation. Evacuate the danger area, observe emergency procedures, consult an expert.

For personal protection see section 8.

6.2 Environmental precautions

Do not let product enter drains.

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 carefully. Dispose of properly. Clean up affected area. Avoid generation of dusts.

6.4 Reference to other sections

For disposal see section 13.

SECTION 7: Handling and storage**7.1 Precautions for safe handling****Advice on safe handling**

Work under hood. Do not inhale substance/mixture.

Hygiene measures

Immediately change contaminated clothing. Apply preventive skin protection. Wash hands and face after working with substance.

For precautions see section 2.2.

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

Tightly closed. Dry. Keep in a well-ventilated place. Keep locked up or in an area accessible only to qualified or authorized persons.

Moisture sensitive.

7.3 Specific end use(s)

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

b) Odor	Ammonia odor
c) Odor Threshold	No data available
d) pH	7,0
e) Melting point/freezing point	Melting point/range: 146 - 149 °C - lit.
f) Initial boiling point and boiling range	260 °C at 133 hPa - lit.
g) Flash point	213,0 °C - closed cup
h) Evaporation rate	No data available
i) Flammability (solid, gas)	No data available
j) Upper/lower flammability or explosive limits	No data available
k) Vapor pressure	0,005 hPa at 25,0 °C
l) Vapor density	No data available
m) Relative density	1,44 g/cm ³
n) Water solubility	slightly soluble
o) Partition coefficient: n-octanol/water	log Pow: 1,39log Pow: 5
p) Autoignition temperature	180,0 °C
q) Decomposition temperature	No data available
r) Viscosity	Viscosity, kinematic: No data available Viscosity, dynamic: No data available
s) Explosive properties	No data available
t) Oxidizing properties	No data available

9.2 Other safety information

No data available

SECTION 10: Stability and reactivity

10.1 Reactivity

Forms explosive mixtures with air on intense heating.

A range from approx. 15 Kelvin below the flash point is to be rated as critical.

The following applies in general to flammable organic substances and mixtures: in correspondingly fine distribution, when whirled up a dust explosion potential may generally be assumed.

10.2 Chemical stability

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

10.3 Possibility of hazardous reactions

Risk of ignition or formation of inflammable gases or vapours with:
Organic Substances

magnesium
Nitric acid
Exothermic reaction with:
sulfuric acid
Risk of explosion with:
Sodium hydroxide
organic nitro compounds
Ether
Violent reactions possible with:
strong reducing agents
Bases
Acid chlorides
Acid anhydrides
Caution! In contact with nitrites, nitrates, nitrous acid possible liberation of nitrosamines!

10.4 Conditions to avoid

Strong heating.

10.5 Incompatible materials

rubber, various plastics

10.6 Hazardous decomposition products

In the event of fire: see section 5

SECTION 11: Toxicological information

11.1 Information on toxicological effects

Acute toxicity

LD50 Oral - Rat - 750,0 mg/kg

LD50 Dermal - Guinea pig - > 500,0 mg/kg

Skin corrosion/irritation

No data available

Serious eye damage/eye irritation

No data available

Respiratory or skin sensitization

No data available

Germ cell mutagenicity

No data available

Carcinogenicity

IARC: No ingredient of this product present at levels greater than or equal to 0.1% is identified as probable, possible or confirmed human carcinogen by IARC.

Reproductive toxicity

Overexposure may cause reproductive disorder(s) based on tests with laboratory animals.

Specific target organ toxicity - single exposure

No data available

Specific target organ toxicity - repeated exposure

May cause damage to organs through prolonged or repeated exposure.

Aspiration hazard

No data available

11.2 Additional Information

RTECS: BY7000000

Absorption into the body leads to the formation of methemoglobin which in sufficient concentration causes cyanosis. Onset may be delayed 2 to 4 hours or longer., Exposure to and/or consumption of alcohol may increase toxic effects., Headache, Unconsciousness, Cough, chest pain, Difficulty in breathing, Drowsiness, Nausea, Cyanosis, Ataxia., Diarrhea, Vomiting, To the best of our knowledge, the chemical, physical, and toxicological properties have not been thoroughly investigated., p-Nitroaniline is readily absorbed by inhalation, ingestion, or skin absorption. It is a strong methemoglobin former. Cyanosis is the first manifestation of toxicity.

Liver -

SECTION 12: Ecological information**12.1 Toxicity**

Toxicity to fish	LC50 - Pimephales promelas (fathead minnow) - 85,7 - 142 mg/l - 96,0 h
	LC50 - Leuciscus idus (Golden orfe) - 35 mg/l - 48,0 h
	LC50 - Danio rerio (zebra fish) - 87,6 mg/l - 96,0 h
Toxicity to daphnia and other aquatic invertebrates	EC50 - Daphnia magna (Water flea) - 17,00 mg/l - 48 h
Toxicity to algae	EC50 - No information available. - 68,00 mg/l - 24 h

12.2 Persistence and degradability

No data available

12.3 Bioaccumulative potential

Bioaccumulation Danio rerio (zebra fish) - 96 h
- 0,028 mg/l(4-Nitroaniline)

Bioconcentration factor (BCF): 4,4

12.4 Mobility in soil

No data available

12.5 Results of PBT and vPvB assessment

This substance/mixture contains no components considered to be either persistent, bioaccumulative and toxic (PBT), or very persistent and very bioaccumulative (vPvB) at levels of 0.1% or higher.

12.6 Other adverse effects

H301	Toxic if swallowed.
H301 + H311 + H331	Toxic if swallowed, in contact with skin or if inhaled.
H311	Toxic in contact with skin.
H331	Toxic if inhaled.
H373	May cause damage to organs through prolonged or repeated exposure.
H412	Harmful to aquatic life with long lasting effects.

Relevant changes since previous version**2. Hazards identification****Further information**

The above information is believed to be correct but does not purport to be all inclusive and shall be used only as a guide. The information in this document is based on the present state of our knowledge and is applicable to the product with regard to appropriate safety precautions. It does not represent any guarantee of the properties of the product. Sigma-Aldrich Corporation and its Affiliates shall not be held liable for any damage resulting from handling or from contact with the above product. See www.sigma-aldrich.com and/or the reverse side of invoice or packing slip for additional terms and conditions of sale.

Copyright 2020 Sigma-Aldrich Co. LLC. License granted to make unlimited paper copies for internal use only.

The branding on the header and/or footer of this document may temporarily not visually match the product purchased as we transition our branding. However, all of the information in the document regarding the product remains unchanged and matches the product ordered. For further information please contact mlsbranding@sial.com.

C6. Ficha de segurança da sonda molecular *N,N*-dimetil-4-nitroanilina

TCI AMERICA

SAFETY DATA SHEET

Revision number: 1
Revision date: 07/06/2018

1. IDENTIFICATION

Product name: N,N-Dimethyl-4-nitroaniline
Product code: D0760

Product use: For laboratory research purposes.
Restrictions on use: Not for drug or household use.

Company:
TCI America
9211 N. Harborside Street
Portland, OR 97203 U.S.A.
Telephone:
+1-800-423-8616 / +1-503-283-1681
Fax:
+1-888-520-1075 / +1-503-283-1987
e-mail:
sales-US@TCIchemicals.com
www.TCIchemicals.com

Emergency telephone number:
Chemical Emergencies:
TCI America (8:00am - 5:00pm) PST
+1-503-286-7624
Transportation Emergencies:
Chemtrec 24-Hour
+1-800-424-9300 (U.S.A.)
+1-703-527-3887 (International)
Responsible department:
TCI America
Environmental Health Safety and Security
+1- 503-286-7624

2. HAZARD(S) IDENTIFICATION

OSHA Haz Com: CFR 1910.1200: Acute Toxicity - Oral [Category 4]
WHMIS 2015: Acute Toxicity - Dermal [Category 4]
Acute Toxicity - Inhalation [Category 4]

Signal word: Warning!

Hazard Statement(s): Harmful if swallowed, in contact with skin or if inhaled

Pictogram(s) or Symbol(s):



Precautionary Statement(s):
[Prevention] Avoid breathing dust, fume, mist, vapors or spray. Use only outdoors or in a well-ventilated area. Do not eat, drink or smoke when using this product. Wash hands and face thoroughly after handling. Wear protective gloves, protective clothing.
[Response] If swallowed: Call a poison center or doctor if you feel unwell. Rinse mouth. If on skin: Wash with plenty of soap and water. Call a poison center or doctor if you feel unwell. Take off contaminated clothing and wash it before reuse. If inhaled: Remove person to fresh air and keep comfortable for breathing. Call a poison center or doctor if you feel unwell.
[Disposal] Dispose of contents and container in accordance with local, regional, national regulations (e.g. US: 40 CFR Part 261, EU:91/156/EEC, JP: Waste Disposal and Cleaning Act, etc.).

Hazards not otherwise classified: None.
[HNOC]

3. COMPOSITION/INFORMATION ON INGREDIENTS

Substance/mixture:	Substance
Components:	N,N-Dimethyl-4-nitroaniline
Percent:	>98.0%(GC)(T)
CAS RN:	100-23-2
Molecular Weight:	166.18
Chemical Formula:	C ₈ H ₁₀ N ₂ O ₂

4. FIRST-AID MEASURES

Description of first aid measures	
Inhalation:	Remove victim to fresh air and keep at rest in a position comfortable for breathing. Call a POISON CENTER or doctor/physician if you feel unwell.
Skin contact:	Remove/Take off immediately all contaminated clothing. Rinse skin with water/shower. If skin irritation or rash occurs: Get medical advice/attention.
Eye contact:	Rinse cautiously with water for several minutes. Remove contact lenses, if present and easy to do. Continue rinsing. If eye irritation persists: Get medical advice/attention.
Ingestion:	Call a POISON CENTER or doctor/physician if you feel unwell. Rinse mouth.
Symptoms/effects:	
Acute:	No data available
Delayed:	No data available
Indication of any immediate medical attention: Not available.	
Notes to physician: No data available	

5. FIRE-FIGHTING MEASURES

Suitable extinguishing media:	Dry chemical, foam, water spray, carbon dioxide.
Specific hazards arising from the chemical:	Take care as it may decompose upon combustion or in high temperatures to generate poisonous fume.
Hazardous combustion products:	These products include: Carbon oxides Nitrogen oxides
Other specific hazards:	Closed containers may explode from heat of a fire.
Advice for firefighters:	Wear self-contained breathing apparatus if possible.

6. ACCIDENTAL RELEASE MEASURES

Personal precautions, protective equipment and emergency procedures:	Use personal protective equipment. Keep people away from and upwind of spill/leak. Entry to non-involved personnel should be controlled around the leakage area by roping off, etc.
Environmental precautions:	Prevent product from entering drains.
Methods and materials for containment and cleaning up:	Sweep dust to collect it into an airtight container, taking care not to disperse it. Adhered or collected material should be promptly disposed of, in accordance with appropriate laws and regulations.

7. HANDLING AND STORAGE

Precautions for safe handling:	Handling is performed in a well ventilated place. Wear suitable protective equipment. Prevent dispersion of dust. Wash hands and face thoroughly after handling. Use a local exhaust if dust or aerosol will be generated. Avoid contact with skin, eyes and clothing.
Conditions for safe storage, including any incompatibilities	
Storage conditions:	Keep container tightly closed. Store in a cool and dark place. Store away from incompatible materials such as oxidizing agents.
Packaging material:	Comply with laws.

8. EXPOSURE CONTROLS / PERSONAL PROTECTION

Appropriate engineering controls:	Follow safe industrial engineering/laboratory practices when handling any chemical. Install a closed system or local exhaust as possible so that workers should not be exposed directly. Also install safety shower and eye bath.
Personal protective equipment	
Respiratory protection:	Dust respirator. Follow local and national regulations.
Hand protection:	Protective gloves.
Eye protection:	Safety glasses. A face-shield, if the situation requires.
Skin and body protection:	Protective clothing. Protective boots, if the situation requires.

9. PHYSICAL AND CHEMICAL PROPERTIES

Physical state (20°C):	Solid		
Form:	Crystal - Powder		
Colour:	Pale yellow - Reddish yellow		
Odour:	No data available		
Odor threshold:	No data available		
Odour threshold:	No data available		
Melting point/freezing point:	165°C (329°F)	pH:	No data available
Boiling point/range:	No data available	Vapour pressure:	No data available.
Decomposition temperature:	No data available	Vapour density:	No data available
Relative density:	No data available	Dynamic Viscosity:	No data available
Kinematic viscosity:	No data available	Evaporation rate(Butyl Acetate=1):	No data available
Log Pow:	No data available	Autoignition temperature:	No data available
Flash point:	No data available	Flammability or explosive limits:	No data available
Flammability(solid, gas):	No data available	Lower:	No data available
		Upper:	No data available
Solubility(ies):			
[Water]	No data available		
[Other solvents]			
Soluble:	Hot methanol		

10. STABILITY AND REACTIVITY

Reactivity:	No data available
Chemical stability:	Stable under proper conditions.
Possibility of hazardous reactions:	No special reactivity has been reported.
Incompatible materials:	Oxidizing agents
Hazardous decomposition products:	Carbon dioxide, Carbon monoxide, Nitrogen oxides (NOx)

11. TOXICOLOGICAL INFORMATION

RTECS Number: BX7035000

Acute Toxicity:
 or-rat LD:>500 mg/kg

Skin corrosion/irritation:
 No data available

Serious eye damage/irritation:
 No data available

Respiratory or skin sensitization:
 No data available

Germ cell mutagenicity:
 No data available

Carcinogenicity:
 No data available

IARC: No data available NTP: No data available OSHA: No data available

Reproductive toxicity:
 No data available

Target organ(s): No data available

12. ECOLOGICAL INFORMATION

Ecotoxicity:	
Fish:	No data available
Crustacea:	No data available
Algae:	No data available
Persistence / degradability:	No data available
Bioaccumulative potential(BCF):	No data available
Mobility in soil	
Log Pow:	No data available
Soil adsorption (Koc):	No data available
Henry's Law (PaM ³ /mol):	No data available

13. DISPOSAL CONSIDERATIONS

Disposal of product:	Recycle to process if possible. It is the generator's responsibility to comply with Federal, State and Local rules and regulations. You may be able to dissolve or mix material with a combustible solvent and burn in a chemical incinerator equipped with an afterburner and scrubber system. This section is intended to provide assistance but does not replace these laws, nor does compliance in accordance with this section ensure regulatory compliance according to the law. US EPA guidelines for Identification and Listing of Hazardous Waste are listed in 40 CFR Parts 261. The product should not be allowed to enter the environment, drains, water ways, or the soil.
Disposal of container:	Dispose of as unused product. Do not re-use empty containers.
Other considerations:	Observe all federal, state and local regulations when disposing of the substance.

14. TRANSPORT INFORMATION

DOT (US)	Non-hazardous for transportation.
IATA	Non-hazardous for transportation.
IMDG	Non-hazardous for transportation.

15. REGULATORY INFORMATION

Toxic Substance Control Act (TSCA 8b.):
This product is ON the EPA Toxic Substances Control Act (TSCA) inventory.

US Federal Regulations

CERCLA Hazardous substance and Reportable Quantity:

SARA 313:	Not Listed
SARA 302:	Not Listed

State Regulations

State Right-to-Know

Massachusetts	Not Listed
New Jersey	Not Listed
Pennsylvania	Not Listed
California Proposition 65:	Not Listed

Other Information

NFPA Rating:		HMIS Classification:	
Health:	2	Health:	2
Flammability:	0	Flammability:	0
Instability:	0	Physical:	0

International Inventories

Canada: NDSL	On NDSL
EC-No:	202-832-1