



ISEL
INSTITUTO SUPERIOR DE
ENGENHARIA DE LISBOA

INSTITUTO SUPERIOR DE ENGENHARIA DE LISBOA
ÁREA DEPARTAMENTAL DE ENGENHARIA QUÍMICA

Síntese e caracterização físico-química de solventes eutéticos profundos hidrofílicos e comparação da sua capacidade extrativa com a de métodos convencionais

INÊS OLIVEIRA NUNES
(Licenciada em Engenharia Química e Biológica)

TRABALHO FINAL DE MESTRADO PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM ENGENHARIA
QUÍMICA E BIOLÓGICA

Orientador:

Prof. Doutor Ruben Elvas Leitão

Co-orientadora:

Prof. Doutora Filomena Martins

Júri:

Presidente: Prof. Doutora Isabel João

Vogais:

Prof. Doutora Soledade Santos

Prof. Doutora Filomena Martins

Novembro de 2019

Agradecimentos

A execução deste trabalho final de mestrado foi um percurso longo repleto de desafios, alguns percalços e tristezas, mas também foi cheio de vitórias e alegrias e nada me dá mais satisfação do que poder ver este trabalho concluído. A sua concretização não seria possível se não tivesse tido o apoio de várias pessoas, a quem dedico este trabalho.

Um especial agradecimento aos meus orientadores, Prof. Doutor Ruben Elvas Leitão e Prof. Doutora Filomena Martins, que ao longo deste ano me acompanharam durante toda a execução deste trabalho, estando sempre disponíveis para me ajudarem e para me ensinarem a ter uma visão mais crítica. Agradeço acima de tudo pelo apoio incansável, pela confiança que depositaram em mim e por me ensinarem que nada é impossível.

À minha família, que ao longo deste ano, que se avistava longo, teve sempre uma palavra amiga para me animar e nunca me deixou desanimar, quero agradecer pelo apoio incondicional e por me ajudar a superar todos os obstáculos.

Ao meu namorado, Samuel Reis, pelo companheirismo, por me apoiar incondicionalmente e por acreditar em mim mais do que ninguém. Agradeço a compreensão, paciência, incentivo e generosidade que sem dúvida contribuíram imenso para a conclusão deste percurso.

Aos Prof. Doutores Ângela Santos, Paula Robalo, José Coelho, e Fernando Santos e à Doutora Cristina Oliveira por me terem disponibilizado diversos equipamentos necessários para a execução deste trabalho. Às Prof. Doutoras Maria Soledade Santos e Luísa Moita pelas diversas sugestões apresentadas para a solução de diversos problemas.

Às Doutora Ana Cristino e Carla Queirós e ao Doutor Xavier Mendez por me ajudarem no desenvolvimento de um novo método analítico, tendo-me prestado um apoio incansável. Ao Doutor Nuno Neng e ao Prof. Doutor José Manuel Nogueira pela disponibilização de equipamentos e ajuda em algumas análises e à Doutora Cristina Moiteiro por ter facultado o acesso a uma série de resinas através do seu contacto no INETI.

Ao Grupo de Estrutura e Reatividade do Centro de Química e Bioquímica da Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa, por me dar todas as condições para a realização deste trabalho.

Inês Oliveira Nunes, ISEL

Por fim, quero agradecer a todos aqueles que tornaram possível a concretização deste trabalho.

Resumo

Os solventes eutéticos profundos (DES) são considerados uma nova classe de solventes “verdes” que tem vindo a ser muito usada nos últimos anos como alternativa aos solventes orgânicos convencionais, devido à simplicidade da sua preparação, ao baixo custo, baixos pontos de fusão e baixa toxicidade.

Neste trabalho foram preparados DES de cloreto de colina/ etanolamina ou etilenodiamina tendo sido testadas as proporções de HBA: HBD 1:2, 1:3, 1:4, 1:5, 1:6 e 1:9.

Para as preparações que se mostraram estáveis à temperatura ambiente foram determinadas, a várias temperaturas, diversas grandezas físico-químicas recorrendo a diferentes técnicas analíticas, a saber, parâmetros solvatocrómicos, índices de refração, condutividades elétricas, densidades, velocidades do som e viscosidades e ainda algumas grandezas derivadas destas. Para além da caracterização dos DES, também se procedeu a algumas análises dos solventes de partida, nomeadamente por GC-MS para avaliar o seu grau de pureza, e desenvolveu-se uma nova metodologia para a determinação do conteúdo em água, por titulação de *Karl Fischer*.

Sempre que possível, foi feita uma comparação do comportamento dos DES preparados com o DES cloreto de colina: etilenoglicol, para avaliar o efeito da substituição dos grupos -OH por grupos -NH₂. De um modo geral, verificou-se que os DES com etilenodiamina apresentam maior basicidade, volume molar e compressibilidade isentrópica e maiores índices de refração, e apresentam uma menor dipolaridade, densidade e velocidade do som, face aos DES com etanolamina e etilenoglicol.

Por fim, foi feita uma extração de compostos da palmeira anã, *Chamaerops humilis* L., através de uma técnica de microondas. Esta extração foi feita com DES e com solventes convencionais (hexano e metanol), para avaliar se os DES conduziam a melhores resultados que os solventes convencionais. Os resultados obtidos para os solventes convencionais foram, ainda, comparados com os resultados obtidos na extração por *Soxhlet*, para avaliar as vantagens e desvantagens da técnica de microondas.

Palavras Chave

Solventes eutéticos profundos, cloreto de colina, etanolamina, etilenodiamina, propriedades físico-químicas, extração por microondas.

Abstract

Deep eutectic solvents (DES) are considered a new class of “green” solvents that have been used in recent years as an alternative to conventional organic solvents due to their simplicity of preparation, low cost, low melting points and low toxicity.

In this work, a set of choline chloride/ ethanolamine or ethylenediamine have been prepared and HBA:HBD ratios 1: 2, 1: 3, 1: 4, 1: 5, 1: 6 and 1: 9 were tested.

Preparations that remained stable at room temperature for long periods of time were characterized through several physicochemical properties, determined at various temperatures, using different analytical techniques, namely, solvatochromic parameters, refractive indices, electrical conductivity, densities, sound velocities and viscosities and other properties derived from these. In addition, pure solvents were analyzed, namely by GC-MS, to assess their purity, and a new methodology for the determination of the water content of pure solvents and DES was developed, by Karl Fischer titration.

Whenever possible, a comparison of the behavior of the prepared DES against the reference DES, choline chloride: ethylene glycol, was made in order to assess the effect of substitution of -OH groups by -NH₂ groups. Overall, DES with ethylenediamine have higher basicity, molar volume, isentropic compressibility and refractive indices, and have lower dipolarity, density and sound velocities compared to DES with ethanolamine and ethylene glycol.

Finally, extraction of compounds of dwarf palm, *Chamaerops humilis L.*, was performed using a microwave technique. This extraction was performed both with the prepared DES and with conventional solvents (hexane and methanol), in order to evaluate if DES led to better results than conventional solvents. Results obtained for conventional solvents were also compared with the results obtained with Soxhlet extraction, to evaluate the advantages and disadvantages of the microwave technique over a conventional one.

Keywords

Deep eutectic solvents, choline chloride, ethanolamine, ethylenediamine, physicochemical properties, microwave extraction.

Índice

Glossário de símbolos e abreviaturas	I
Índice de figuras	V
Índice de tabelas.....	IX
1 Introdução teórica	1
1.1 Considerações gerais.....	2
1.2 Utilização de DES envolvendo aminas	3
1.3 Caracterização de DES e de materiais de partida	4
1.3.1 Parâmetros solvatocrômicos.....	5
1.3.2 Determinação do conteúdo em água	8
1.4 Aplicações dos DES.....	9
1.4.1 Utilização de DES em processos de extração	9
2 Parte experimental.....	11
2.1 Preparação dos DES.....	12
2.2 Cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massa (GC-MS)	13
2.2.1 Descrição de uma análise.....	14
2.3 Determinação do conteúdo em água.....	15
2.3.1 Descrição de uma análise com etanolamina.....	16
2.3.2 Descrição de uma análise com etilenodiamina	16
2.4 Espectrofotometria de UV-Vis	17
2.4.1 Descrição de uma análise.....	18
2.5 Refratometria.....	19
2.5.1 Descrição de uma análise.....	19
2.6 Condutimetria	20
2.6.1 Descrição de uma análise.....	21
2.7 Densidade e velocidade do som.....	22
2.7.1 Descrição de uma análise.....	23
2.8 Viscosidade	23
2.8.1 Descrição de uma análise no reómetro.....	24
2.8.2 Descrição de uma análise no viscosímetro de <i>Ostwald</i>	24
2.9 Extração por microondas (MAE).....	25
2.9.1 Descrição de uma MAE com dois solventes convencionais	25
2.9.2 Descrição de uma MAE com um solvente.....	26
2.10 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).....	27
2.10.1 Descrição de uma análise com amostras líquidas	28
2.10.2 Descrição de uma análise com amostras sólidas.....	28

Síntese e caracterização físico-química de solventes eutéticos profundos e comparação da sua capacidade extrativa com a de métodos convencionais

2.11	Cromatografia líquida (HPLC e HPLC-MS)	28
2.11.2	Descrição de uma análise de HPLC	29
3	Resultados e discussão	31
3.1	Preparação dos DES	32
3.2	GC-MS	34
3.3	Determinação do conteúdo em água	38
3.4	Parâmetros solvatocrómicos	41
3.5	Refratometria	51
3.6	Condutimetria	52
3.7	Densidade e velocidade do som	58
3.8	Viscosidade	68
3.9	Extração de microondas	72
3.9.1	Análises dos extratos por UV-Vis e FTIR	79
3.9.2	Análises dos extratos por HPLC	81
4	Conclusão e perspetivas futuras	83
4.1	Conclusão	84
4.2	Perspetivas futuras	86
5	Bibliografia	89
6	Anexos	93
I.	Certificados de análise	94
II.	Espetros de massa obtidos no GC-MS	96
III.	Conteúdo em água	98
IV.	Exemplos de espetros obtidos para as diferentes sondas solvatocrómicas	100
V.	Valores de comprimentos de onda obtidos para os diferentes DES	102
VI.	Parâmetros solvatocrómicos obtidos para os diferentes DES	104
VII.	Índices de refração obtidos para os diferentes DES	106
VIII.	Condutâncias e condutividades obtidas para os diferentes DES	108
IX.	Velocidade do som dos diferentes DES	112
X.	Densidades obtidas para os diferentes DES	113
XI.	Volumes molares obtidos para os diferentes DES	114
XII.	Compressibilidade isentrópica dos diferentes DES	115
XIII.	Compressão isentrópica molar dos diferentes DES	116
XIV.	Viscosidade obtida para o DES ETA 1:6	117
XV.	Informação de segurança relativa aos solventes utilizados	118

Glossário de símbolos e abreviaturas

ACN – acetonitrilo

B – Parâmetro característico do densímetro (expresso em kg.m^{-3})

ChCl – Cloreto de colina (*Choline Chloride*)

DES – Solventes eutéticos profundos (*Deep Eutectic Solvents*)

DMSO – Dimetilsulfóxido

DPR – Desvio padrão relativo (expresso em %)

DSC – Calorimetria de varrimento diferencial (*Differential Scanning Calorimetry*)

E_a – Energia de ativação (expressa em kJ.mol^{-1})

EDA – Etilenodiamina (IUPAC: etano-1,2-diamina)

ETA – Etanolamina (IUPAC: 2-aminoetano-1-ol)

EtOH – Etanol

$E_T(30)$ – Parâmetro de Dimroth e Reichardt relativo à energia de transição da betaína (30) (expressa em kcal.mol^{-1})

$E_T^N(30)$ – Energia de transição normalizada (adimensional)

F – Constante de Faraday ($96485,33289(59) \text{ C.mol}^{-1}$)

FTIR – Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (*Fourier-Transform Infrared Spectroscopy*)

G – Condutância (expressa em S)

GC – Cromatografia gasosa (*Gas Chromatography*)

GC-MS – Cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massa (*Gas Chromatography–Mass Spectrometry*)

HBA – Aceitador de ligações por pontes de hidrogénio (*Hydrogen Bond Acceptor*)

HBD – Doador de ligações por pontes de hidrogénio (*Hydrogen Bond Donor*)

H_2O – Água

IL – Líquidos iónicos (*Ionic Liquids*)

K – Constante do viscosímetro de Ostwald (expressa em $\text{mm}^2.\text{s}^{-1}$)

k_s – Compressibilidade isentrópica (expressa em Pa^{-1})

$K_{s,m}$ – Compressão isentrópica molar (expressa em $\text{m}^3 \cdot \text{Pa}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$)

KF – Técnica de *Karl Fischer*

m – Massa (expressa em g)

M – Massa molar (expressa em $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)

MAE – Extração assistida por microondas (*Microwave Assisted Extraction*)

MeOH – Metanol

NADES – Solventes eutéticos profundos de origem natural (*Natural Deep Eutectic Solvents*)

n_D – Índice de refração

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

RT – Tempo de retenção (expressa em min)

p – Pressão (expressa em Pa)

P – Potência (expressa em W)

s – Desvio padrão

t – Tempo (expresso em min)

T – Temperatura (expressa em K)

T_E – Temperatura eutética real (expressa em K)

$T_{E, \text{ideal}}$ – Temperatura eutética ideal (expressa em K)

T_{fus} – Temperatura de fusão (expressa em K)

T_{op} – Temperatura de operação (expressa em K)

u_{som} – Velocidade do som (expressa em $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$)

UV-Vis – Espectroscopia na gama do visível e ultra-violeta

V – Volume (expresso em cm^3)

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

x – Fração molar

α_{NMe_2} – Parâmetro solvatocrómico de acidez do solvente de Kamlet e Taft (escala do nitrogénio)

Síntese e caracterização físico-química de solventes eutéticos profundos e comparação da sua capacidade extrativa com a de métodos convencionais

α_{OMe} – Parâmetro solvatocrômico de acidez do solvente de Kamlet e Taft (escala do oxigénio)

α_{P} – Coeficiente de expansão isobárico (expresso em K^{-1})

β_{NH_2} – Parâmetro solvatocrômico de basicidade do solvente de Kamlet e Taft (escala do nitrogénio)

β_{OH} – Parâmetro solvatocrômico de basicidade do solvente de Kamlet e Taft (escala do oxigénio)

$\eta_{\text{cinemática}}$ – Viscosidade cinemática (expressa em $\text{mm}^2.\text{s}^{-1}$)

$\eta_{\text{dinâmica}}$ – Viscosidade dinâmica (expressa em Pa.s)

λ – Comprimento de onda (expresso em nm)

$\pi_{\text{NH}_2}^*$ – Parâmetro solvatocrômico misto de dipolaridade/polarizabilidade do solvente de Kamlet e Taft (escala do nitrogénio)

π_{OMe}^* – Parâmetro solvatocrômico misto de dipolaridade/polarizabilidade do solvente de Kamlet e Taft (escala do oxigénio)

ρ – Densidade (expressa em g.cm^{-3})

σ – Condutividade (expressa em S.cm^{-1})

θ – Constante de célula (expressa em cm^{-1})

τ – Período de oscilação lido para cada mistura ou componente puro (expresso em s)

τ_0 – Período de oscilação da célula no vácuo (expresso em s)

$\bar{\nu}$ – Número de onda (expresso em kK)

E_{Exp} – Experimental

F_{Fab} – Fabricante

Índice de figuras

Figura 1 - Diagrama de fases de uma mistura eutética binária. A linha a vermelho representa uma mistura eutética ideal e a linha a azul uma mistura eutética profunda. ²	
Figura 2 - Estrutura de um DES de etilenoglicol (HBD) com cloreto de colina (HBA).	4
Figura 3 - 4-Nitroanisole.	6
Figura 4 - 4-Nitroanilina.	6
Figura 5 - 4-Nitrofenol.	6
Figura 6 - <i>N,N</i> -Dimetil-4-nitroanilina.	6
Figura 7 - Betaína (30).	6
Figura 8 -Betaína (33).	6
Figura 9 - Caixa de luvas adaptada.	13
Figura 10 - Placa de aquecimento com agitação.	13
Figura 11 - GC-MS utilizado, da marca Agilent.	14
Figura 12 - Karl Fischer volumétrico utilizado, da marca Mettler Toledo.	15
Figura 13 - Espetrofotómetro UV-Vis utilizado, da marca Shimadzu, com termóstato Julabo acoplado.	17
Figura 14 - Espetrofotómetro UV-Vis, da marca Thermo Fischer.	18
Figura 15 – Refratómetro utilizado, da marca Anton Paar.	19
Figura 16 - Medidor LCR, da marca Philips, com termóstato Haake acoplado.	21
Figura 17 – Célula condutimétrica da Sentek e respetivo invólucro de vidro.	21
Figura 18 – Densímetro/ velocímetro, da marca Anton Paar.	22
Figura 19 – Representação esquemática das células de densidade e de velocidade de som. ^[26]	23
Figura 20 – Reómetro, da marca TA instruments.	23
Figura 21 – Viscosímetro capilar de Ostwald.	24
Figura 22 - Sintetizador de microondas, da marca CEM Corporation.	25
Figura 23 - Espetrómetro de IV, da marca Bruker.	27
Figura 24 – HPLC Alliance, da marca Waters.	28
Figura 25 - DES ETA 1:6, líquido.	33
Figura 26 - DES EDA 1:4, sólida	33
Figura 27 – DES EDA 1:3 líquido (esquerda) e sólida (direita).	33
Figura 28 - Cromatograma obtido pelo GC-MS para a etanolamina.	34
Figura 29 - Cromatograma obtido pelo GC-MS para a etilenodiamina.	34

Figura 30 - Variação da percentagem de água nos DES com ETA em função de x_{ETA} .	40
Figura 31 - Variação da percentagem de água nos DES com EDA em função de x_{EDA} .	40
Figura 32 – Variação da percentagem de água para os DES com EDA, ETA e Eg em função de x_{HBD} .	41
Figura 33 – Espectro de UV-Vis obtido para a betaína (30) em ChCl:EDA (1:3).	44
Figura 34 – Variação de α_{NMe_2} para os DES com ETA em função de x_{ETA} .	45
Figura 35 – Variação de α_{NMe_2} para os DES com EDA em função de x_{EDA} .	45
Figura 36 – Variação de $\pi^*_{NMe_2}$ para os DES com ETA em função de x_{ETA} .	46
Figura 37 - Variação de $\pi^*_{NMe_2}$ para os DES com EDA em função de x_{EDA} .	46
Figura 38 - Variação de β_{NH_2} para os DES com ETA em função de x_{ETA} .	47
Figura 39 - Variação de β_{NH_2} para os DES com EDA em função de x_{EDA} .	47
Figura 40 - Variação de E_T (30) para os DES com ETA em função de x_{ETA} .	48
Figura 41 - Variação de E_T (30) para os DES com EDA em função de x_{EDA} .	48
Figura 42 – Variação de E_T^N (30) para os DES com ETA, EDA e Eg em função de x_{HBD} .	49
Figura 43 – Variação de α_{NMe_2} para os DES com ETA, EDA e Eg em função de x_{HBD} .	49
Figura 44 – Variação de $\pi^*_{NMe_2}$ para os DES com ETA, EDA e Eg em função de x_{HBD} .	50
Figura 45 - Variação de β_{NH_2} para os DES com ETA, EDA e Eg em função de x_{HBD} .	50
Figura 46 - Variação dos índices de refração dos DES com ETA em função da temperatura.	51
Figura 47 - Variação dos índices de refração dos DES com EDA em função da temperatura.	51
Figura 48 - Variação dos índices de refração dos DES com ETA, EDA e Eg em função da temperatura.	52
Figura 49 – Variação de σ vs. G para a célula 4.	53
Figura 50 - Variação de σ vs. G para a célula 6.	53
Figura 51 - Variação da condutividade elétrica dos DES com ETA em função da temperatura.	54
Figura 52 - Variação da condutividade elétrica dos DES com EDA em função da temperatura.	55
Figura 53 – Variação do logaritmo das condutividades em função do inverso da temperatura para os DES com ETA.	56

Síntese e caracterização físico-química de solventes eutéticos profundos e comparação da sua capacidade extrativa com a de métodos convencionais

Figura 54 – Variação do logaritmo das condutividades em função do inverso da temperatura para os DES com EDA..	56
Figura 55 – Variação da condutividade elétrica para os DES com Eg, ETA, e EDA em função da temperatura.	58
Figura 56 – Energias de ativação obtidas para todos os DES em função de x_{HBD} e respectivos erros associados.	58
Figura 57 - Variação da velocidade do som para os DES com ETA em função da temperatura.	59
Figura 58 - Variação da velocidade do som para os DES com EDA em função da temperatura.	59
Figura 59 - Variação da velocidade do som para os DES com ETA e EDA em função da temperatura.	60
Figura 60 - Variação da densidade dos DES com ETA em função da temperatura.	61
Figura 61 - Variação da densidade dos DES com EDA em função da temperatura.	62
Figura 62 – Variação da densidade em função da temperatura para os DES com Eg, ETA e EDA.	62
Figura 63 - Variação do volume molar em função da temperatura para os DES com ETA.	63
Figura 64 - Variação do volume molar em função da temperatura para os DES com EDA.	64
Figura 65 – Variação do volume molar em função da temperatura para todos os DES.	64
Figura 66 – Coeficiente de expansão isobárico em função de x_{HBD} .	65
Figura 67 - Variação da compressibilidade isentrópica dos DES com ETA em função da temperatura.	66
Figura 68 - Variação da compressibilidade isentrópica dos DES com EDA em função da temperatura.	67
Figura 69 - Variação da compressibilidade isentrópica dos DES com ETA e EDA em função da temperatura.	67
Figura 70 - Variação da compressão isentrópica molar dos DES com ETA e EDA em função da temperatura.	68
Figura 71 – Variação da viscosidade cinemática no DES com ETA 1:6 em função da temperatura.	69
Figura 72 – Variação da viscosidade dinâmica nos DES com ETA 1:6 e Eg 1:6 em função da temperatura.	70

Figura 73 – Variação do logaritmo da viscosidade dinâmica para o DES com ETA 1:6 em função do inverso da temperatura.	71
Figura 74 - Testes de solubilidade dos DES com hexano.	75
Figura 75 - Testes de solubilidade dos DES com metanol.	75
Figura 76 - Testes de solubilidade dos DES com acetonitrilo.	75
Figura 77 - Adição de hexano à solução de DES (EDA 1:9) + extrato.	77
Figura 78 - Adição de ACN à solução de DES (EDA 1:9) + extrato.	78
Figura 79 - Adição de ACN ao extrato do DES (EDA 1:9) , T_{amb} .	78
Figura 80 – TLC em EtOH do DES ETA 1:9	79
Figura 81 – TLC em EtOH do DES EDA 1:9	79
Figura 82 – TLC em água do DES EDA 1:9	79
Figura 83 - Espetros UV-Vis do cloreto de colina, DES EDA 1:9 e extrato.	80
Figura 84 - Espetros FTIR do cloreto de colina, EDA, DES EDA 1:9 e extrato.	80
Figura A. 1 - Certificado de análise da ETA	94
Figura A. 2 - Certificado de análise da EDA	95
Figura A. 3 - Espetro de massa da impureza da ETA, com RT = 7,899 min	96
Figura A. 4 - Espetro de massa da impureza da ETA, com RT = 8,058 min	96
Figura A. 5 - Espetro de massa da impureza da ETA, com RT = 8,258 min	96
Figura A. 6 - Espetro de massa da impureza da EDA, com RT = 1,993 min	96
Figura A. 7 - Espetro de massa da impureza da EDA, com RT = 2,740 min	97
Figura A. 8 - Espetro UV-Vis da sonda betaína (30) em ETA 1:6, a 323,15 K.	100
Figura A. 10 - Espetro UV-Vis da sonda 4-nitroaniso em ETA 1:6, a 323,15 K.	100
Figura A. 9 - Espetro UV-Vis da sonda betaína (30) em ETA 1:6, a 323,15 K.	100
Figura A. 11 - Espetro UV-Vis da sonda 4-nitroaniline em ETA 1:6, a 323,15 K.	100
Figura A. 12 - Espetro UV-Vis da sonda 4-nitrofenol em ETA 1:6, a 323,15 K.	101

Índice de tabelas

Tabela 1 - Classificação dos DES.	3
Tabela 2 - Compostos utilizados como HBA e HBD.	4
Tabela 3 - Diferentes preparações de DES feitas.	13
Tabela 4 - Reagentes utilizados para a preparação dos DES.	13
Tabela 5 - Rampa de temperaturas na coluna do GC.	14
Tabela 6 - Temperaturas do detetor de massas do GC.	14
Tabela 7 - Condições do GC.	15
Tabela 8 - Reagentes utilizados para as análises de KF.	15
Tabela 9 - Sondas utilizadas para a determinação dos parâmetros solvatocrômicos.	18
Tabela 10 - Lista de padrões de condutividade de KCl utilizados.	21
Tabela 11 - Reagentes utilizados para as extrações	25
Tabela 12 - Condições utilizadas no sintetizador de microondas, para o hexano e para o metanol.	25
Tabela 13 - Condições utilizadas no sintetizador de microondas, para o acetonitrilo e para os DES.	26
Tabela 14 - Reagentes utilizados para a análise de HPLC.	29
Tabela 15 - Diferentes composições de DES testadas.	32
Tabela 16 - Composições molares dos DES preparados.	33
Tabela 17 - Possíveis impurezas detadas no GC-MS, para os solventes puros ETA e EDA.	36
Tabela 18 - Comprimentos de onda médios obtidos experimentalmente e respetivos valores da literatura para os solventes EDA e ETA.	42
Tabela 19 – Valores de α obtidos experimentalmente e valores da literatura para os solventes puros EDA e ETA.	42
Tabela 20 – Valores de π^* obtidos experimentalmente e valores da literatura para os solventes puros EDA e ETA.	43
Tabela 21 – Valores de β obtidos experimentalmente e valores da literatura, para os solventes puros EDA e ETA.	43
Tabela 22 - Valores de $E_T(30)$ obtidos experimentalmente e valores da literatura para os solventes puros ETA e EDA.	43
Tabela 23 – Valores das constantes de célula experimentais e indicadas pelo fabricante para as células condutimétricas utilizadas.	54
Tabela 24 – Valores de energias de ativação para os DES com aminas, obtidos a partir da variação da condutividade com a temperatura.	57

Tabela 25 - Valores de B e τ_0 , obtidos durante a calibração do densímetro.	61
Tabela 26 - Coeficientes de expansão isobáricos dos DES com ETA e EDA.	65
Tabela 27 - Energia de ativação obtida a partir da viscosidade dinâmica.	71
Tabela 28 - Ensaios realizados para o hexano e o metanol, para otimização dos parâmetros experimentais (aplicados ao caroço).	72
Tabela 29 - Rendimentos obtidos para os ensaios realizados com o caroço.	73
Tabela 30 - Rendimentos obtidos para os ensaios realizados com a semente inteira.	74
Tabela 31 - Rendimentos obtidos para os ensaios realizados com a casca + polpa.	74
Tabela 32 – Rendimento obtido para a MAE com ACN aplicada ao caroço.	76
Tabela 33 - Condições operacionais da MAE com os DES.	76
Tabela 34 - Testes realizados para a extração sólido-líquido.	78
Tabela A. 1 – Conteúdo em água nos DES com ETA.	98
Tabela A. 2 – Conteúdo em água nos DES com EDA.	98
Tabela A. 3 – Valores de λ obtidos para os DES com ETA.	102
Tabela A. 4 - Valores de λ obtidos para os DES EDA 1:3, EDA 1:4 e EDA 1:5.	102
Tabela A. 5 - Valores de λ obtidos para os DES EDA 1:6 e EDA 1:9.	103
Tabela A. 6 – Parâmetros solvatocrómicos obtidos para os DES com ETA.	104
Tabela A. 7 - Parâmetros solvatocrómicos obtidos para os DES EDA 1:3, EDA 1:4 e EDA 1:5.	104
Tabela A. 8 - Parâmetros solvatocrómicos obtidos para os DES EDA 1:6 e EDA 1:9.	105
Tabela A. 9 - Índices de refração obtidos para os DES com ETA.	106
Tabela A. 10 - Índices de refração obtidos para os DES EDA 1:4 e EDA 1:5.	106
Tabela A. 11 - Índices de refração obtidos para os DES EDA 1:6 e EDA 1:9.	106
Tabela A. 12 - Valores de condutância obtidos para os DES com ETA.	108
Tabela A. 13 – Valores de condutância obtidos para os DES EDA 1:4 e EDA 1:5.	108
Tabela A. 14 - Valores de condutância obtidos para os DES EDA 1:6 e EDA 1:9.	109
Tabela A. 15 - Condutividades obtidas para os DES com ETA.	110
Tabela A. 16 - Condutividades obtidas para os DES EDA 1:4 e EDA 1:5.	110
Tabela A. 17 - Condutividades obtidas para os DES EDA 1:6 e EDA 1:9.	111
Tabela A. 18 – Velocidades do som obtidas para os DES com ETA.	112
Tabela A. 19 – Velocidades do som obtidas para os DES EDA 1:4 e EDA 1:5.	112
Tabela A. 20 – Velocidades do som obtidas para os DES EDA 1:6 e EDA 1:9.	112
Tabela A. 21 - Densidades obtidas para o DES com ETA.	113
Tabela A. 22 - Densidades obtidas para o DES EDA 1:4 e EDA 1:5.	113

Síntese e caracterização físico-química de solventes eutéticos profundos e comparação da sua capacidade extrativa com a de métodos convencionais

Tabela A. 23 - Densidades obtidas para o DES EDA 1:6 e EDA 1:9.	113
Tabela A. 24 - Volumes molares obtidos para os DES com ETA.	114
Tabela A. 25 - Volumes molares obtidos para os DES EDA 1:4 e EDA 1:5.	114
Tabela A. 26 - Volumes molares obtidos para os DES EDA 1:6 e EDA 1:9.	114
Tabela A. 27 – Valores de compressibilidade isentrópica obtidos para os DES com ETA.	115
Tabela A. 28 – Valores de compressibilidade isentrópica obtidos para os DES EDA 1:4 e EDA 1:5.	115
Tabela A. 29 – Valores de compressibilidade isentrópica obtidos para os DES EDA 1:6 e EDA 1:9.	115
Tabela A. 30 – Valores de compressão isentrópica molar obtidos para os DES com ETA.	116
Tabela A. 31 – Valores de compressão isentrópica molar obtidos para os DES EDA 1:4 e EDA 1:5.	116
Tabela A. 32 – Valores de compressão isentrópica molar obtidos para os DES EDA 1:6 e EDA 1:9.	116
Tabela A. 33 – Valores de viscosidade dinâmica e cinemática obtidos para o DES ETA 1:6.	117

Síntese e caracterização físico-química de solventes eutéticos profundos e comparação da sua capacidade extrativa com a de métodos convencionais

1 Introdução teórica

1.1 Considerações gerais

Um solvente eutético profundo (do termo inglês *Deep Eutectic Solvents* - DES) tem sido descrito como uma mistura formada através da junção de dois ou mais componentes puros, sólidos ou líquidos, em que pelo menos um deles é um aceitador de ligações por pontes de hidrogénio (HBA – *Hydrogen Bond Acceptor*), frequentemente um sal, e o outro composto um doador de ligações por pontes de hidrogénio (HBD – *Hydrogen Bond Donor*), nomeadamente um álcool, uma amina ou um ácido, entre outros.^[1,2] A junção destes dois componentes forma uma mistura líquida com um ponto de fusão muito mais baixo que os dos compostos de partida – a chamada mistura eutética.^[3-6]

Para um solvente eutético profundo poder ser considerado significativamente diferente de uma qualquer mistura eutética, deve ser definido como uma mistura de compostos puros para os quais o ponto eutético é inferior ao de uma mistura líquida ideal – *vd.* Figura 1.^[6] Se misturarmos dois componentes puros com temperaturas de fusão $T_{fus,1}$ e $T_{fus,2}$, a temperatura de fusão da mistura eutética ideal ($T_{E,ideal}$) não resulta de uma combinação linear entre as temperaturas de fusão dos compostos de partida, a uma dada composição (linha vermelha). Porém, numa mistura eutética

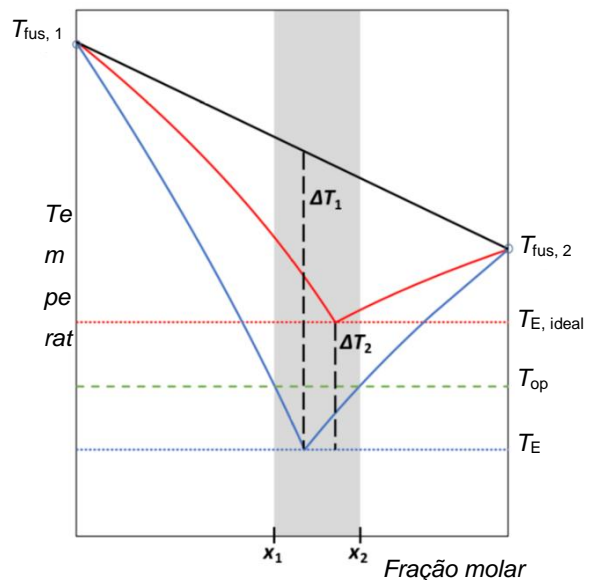


Figura 1 - Diagrama de fases de uma mistura eutética binária. A linha a vermelho representa uma mistura eutética ideal e a linha a azul uma mistura eutética profunda.^[6]

profunda, existe um abaixamento adicional da temperatura eutética face à temperatura eutética ideal ($T_{E,ideal}$), como indicado na Figura 1 (T_E , linha a azul). Ou seja, numa mistura eutética profunda a temperatura eutética está abaixo da de uma mistura líquida ideal (desvio negativo à idealidade) e a depressão na temperatura de fusão deve ser tal que a mistura deve permanecer líquida, para um dado intervalo de composições, à temperatura operacional de trabalho, normalmente a temperatura ambiente.^[6]

Síntese e caracterização físico-química de solventes eutéticos profundos e comparação da sua capacidade extrativa com a de métodos convencionais

Contrariamente ao que tem sido apresentado na literatura, muito recentemente Coutinho *et al.* vêm defender que os DES não se formam a uma dada proporção estequiométrica definida, normalmente associada a uma ligação por pontes de hidrogénio do tipo HBA-HBD muito forte, mas sim num dado intervalo de composições, específico para cada mistura (*i.e.*, entre x_1 e x_2 na Figura 1).^[6]

As misturas eutéticas possuem propriedades semelhantes à de outra classe de solventes muito estudada, os líquidos iónicos (ILs), tais como pressão de vapor baixa, elevada estabilidade térmica e elevada viscosidade.^[2] As misturas eutéticas são, contudo, muito atrativas por serem baratas e fáceis de preparar, por apresentarem baixa volatilidade e por serem biodegradáveis e biocompatíveis.^[7] Alguns DES apresentam, ainda, uma menor toxicidade e são menos prejudiciais para o ambiente comparativamente com solventes orgânicos convencionais ou mesmo líquidos iónicos. No entanto, este tipo de solventes apresentam a desvantagem de não serem quimicamente inertes quando comparados com outros solventes, como os ILs.^[2, 5, 7, 8]

Os DES podem ser classificados em quatro categorias com base na natureza do composto utilizado. DES de tipo I são compostos por um sal de amónio quaternário e um metal clorado; os de tipo II são compostos por um sal de amónio quaternário e um metal hidratado; os de tipo III são compostos por um sal de amónio quaternário e um HBD e os de tipo IV são constituídos por um metal clorado e um HBD. A Tabela 1 mostra a fórmula geral dos diferentes tipos de DES e um exemplo para cada um deles.^[2]

Tabela 1 - Classificação dos DES.

	Fórmula geral	Termos	Exemplos
Tipo I	$Cat^+X^- + zMCl_x$	M = Zn, In, Sn, Al, Fe	ChCl + ZnCl ₂
Tipo II	$Cat^+X^- + zMCl_x \cdot yH_2O$	M = Cr, Ni, Cu, Fe, Co Z	ChCl + CoCl ₂ ·6H ₂ O
Tipo III	$Cat^+X^- + zRZ$	Z = OH, COOH, CONH ₂	ChCl + Urea
Tipo IV	$MCl_x + RZ$	M = Zn, Al; Z = OH, CONH ₂	ZnCl ₂ + Urea

1.2 Utilização de DES envolvendo aminas

Um dos sistemas eutéticos mais estudados é a mistura de cloreto de colina com etilenoglicol – Figura 2. Este DES é muito estável à temperatura ambiente, na proporção 1:2. Nos últimos anos têm sido desenvolvidos no Grupo de Estrutura e Reatividade do Centro de Química e Bioquímica diversos trabalhos no âmbito da

caracterização físico-química deste DES. ^[9-11] Neste trabalho foram utilizados outros solventes como HBD, mas tendo como base a estrutura do etilenoglicol (Eg), com o objetivo de se estudar o efeito da substituição de um ou dois dos seus grupos -OH sobre um conjunto de propriedades físico-químicas e estruturais normalmente usadas para caracterizar estes sistemas.

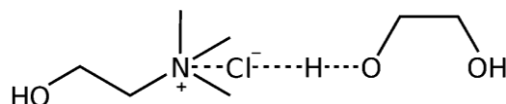


Figura 2 - Estrutura de um DES de etilenoglicol (HBD) com cloreto de colina (HBA).

Assim, o primeiro solvente escolhido correspondeu à substituição de um dos grupos -OH do etilenoglicol por um grupo -NH₂, obtendo-se assim a etanolamina (ETA). O segundo correspondeu à substituição de ambos os grupos -OH por grupos -NH₂, o que conduziu à etilenodiamina (EDA) – Tabela 2 –, ambos DES de tipo III, de acordo com a classificação da Tabela 1.

A proporção de cada componente da mistura mostrou ser um fator importante para formar DES estáveis à temperatura ambiente e como tal foi necessário testar diferentes proporções. A identificação das composições eutéticas foi feita com base na inspeção visual das misturas (*i.e.*, da observação da sua estabilidade à temperatura ambiente) e através da caracterização das suas propriedades físico-químicas e estruturais.

Tabela 2 - Compostos utilizados como HBA e HBD.

HBA	HBD	
<p>Cloreto de colina (ChCl)</p>	<p>Etanolamina (ETA)</p>	<p>Etilenodiamina (EDA)</p>

1.3 Caracterização de DES e de materiais de partida

Parâmetros solvatocrómicos de polaridade, densidades, velocidades do som, viscosidades, índices de refração e tensões superficiais são algumas das propriedades mais usadas para caracterizar misturas de solvente, incluindo misturas eutéticas. Também a avaliação da quantidade de água presente em misturas eutéticas se tem revelado um aspeto muito importante a ter em conta na preparação deste tipo

Síntese e caracterização físico-química de solventes eutéticos profundos e comparação da sua capacidade extrativa com a de métodos convencionais

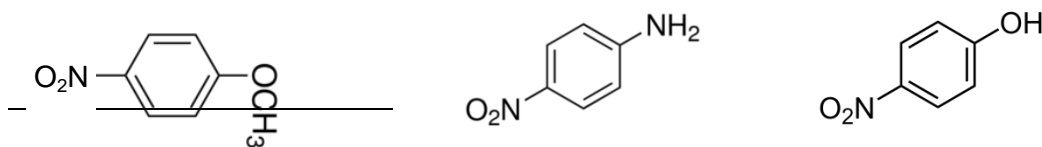
de solventes que, sendo higroscópicos, devem ser preparados tanto quanto possível em ambiente de humidade controlada.

1.3.1 Parâmetros solvatocrómicos

A polaridade¹, p.e., de misturas eutéticas, é muito afetada pela presença de co-solventes (e.g., água) quer como impureza quer por adição deliberada. Existem muitas misturas eutéticas profundas que são higroscópicas devido à sua natureza hidrofílica^[1] e, como tal, é comum encontrar vestígios de água como impureza na amostra, pelo que a sua preparação deve ser feita em ambiente tendencialmente isento de água..^[3]

O solvatocromismo é uma propriedade relacionada com a mudança da posição, intensidade e forma das bandas de absorção de uma dada substância consoante a natureza do solvente. A utilização de sondas solvatocrómicas que são substâncias sensíveis a diferentes tipos de interação com o solvente, é uma ferramenta muito útil para avaliar e medir a polaridade de solventes.^[13]

A caracterização dos DES em termos da sua polaridade, entendida na sua aceção mais geral, continua a ser muito incipiente e por isso muito necessária. À semelhança de outros tipos de solventes, também neste caso é possível recorrer ao parâmetro $E_T(30)$ de Dimroth e Reichardt para a determinação da dipolaridade e da acidez de ligações por pontes de hidrogénio da mistura, bem como aos parâmetros de Kamlet e Taft para quantificar a capacidade de doação de ligações por pontes de hidrogénio (α , acidez), a capacidade de aceitação de ligações por pontes de hidrogénio (β , basicidade) e a dipolaridade/ polarizabilidade (π^*) dos DES. Inicialmente Kamlet e Taft propuseram o uso de várias sondas solvatocrómicas para determinar a polaridade de um solvente.^[14] Porém, mais tarde, Laurence e Nicolet propuseram a utilização de apenas cinco sondas solvatocrómicas com o mesmo objetivo, a saber: 4-nitroanisole, 4-nitroanilina, 4-nitrofenol, *N,N*-dimetil-4-nitroanilina e betaína (30) ou 1-fenolato de 2,6-difenil-4-(2,4,6-



¹ Em 1994, Reichardt apresentou a polaridade como a capacidade de solvatação dos solventes, que por sua vez depende da ação de todas as interações moleculares possíveis (específicas e não específicas) entre iões ou moléculas de soluto e moléculas de solvente, excluindo todas as interações que conduzam a alterações químicas dos iões ou moléculas de soluto (como protonação, oxidação, redução, formação de complexos, etc.), definição que é hoje em dia globalmente aceite. ^[12]

trifenilpiridínio) – Figuras 3 a 7 . [12, 15, 16]

Figura 3 - 4-Nitroan OCH_3

Figura 4 - 4-Nitroanilina.

Figura 5 - 4-Nitrofenol.

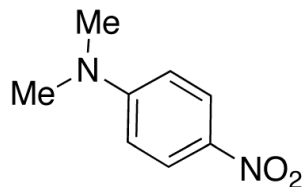


Figura 6 - *N,N*-Dimetil-4-nitroanilina.

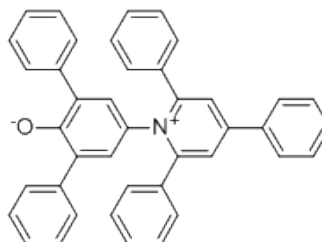


Figura 7 - Betaína (30).

O parâmetro $E_T(30)$ mede a energia de transição molar da sonda solvatocrômica betaína (30) num dado solvente ou mistura de solventes, calculada com base no valor do comprimento de onda, λ , do máximo do seu espectro de absorção– equação 1. [12, 13, 16]

$$E_T(30) = \frac{28\,590}{\lambda_{\text{betaína (30)}}(\text{nm})} \quad (1)$$

A sonda solvatocrômica betaína (30) foi a trigésima betaína a ser sintetizada e tem sido utilizada como escala de polaridade para um grande conjunto de solventes, tendo já sido testada em mais de 360 solventes orgânicos puros e para um grande número de misturas binárias. Quando não é possível utilizar esta sonda, por reagir, por exemplo, com o solvente, é possível recorrer a outras sondas, como a betaína (33) – Figura 8 –adequada para solventes fortemente ácidos como é o caso dos DES. Como existem valores tabelados de E_T nas duas escalas para vários solventes e uma boa correlação entre eles, é sempre possível determinar o valor de $E_T(30)$ com base no valor de $E_T(33)$ e vice-versa [17] Um outro problema da betaína (30) prende-se com a sua baixa solubilidade em água e também em solventes apolares, pelo que outros derivados da betaína (30) têm sido desenvolvidos para ultrapassar estas limitações.

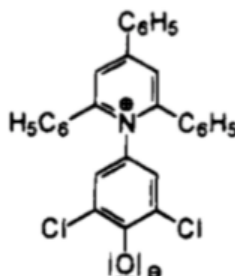


Figura 8 -Betaína (33). [15]

O parâmetro $E_T(30)$ foi posteriormente normalizado para o tornar adimensional, conduzindo ao parâmetro $E_T^N(30)$ definido de acordo com a equação 2 em que se

Síntese e caracterização físico-química de solventes eutéticos profundos e comparação da sua capacidade extrativa com a de métodos convencionais

utilizou como solvente de referência menos polar o tetrametilsilano (TMS), $E_T^N = 0$, e como solvente mais polar a água, $E_T^N = 1$.

$$E_T^N(30) = \frac{E_T(30) - 30,7}{32,4} \quad (2)$$

A escala π^* mede todas as interações intermoleculares não específicas soluto-solvente, e é uma medida mista de dipolaridade e polarizabilidade do solvente. Para a medição destas interações são hoje em dia utilizadas duas sondas, o 4-nitroanisole e a *N,N*-dimetil-4-nitroanilina, conduzindo cada uma delas a uma sub-escala de π^* diferente: π_{OMe}^* e $\pi_{NMe_2}^*$, respetivamente. Os valores destas escalas são obtidos a partir do número de onda, $\bar{\nu}$, da banda de transição de maior energia, da sonda num dado solvente, como mostra a equação 3 para a escala $\pi_{NMe_2}^*$ e a equação 4 para a escala π_{OMe}^* , estando os valores de $\bar{\nu}$ expressos em kilo Kaiser ($1 \text{ kK} = 10^3 \text{ cm}^{-1}$). Estas duas escalas foram normalizadas utilizando como solventes de referência o ciclohexano, para o qual $\pi^* = 0$ e o dimetilsulfóxido (DMSO) para o qual $\pi^* = 1$. É comum usar-se a média dos valores dados pelas duas escalas. ^[13, 17, 18, 19]

$$\pi_{NMe_2}^* = \frac{\bar{\nu}_{(N,N\text{-dimetil-4-nitroanilina})\text{Solvente}} - 28,18}{-3,52} \quad (3)$$

$$\pi_{OMe}^* = \frac{\bar{\nu}_{(4\text{-nitroanisole})\text{Solvente}} - 34,12}{-2,4} \quad (4)$$

A escala β é uma medida das interações específicas soluto-solvente relacionadas com a basicidade de solventes aceitadores de ligações por pontes de hidrogénio. Para a medição deste parâmetro são utilizados dois pares de sondas: o primeiro constituído pelo 4-nitroanisole e pelo 4-nitrofenol, que possuem o grupo -OH como doador de ligações por pontes de hidrogénio, e um segundo par constituído pelas sondas *N,N*-dimetil-4-nitroanilina e 4-nitroanilina, que possuem o grupo -NH como doador de ligações por pontes de hidrogénio. Do primeiro par de sondas resulta a escala β_{OH} (equação 5) e do segundo resulta a escala β_{NH_2} (equação 6). Estas escalas foram normalizadas utilizando a hexametilsfosforamida e o ciclohexano como solventes de referência, com valores de $\beta = 1$ e $\beta = 0$, respetivamente. ^[13, 17, 18, 19]

$$\beta_{OH} = \frac{1,0434 \times \bar{\nu}_{(4\text{-nitroanisole})\text{Solvente}} - 0,57 - \bar{\nu}_{(4\text{-nitrofenol})\text{Solvente}}}{2} \quad (5)$$

$$\beta_{NH_2} = \frac{0,984 \times \bar{\nu}_{(N,N\text{-dimetil-4-nitroanilina})\text{Solvente}} + 3,49 - \bar{\nu}_{(4\text{-nitroanilina})\text{Solvente}}}{2,759} \quad (6)$$

A escala α mede as interações específicas soluto-solvente relacionadas com a acidez de solventes dadores de ligações por pontes de hidrogénio quando

comparadas com as interações soluto-metanol (para as quais $\alpha = 1$). Tal como para a medição da basicidade, também neste caso são utilizados dois pares de sondas para definir duas sub-escalas: o primeiro par é constituído pelo 4-nitroanisole e pela betaína (30) e define a sub-escala α_{OMe} (equação 7), e o segundo par pelas sondas *N,N*-dimetil-4-nitroanilina e betaína (30) que define a sub-escala α_{NMe2} (equação 8).^[13, 17, 18, 19] À semelhança do que sucede com π^* , também no caso de α é costume fazer-se a média dos valores dados pelas duas sub-escalas.

$$\alpha_{OMe} = \frac{1,873 \times \bar{v}_{(4\text{-nitroanisole})\text{Solvente}} - 74,58 + \bar{v}_{(\text{betaína (30)})\text{Solvente}}}{6,24} \quad (8)$$

$$\alpha_{NMe2} = \frac{1,318 \times \bar{v}_{(N,N\text{-dimetil-4-nitroanilina})\text{Solvente}} - 47,7 + \bar{v}_{(\text{betaína (30)})\text{Solvente}}}{5,47}$$

1.3.2 Determinação do conteúdo em água

Dado o carácter higroscópico de muitos DES, o controlo da quantidade de água presente nos solventes é muito importante, uma vez que a sua presença pode afetar significativamente as propriedades medidas. Este controlo pode ser feito através de titulações de *Karl Fischer* (KF).

A técnica de *Karl Fischer* é uma análise química que tem como base a oxidação de dióxido de enxofre pelo iodo, que ocorre em metanol – equação 9. Esta reação só acontece na presença de água e, como tal, sabendo a quantidade formada de $[\text{RNH}]\text{SO}_4\text{CH}_3$ é possível saber qual a quantidade de água existente na solução.^[20]



Existem dois tipos de titulação de *Karl Fischer*: o método volumétrico e o método coulométrico. Na titulação volumétrica a amostra é colocada na solução de dióxido de enxofre em metanol e o iodo é adicionado por uma bureta automática até ficar em excesso na solução. Uma vez que se sabe a quantidade exata de iodo adicionado, é possível determinar, por estequiometria, a quantidade de água na amostra.^[20] Na titulação coulométrica, o iodo é gerado diretamente na célula de titulação, através de oxidação eletroquímica do ião iodeto durante a titulação. Quando a célula geradora deteta que o iodo parou de reagir, esta para de gerar iodo. A quantidade de eletricidade requerida no processo permite determinar a quantidade de iodo produzida, através da equação de Faraday, equação 10.^[20]

$$m = \frac{Q \times E}{F} \quad (10)$$

Síntese e caracterização físico-química de solventes eutéticos profundos e comparação da sua capacidade extrativa com a de métodos convencionais

em que m representa a massa da substância gerada pela carga elétrica (neste caso do iodo), E corresponde ao equivalente-grama do iodo, Q é a carga elétrica aplicada no sistema e F é a constante de Faraday (96485.33289(59) C mol⁻¹).

1.4 Aplicações dos DES

Os DES têm vindo a ser muito estudados nos últimos anos e identificadas diversas aplicações para esta nova classe de solventes.

Exemplos de aplicações de DES são, entre outras, a sua utilização como material lubrificante - devido à sua baixa tensão superficial -, aplicações na indústria eletroquímica - devido à sua condutividade elevada -, diversas aplicações como solventes em processos de síntese orgânica, produção de biodiesel, uso como agentes transportadores de fármacos e extrações. [2, 3, 8, 21, 22]

1.4.1 Utilização de DES em processos de extração

Dada a vasta utilização de solventes eutéticos profundos em processos de extração, um dos objetivos deste trabalho, a par da caracterização físico-química e estrutural destes sistemas, foi o estudo da sua capacidade extrativa. O substrato utilizado para a extração com os DES foi a espécie *Chamaerops humilis* L., também conhecida como palmeira anã. A palmeira anã pertence à família das *Arecaceae*, é uma planta nativa da zona do mediterrâneo, sudoeste da europa e noroeste de África e é considerada uma planta medicinal. [23] A principal característica da palmeira anã é, como o próprio nome indica, o facto de não crescer tanto como as palmeiras comuns, medindo tipicamente entre 1 a 3 metros de altura. Estas plantas apesar de apresentarem potencial interesse medicinal, foram ainda pouco estudadas do ponto de vista das suas propriedades. [23,24] No caso concreto deste trabalho, a técnica utilizada para a extração dos componentes da palmeira anã foi uma técnica de microondas. Esta técnica tem vindo a destacar-se face a métodos convencionais como a extração por Soxhlet e a extração supercrítica, devido às suas diversas vantagens como o facto de requerer quantidades de solvente muito pequenas, ter um tempo de extração reduzido, levar a rendimentos normalmente elevados e ter um baixo custo. [25]

Assim sendo, este trabalho tem como objetivo a preparação e caracterização físico-química de dois DES: ChCl:ETA e ChCl:EDA e a comparação das suas propriedades com as do DES ChCl:Eg. Para além disso, também se pretende neste trabalho comparar a capacidade extrativa dos DES com a de solventes convencionais, na extração de compostos da palmeira anã, recorrendo à técnica de MAE.

Síntese e caracterização físico-química de solventes eutéticos profundos e comparação da sua capacidade extrativa com a de métodos convencionais

2 Parte experimental

Neste capítulo será descrito o procedimento experimental utilizado para a preparação de solventes eutéticos profundos assim como a descrição experimental das técnicas utilizadas para a sua caracterização e os reagentes e equipamentos utilizados.

2.1 Preparação dos DES

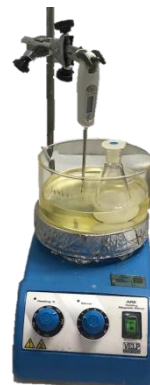
O procedimento iniciou-se com a determinação da quantidade necessária de cloreto de colina para as proporções (molares) de eutético e volume final pretendidos. Após determinada a quantidade de cloreto de colina (ChCl), este foi pesado numa balança analítica da marca Precisa, com um *range* de leitura de 0,01 a 120 g \pm 0,001 g; para massas maiores utilizou-se uma balança analítica da marca Mettler Toledo com um *range* de leitura de 0,02 g a 310 g \pm 0,01 g). O ChCl pesado é colocado num exsiccador a secar durante pelo menos dois dias.

Após a secagem do cloreto de colina este foi pesado novamente na mesma balança e foi com base neste valor que se determinou a quantidade necessária de HBD. Em seguida, prosseguiu-se com a pesagem da espécie HBD, neste caso ETA ou EDA.

A preparação das misturas eutéticas foi realizada através da adição do cloreto de colina ao HBD num ambiente de humidade reduzida (caixa de luvas saturada em nitrogénio – Figura 9). Após a mistura dos dois componentes, o recipiente onde estava o ChCl voltou a ser pesado para se contabilizar o remanescente e corrigir a concentração de cada espécie.

Em seguida, a mistura eutética foi aquecida numa placa de aquecimento com agitação - ARE Heating Magnetic Stirrer, Figura 10 (com uma escala de temperatura que vai desde os 273,15 K até aos 643,15 K) - até 373,15 K durante aproximadamente uma hora, com agitação baixa e constante (3, numa escala de 0 a 10), e depois deixada arrefecer à temperatura ambiente antes de prosseguir para as restantes

análises.



Síntese e caracterização físico-química de solventes eutéticos profundos e comparação da sua capacidade extrativa com a de métodos convencionais

Figura 9 - Caixa de luvas adaptada.

Figura 10 - Placa de aquecimento com agitação.

Foram preparados diferentes tipos de eutéticos, com diferentes reagentes e diferentes proporções teóricas – Tabela 3.

Tabela 3 - Diferentes preparações de DES feitas.

DES (HBA:HBD)	Proporção (HBA:HBD)
ChCl:ETA	1:1 a 1:9
ChCl:EDA	1:1 a 1:9

O uso de solventes adequados é um fator que pode influenciar os resultados obtidos e, como tal, estes devem ser escolhidos com o maior cuidado. Uma vez que alguns solventes utilizados (e até mesmo os DES que resultam DESes solventes) são higroscópicos é importante saber qual a quantidade de água que os solventes de partida contêm, assim como também é importante saber a pureza desses solventes.

Assim, tal como já foi referido, para a preparação das misturas eutéticas profundos utilizou-se como o aceitador de ligações por pontes de hidrogénio o cloreto de colina (ChCl) e como doadores a etanolmina (ETA) e a etilenodiamina (EDA), cujas características do fabricante estão na Tabela 4.

Tabela 4 - Reagentes utilizados para a preparação dos DES.

Composto	Marca	M / $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	Pureza/%	p.e./ K	n_D , a 293,15 K	% de água
Cloreto de colina ($\text{C}_5\text{H}_{14}\text{ClNO}$)	ACROS Organics	139,92	99,4	-	-	-
Etanolamina ($\text{OHC}_2\text{H}_4\text{NH}_2$)	ACROS Organics	61,08	99,9	443,15	1,4545	0,20
Etilenodiamina ($\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_2$)	ACROS Organics	60,10	99,9	390,15	1,4573	0,29

2.2 Cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massa (GC-MS)

A GC-MS é uma técnica muito utilizada para avaliar a pureza dos compostos e identificar algumas impurezas através do seu espectro de massas, uma vez que é

possível, na maior parte dos equipamentos, fazer uma comparação com uma biblioteca de espectros de massas para diversos compostos.

Neste trabalho, recorreu-se a esta técnica para se determinar a pureza dos solventes utilizados para preparação dos DES (*i.e.*, EDA e ETA).

O GC-MS utilizado (Figura 11) é um Agilent, com um cromatógrafo modelo 6890 Series, um detetor seletivo de massas modelo 5973 Network e um auto-injetor modelo 7683 Series.



Figura 11 - GC-MS utilizado, da marca Agilent.

A coluna utilizada é uma ZB5, da marca Zebron (Phenomenex) e tem 30 m comprimento x 0,25 mm diâmetro x 0,25 μm de espessura do filme.

2.2.1 Descrição de uma análise

A primeira coisa a ser feita foi a colocação da coluna e a definição das condições do método, no *software* do equipamento, indicadas nas Tabelas 5 a 7.

Tabela 5 - Rampa de temperaturas na coluna do GC.

- **Rampa de temperaturas da coluna**

Temperatura inicial/ K	Temperatura final/ K	Velocidade/ $\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$	Tempo que permanece na temp. final/ min
353,15	353,15	0	1
353,15	573,15	20	5

- **Temperatura do auto-injetor:** 553,15 K
- **Temperaturas do detetor**

Tabela 6 - Temperaturas do detetor de massas do GC.

Temperatura do detetor/ K	Temperatura da fonte do MS/ K	Temperatura do quadropolo/ K
553,15	503,15	423,15

- **Outras condições:**

Síntese e caracterização físico-química de solventes eutéticos profundos e comparação da sua capacidade extrativa com a de métodos convencionais

Tabela 7 - Condições do GC.

Tempo de corrida (min)	17
Volume de injeção (μL)	1
<i>Split ratio</i>	100 <
Pressão (psi)	14.3

Em seguida, colocou-se no carrossel três *vials*: um vazio (branco), um com ETA e outro com EDA e iniciaram-se as corridas. À medida que a análise ia decorrendo o cromatograma ia aparecendo. No final, sobreposaram-se o cromatograma do branco com o de cada uma das aminas, para se poder concluir quais são os picos que pertencem realmente às amostras de aminas e quais os que correspondem a impurezas da coluna.

2.3 Determinação do conteúdo em água

A determinação da quantidade de água foi feita através de análise de Karl Fischer. O equipamento utilizado foi o Easy Karl Fischer volumétrico, da marca Mettler Toledo – Figura 12 - com uma bureta de 10 mL que é utilizado para compostos com mais de 100 ppm de água). Este equipamento tem um intervalo de voltagem de 0 até 2000 mV, com uma resolução de $\pm 0,1$ mV a uma temperatura ambiente entre os 273,15 e os 313,15 K. As pesagens das amostras para esta análise foram realizadas numa balança analítica KERN AEJ, com uma escala entre 0,001 e 220 g, e uma incerteza de $\pm 0,001$ g.



Figura 12 - Karl Fischer volumétrico utilizado, da marca Mettler Toledo.

Os dados relativos aos reagentes utilizados para as análises de *Karl Fischer* encontram-se na Tabela 8.

Tabela 8 - Reagentes utilizados para as análises de KF.

Composto	Marca	$M/ \text{g.mol}^{-1}$	Pureza/ %	p.e./ K	ρ , a 293,15 K/ g.cm^{-3}
Ácido acético (CH_3COOH)	Panreac	60,05	99,7	-	1,051

Ácido salicílico ($\text{HOOC}_5\text{H}_4\text{COOH}$)	Fluka AG	138,12	> 99	-	-
Hydranal, Composite 5	Honeywell Fluka	-	-	467,15	1,17
Metanol Seco (CH_3OH)	Honeywell Fluka	32,04	-	337,15	0,79

2.3.1 Descrição de uma análise com etanolamina

Antes de qualquer ensaio, lê-se o valor da temperatura no laboratório, a percentagem de humidade e a pressão.

O solvente utilizado para as análises com etanolamina foi uma solução de ácido salicílico em metanol seco, na proporção de 1:6 (p/v).

Adicionaram-se cerca de 30 mL desta solução ao equipamento e titulou-se esta solução. Em seguida, tarou-se uma seringa com a amostra. Quando o equipamento ficou pronto para iniciar as medidas, fez-se *Start* e injetou-se a amostra (não mais do que 1 mL) no equipamento. Pesou-se depois a seringa vazia – a massa obtida é negativa e indica a quantidade de amostra injetada (m_0). O valor absoluto da massa foi introduzido no *software* do equipamento e, no fim da titulação, este indicou automaticamente a quantidade de água titulada em ppm ($m_{\text{água na solução}}$).

Para cada mistura fizeram-se pelo menos 3 medidas independentes.

2.3.2 Descrição de uma análise com etilenodiamina

O solvente utilizado para as análises com etilenodiamina foi também a solução de ácido salicílico em metanol seco, na proporção de 1:6 (p/v), tendo-se adicionado cerca de 30 mL desta solução ao equipamento e titular esta solução.

Para neutralizar a amostra foi, porém, neste caso, necessário pré-dissolvê-la numa solução de ácido acético em metanol seco, na proporção 1:5 (v/v). Assim, começou por tarar-se uma seringa com 1 mL dessa solução de ácido acético em metanol seco e injetou-se no equipamento. Pesando posteriormente a seringa vazia, obteve-se o valor da quantidade de solução injetada (m_1) que, introduzido no *software*, permite calcular a quantidade de água titulada no branco em ppm ($m_{\text{água no branco}}$).

Em seguida, pesou-se aproximadamente 0,5 g de amostra (m_2) para um recipiente e adicionaram-se 5 mL da solução de ácido acético:MeOH seco, registando o seu peso (m_3). Após a preparação desta solução, esta foi injetada (não mais do que 0,5 mL) no equipamento, registando-se a massa injetada, de modo semelhante ao que

Síntese e caracterização físico-química de solventes eutéticos profundos e comparação da sua capacidade extrativa com a de métodos convencionais

se fez para o branco. O equipamento indica depois, automaticamente, no fim da titulação, a quantidade de água presente na solução ($m_{\text{água na solução}}$).

Fizeram-se, pelo menos, 2 medidas independentes para o branco e 3 para cada mistura.

2.4 Espectrofotometria de UV-Vis

A determinação de parâmetros solvatocrômicos é uma das formas de caracterizar as misturas eutéticas. Estes parâmetros são determinados através de análises espectroscópicas na gama do UV-Vis. Estas análises foram, no presente trabalho, realizadas num espectrofotómetro Shimadzu (UV-1800) – Figura 13.

Este equipamento tem um *range* de leitura que vai desde os 190 até aos 1100 nm com uma repetibilidade de $\pm 0,1$ nm, uma largura de banda de 1 nm e com um intervalo de absorvância de aproximadamente -4 a 4 A, com uma repetibilidade de 0,001, 0,001, e 0,003 A, para valores lidos de absorvância de 0,5, 1 e 2 A respetivamente.

Estas análises foram efetuadas a 298,15 K (quando o DES era estável a essa temperatura) e a 323,15 K. A temperatura no compartimento das células foi controlada através de um banho termostático com circulação Julabo F12 (Figura 13), que permite ler a temperatura com uma precisão de ± 0.02 K.

Para a realização das análises espectroscópicas por UV-Vis, foram utilizadas as sondas solvatocrômicas já referidas: 4-nitroanisole, betaína (30), 4 – nitrofenol, 4 – nitroanilina e *N,N*- dimetil-4-nitroanilina. As especificações destas sondas encontram-se na Tabela 8.



Figura 13 - Espectrofotómetro UV-Vis utilizado, da marca Shimadzu, com termóstato Julabo acoplado.

Composto	Marca	$M/ \text{g.mol}^{-1}$	Pureza/ %
<i>N,N</i> - Dimetil-4-nitroanilina ($\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2$)	TCI	166,18	> 98

4-Nitroanilina (NO ₂ C ₆ H ₄ NH ₂)	Aldrich	138,13	> 99
4-Nitrofenol (NO ₂ C ₆ H ₄ OH)	Merck	139,11	> 99,5
Bataína (30) (C ₄₁ H ₂₉ NO)	Sigma-Aldrich	551,69	90
4-Nitroanisole (NO ₂ C ₆ H ₄ OCH ₃)	TCI	153,14	> 98

Tabela 9 - Sondas utilizadas para a determinação dos parâmetros solvatocrômicos.

Os espectros UV-Vis dos extratos, resultantes das extrações com DES, foram obtidos com um espectrómetro de UV-Vis, da marca Thermo Fisher, modelo Nicolet Evolution 300 – Figura 14. Este equipamento tem uma exatidão de $\pm 0,004$ A até 1 A, $\pm 0,006$ A até 2 A, e $\pm 0,012$ A até 3 A e opera entre 190 e 1100 nm, com uma exatidão de $\pm 0,3$ nm e uma repetibilidade de $\pm 0,1$ nm, e com uma largura de banda variável entre 0,5 e 4 nm.



Figura 14 - Espectrofotómetro UV-Vis, da marca Thermo Fischer.

2.4.1 Descrição de uma análise

A primeira coisa a fazer é ligar o equipamento e o banho termostático para a temperatura pretendida, inicialmente 298,15 K. Em seguida, as células de quartzo, de percurso ótico de 1 cm, foram lavadas com etanol e acetona de lavagem, sendo posteriormente secas sob corrente de nitrogénio. Esta lavagem ocorreu no início das análises e sempre que se procedeu à troca de amostra.

Preparadas as células, prosseguiu-se com construção da linha de base. Esta traça-se com ambas as células (a de referência e a da amostra) cheias com a mistura que se pretende analisar. A linha de base é traçada entre 250 e 700 nm e deve ser traçada as vezes necessárias até se obter uma linha o mais coincidente possível com o zero de absorvância, o que algumas vezes só se consegue após repetidas lavagens das células.

Em seguida, procedeu-se à preparação da amostra. Estas preparações foram feitas em frascos de rosca (de aproximadamente 20 mL), onde se adicionou cerca de 5 mL da mistura que se pretende analisar e uma quantidade muito pequena (quase vestigial) da sonda solvatocrômica. Esta solução foi agitada, manualmente ou em

Síntese e caracterização físico-química de solventes eutéticos profundos e comparação da sua capacidade extrativa com a de métodos convencionais

banho de ultrassons, de forma a garantir que fica totalmente homogénea. As quantidades adicionadas de sonda não foram pesadas porque apenas se pretende que as bandas tenham uma absorvância de aproximadamente 1,5 (preferencialmente entre 0,5 e 2,0), pelo que não há necessidade de se determinar uma concentração exata das soluções.

Traçada a linha de base, a célula de referência manteve-se com a mistura eutética em que se vai analisar o comportamento das sondas e a célula da amostra foi lavada, como referido anteriormente. Em seguida, colocou-se a solução preparada, da mistura eutética + sonda, na célula e introduziu-se no equipamento. Procedeu-se, então, às leituras entre 250 e 700 nm. Foram feitas 4 leituras para a mesma amostra.

Este procedimento foi realizado da mesma forma para as 5 sondas, embora a linha de base só se tenha voltado a fazer quando se mudou a mistura eutética. Para a realização das análises a 323,15 K, todo o procedimento anterior foi repetido, incluindo a construção de uma nova linha de base para cada mistura. As soluções só devem ser preparadas imediatamente antes de serem analisadas e só podem ser utilizadas uma vez, o que significa que quando se pretende fazer medições a outra temperatura foram preparadas novas soluções.

2.5 Refratometria

As medições de índices de refração foram feitas com um refratómetro da marca Anton Paar, modelo Abbemat 500 – Figura 15 - com um *range* de medida de índices de refração que vai desde 1,26 n_D a 1,72 n_D com uma incerteza de $\pm 0,000020 n_D$. Este equipamento tem um controlo de temperatura, capaz de controlar temperaturas entre 277,15 e 358,15 K, com uma incerteza de $\pm 0,03$ K.



Figura 15 – Refratómetro utilizado, da marca Anton Paar.

As leituras de todas as amostras foram realizadas entre 293,15 e 373,15 K, em intervalos de 5 K. A cada temperatura fizeram-se pelo menos 3 análises independentes para cada amostra, e 5 leituras para cada análise.

2.5.1 Descrição de uma análise

Primeiramente, ligou-se o equipamento e definiu-se a temperatura desejada, inicialmente 293,15 K, e lavou-se a zona do prisma com etanol e éter etílico. Em

seguida, procedeu-se a uma verificação do valor de n_D para água MilliQ da Millipore que foi previamente ao ultrassons durante 15 minutos para desarejar. O valor de n_D obtido pode variar até 0,000020 relativamente ao valor tabelado à temperatura de 293,15 K. Caso se obtenha uma variação superior, dá-se a verificação como falhada. Nesse caso, deve proceder-se a uma nova verificação para confirmar o valor e se o teste voltar a falhar, deve adicionar-se o novo valor ao equipamento, fazendo um *adjustment*, para que o valor de referência seja ajustado para o novo valor obtido.

Uma vez feita a verificação, procedeu-se às medições das amostras, fazendo-se três vezes o seguinte procedimento: primeiramente limpou-se o prisma com etanol e éter etílico e depois adicionaram-se cerca de 3 a 5 gotas de amostra. Quando o valor medido parecia estar a estabilizar, fez-se *start*, e o equipamento registou a medição. Foram feitas o número de medições necessárias até se obter cinco valores consecutivos de leituras concordantes entre si. No final e antes de mudar de amostra, procedeu-se a nova lavagem cuidadosa do prisma com etanol e éter dietílico.

O procedimento anterior foi feito para todas as temperaturas (293,15 a 333,15 K) e para todas as misturas eutéticas.

2.6 Condutimetria

A condutividade foi obtida a partir da determinação dos valores de condutância das amostras de DES. A condutância, por sua vez, foi obtida com um medidor LCR, da marca Philips, modelo PM 6304, capaz de ler valores de resistência entre 0,0000 e 200 M Ω , com uma resolução máxima de 0,1 M Ω .

Estes ensaios foram realizados entre 278,15 e 353,15 K, e a temperatura foi controlada através de um banho termostático de óleo vegetal, de elevada resistência térmica e baixa viscosidade, da marca Haake (modelo DC3). Embora no visor a precisão na leitura da temperatura fosse de ± 0.1 K, foi possível garantir uma estabilidade melhor do que ± 0.01 K, cobrindo o banho com bolas de polipropileno, o que permitia diminuir as trocas de calor com o exterior. O equipamento para as medidas de condutância encontra-se indicado na Figura 16. Para se efetuarem as medições, os DES foram colocados em células condutimétricas, de platina, marca Sentek K10 e K110– Figura 17. Estas células são resistentes a temperaturas de trabalho de 273,15 a 323,15 K e 273,15 a 373,15 K, respectivamente, e permitem leituras de condutância de 0 a 150 mS e de 0 a 200 mS.



Síntese e caracterização físico-química de solventes eutéticos profundos e comparação da sua capacidade extrativa com a de métodos convencionais

Figura 16 - Medidor LCR, da marca Philips, com termóstato Haake acoplado.

Figura 17 – Célula condutimétrica da Sentek e respetivo invólucro de vidro.

As células condutimétricas encontravam-se ligadas ao medidor LCR através de uma caixa de comutação. O equipamento mede de facto valores de resistência que transforma automaticamente, por *software*, em valores de condutância.

A conversão dos valores de condutância em valores de condutividade foi feita com base na determinação das repetivas constantes de célula a partir de medidas de condutância de soluções padrão de KCl, de diferentes concentrações e condutividades conhecidas a 298,15 K. Utilizaram-se quatro padrões diferentes de KCl e mediu-se a sua condutância a 298,15 K. A constante de célula foi, então, determinada através do quociente entre a condutividade tabelada para cada padrão e a condutância medida.

Os padrões de KCl utilizados estão indicados na Tabela 10:

Tabela 10 - Lista de padrões de condutividade de KCl utilizados.

	Marca	Concentração/ D	$\sigma \pm s (\sigma)$, a 298,15 K/ mS.cm ⁻¹
Padrões de condutividade de KCl	Radiometer Copenhagen	1	111,3 ± 0,5%
	Radiometer analytical	0,1	12,8 ± 0,35%
	Radiometer analytical	0,01	1,408 ± 0,5%
	XS	0,001	0,147 ± 1%

2.6.1 Descrição de uma análise

Primeiro ligou-se o equipamento e o banho termostático. Dada a instabilidade de algumas misturas a baixas temperaturas, optou-se por se começar a análise à temperatura mais alta (353,15 K). Em seguida, definiu-se no *software* do LCR as condições de trabalho: identificaram-se as células e as soluções que estava em cada uma delas, as suas posições relativas, o intervalo de tempo entre cada leitura, a condutância mínima a partir do qual se pretende fazer a aquisição e o nome de cada ficheiro onde as leituras de condutância vão ser armazenadas.

Quando a temperatura estabilizou, a mistura a analisar foi colocada em três células condutimétricas que posteriormente são vedadas com *parafilm*. Em seguida, as células foram colocadas no banho termostático, ligadas ao medidor LCR através da caixa de comutação, dando-se então início às medições.

Depois de se obter pelo menos cinco leituras de condutância concordantes, para cada uma das células, procedeu-se à mudança de temperatura. Este procedimento foi realizado de forma análoga para todas as temperaturas, entre 278,15 e 353,15 K. O valor final de condutância a cada temperatura corresponde à média dos valores de condutância obtidos para as três células.

Para a determinação das constantes de célula, procedeu-se similarmente, mas apenas se realizaram análises a 298,15 K, temperatura para a qual as soluções de referência apresentam um valor de condutância tabelado.

No final das experiências, recolheu-se o conteúdo dos invólucros das células para eliminação e procedeu-se à lavagem dos mesmos com água e detergente, seguida de lavagem com água destilada. Os invólucros foram secos em estufa mantida a 333,15 K. As células, por seu turno, foram apenas lavadas com etanol e deixadas a secar à temperatura ambiente.

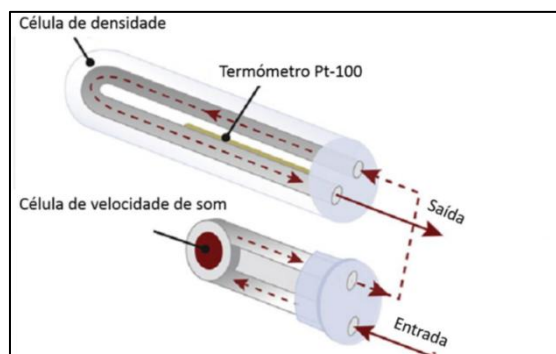
2.7 Densidade e velocidade do som

As medições de densidade e de velocidade do som foram realizadas no densímetro/ velocímetro DAS 5000 M, da marca Anton Paar – Figura 18. Este equipamento possui um controlo interno da temperatura, permitindo medições de temperatura com uma incerteza padrão inferior a 0,01 K. Este aparelho



Figura 18 – Densímetro/ velocímetro, da marca Anton Paar.

possui ainda duas células independentes: uma para a medição das densidades e outra para a medição das velocidades do som, como mostra a Figura 19.



Síntese e caracterização físico-química de solventes eutéticos profundos e comparação da sua capacidade extrativa com a de métodos convencionais

Figura 19 – Representação esquemática das células de densidade e de velocidade de som. [26]

A determinação da densidade é feita numa célula de vidro de borossilicato, que é eletronicamente excitada a uma frequência que varia de acordo com a densidade da amostra. Assim, através do período de oscilação da célula, medido pelo equipamento, é possível determinar a densidade. Por outro lado, a velocidade de som é determinada noutra célula, que possui um emissor ultrassónico que emite ondas ultrassónicas com um período conhecido. Assim, a velocidade de som é calculada a partir do tempo que a onda sonora demora entre o emissor e o detetor. [26]

2.7.1 Descrição de uma análise

As análises foram iniciadas à temperatura mais alta, para evitar a formação de bolhas e, como tal, a amostra foi previamente aquecida à temperatura pretendida (333,15 K) e só depois foi introduzida no equipamento. A injeção foi feita através de uma seringa, no orifício inferior do equipamento. No orifício superior estava um tubo de despejos. A amostra foi introduzida lenta e cuidadosamente, de forma a evitar a formação de bolhas. No visor do equipamento é possível observar a entrada da amostra na célula de densidade o que permite a observação da formação de bolhas, caso existam. Assim que se terminou a injeção da amostra retirou-se o tubo de despejos e tapou-se o orifício superior e só depois é que se retira a seringa do orifício inferior.

Definida a temperatura, a partir do momento em que o equipamento mostrar a mensagem “*valid*”, é possível iniciar as medidas. A mesma amostra foi utilizada para todas as temperaturas e foram feitas 3 medidas consecutivas a cada temperatura, entre 293,15 e 333,15 K.

2.8 Viscosidade

Algumas medidas de viscosidade dinâmicas foram feitas num reómetro da marca TA Instruments, modelo AR 1500 ex, que se encontra representado na Figura 20. Este equipamento pode operar num intervalo entre 263,15 e 473,15 K, permitindo aquecimentos até $10 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$. A amostra, colocada entre o prato fixo e o rotor, ocupa uma camada de espessura entre 500 μm e 1300 μm , sendo a velocidade de rotação do rotor resultante da aplicação de um *Torque*. O equipamento possui um motor que gira em torno de si próprio medindo

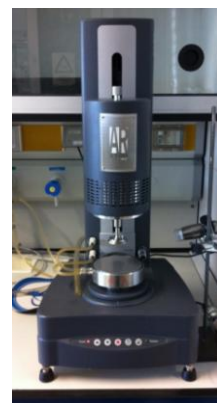


Figura 20 – Reómetro de viscosidade TA Instruments.



velocidades angulares entre 1×10^{-7} e 300 rad.s^{-1} para forças entre $7,9 \times 10^{-9}$ MPa a 3×10^{-7} MPa, ou *Torque* entre 0,1 e 3,5 $\mu\text{N.m}$

Também foi utilizado um viscosímetro capilar de Ostwald – Figura 21 – com um sistema de cronometragem automático, Viscoclock, da marca SI Analytics. Neste caso, a temperatura é controlada por um banho termostático, Julabo. Este aparelho possui um sistema capaz de cronometrar automaticamente o tempo de escoamento do fluido entre dois pontos de referência. O viscosímetro inicia a cronometragem assim que deteta a passagem do fluido em cada um dos dois pontos de referência, através de sensores de infravermelho.

2.8.1 Descrição de uma análise no reómetro

Figura 21 – Viscosímetro capilar de Ostwald.

Primeiro definiu-se a temperatura, para o equipamento ir estabilizando. Em seguida colocou-se a amostra (aproximadamente 1,6 mL) e definiram-se todos os parâmetros no *software* do equipamento:

- *Shear rate*: gama de velocidades que se pretende - escolheu-se sempre 1000 a 4000 rad.s^{-1}
- *Torque*: a distância entre o rotor e a base onde assenta a amostra foi escolhida de forma a que o momento da força $\cong 200 \mu\text{N.m}$
- *Temperatura*: a primeira deve ser 283,15 K, uma vez que se devem iniciar as medidas pela temperatura mais baixa

Após estarem definidos todos os parâmetros iniciou-se a análise, carregando em “Run”. Este procedimento deve ser realizado a cada temperatura.

2.8.2 Descrição de uma análise no viscosímetro de Ostwald

No viscosímetro de Ostwald o procedimento é muito simples: inseriu-se a amostra dentro do viscosímetro e, recorrendo a uma *pompette*, puxou-se o líquido para cima até ultrapassar a linha de referência superior.

Uma vez que o viscosímetro utilizado tem um cronómetro automático incorporado, este inicia a cronometragem quando o fluido passa a primeira linha de referência e termina quando o fluido passa a segunda linha de referência. Caso seja utilizado um viscosímetro sem cronómetro, pode-se recorrer a um cronómetro manual para efetuar a contagem do tempo (neste caso, apenas se tem de se controlar a passagem do fluido pelos pontos de referência).

2.9 Extração por microondas (MAE)

As extrações de compostos da palmeira anã foram realizadas num sintetizador de microondas, da marca CEM Corporation (Figura 22), com capacidade de aquecimento entre 2 a 6 K/s, podendo atingir temperaturas entre 303,15 e 573,15 K. Este equipamento trabalha com potências entre 0 e 200 W, a uma frequência de 2450 MHz.



Figura 22 - Sintetizador de microondas, da marca CEM Corporation.

Os dados relativos aos reagentes utilizados para as extrações assistidas por microondas (MAE) encontram-se na Tabela 11.

Tabela 11 - Reagentes utilizados para as extrações

Composto	Marca	$M/ \text{g.mol}^{-1}$	Pureza/ %	p.e./ K	ρ , a 293,15 K/ g.cm^{-3})
Metanol (CH_3OH)	Fisher Scientific	32,04	99,99	337,75	-
Hexano (C_6H_{14})	LAB-SCAN	86,18	99	341,85	0,659
Acetonitrilo (CH_3CN)	Fisher Scientific	41,05	99	354,15	-

2.9.1 Descrição de uma MAE com dois solventes convencionais

Uma vez que nesta técnica se procede à extração dos compostos da amostra duas vezes (primeiramente com hexano e depois com metanol), foi necessário pesar previamente o reator (de 30 mL) que se vai utilizar.

Os parâmetros inseridos no método do *software* do equipamento diferem ligeiramente consoante os solventes utilizados. As condições utilizadas para o hexano e para o metanol encontram-se indicadas na Tabela 12.

Tabela 12 - Condições utilizadas no sintetizador de microondas, para o hexano e para o metanol.

Solvente extrativo	Hexano	Metanol
Tipo de método	Dinâmico	Dinâmico
Tempo pré-agitação (min)	1	1
Temperatura máxima (K)	343,15	343,15
Pressão máxima (psi)	100	100

Tempo de extração (min)	3	3
Potência (W)	200	100

Pesado o reator, em seguida colocou-se aproximadamente 1 g de amostra (registando-se o peso exato), diretamente no reator onde depois se adicionaram 20 mL de hexano.

Depois de definidas as condições da extração, o reator foi colocado dentro do sintetizador de microondas e iniciou-se a extração. Apesar da extração terminar ao fim de 3 minutos, o equipamento apenas se desliga automaticamente quando este arrefece até aos 323,15 K.

A solução contida no reator foi filtrada para um balão de fundo redondo, previamente pesado. O filtro, que continha a amostra que não foi extraída, foi colocado numa estufa a 333,15 K para evaporar o solvente que se encontrava na amostra.

Em seguida, o balão foi colocado no rota-vapor, da marca Büchi (modelo R-205), pré-definido para operar a 120 rpm, com o banho a 343,15 K, e a uma pressão de aproximadamente 200 psi. No fim da evaporação do solvente, o balão foi pesado novamente, para se obter a massa de extrato.

Quando o filtro ficou completamente seco, depois de estar aproximadamente 10 minutos na estufa, a amostra foi adicionada ao reator que foi novamente pesado. A seguir, adicionaram-se 20 mL de metanol ao reator, que foi posteriormente colocado no equipamento.

Após a definição dos parâmetros da Tabela 12, a extração foi iniciada sendo o procedimento análogo ao utilizado para o hexano.

2.9.2 Descrição de uma MAE com um solvente

As extrações com um solvente foram realizadas com acetonitrilo e com DES.

O procedimento inicial é comum para ambos os tipos de solvente (acetonitrilo e DES): adicionaram-se aproximadamente 1 g de amostra (registando-se o peso exato), diretamente ao reator, onde depois se adicionaram 20 mL de solvente. Em seguida, colocou-se o reator no equipamento e definiram-se os parâmetros indicados na Tabela 13.

Tabela 13 - Condições utilizadas no sintetizador de microondas, para o acetonitrilo e para os DES.

Solvente de extração	Acetonitrilo	DES
----------------------	--------------	-----

Síntese e caracterização físico-química de solventes eutéticos profundos e comparação da sua capacidade extrativa com a de métodos convencionais

Tipo de método	Dinâmico	Dinâmico
Tempo pré-agitação (min)	1	1
Temperatura máxima (K)	343,15	343,15
Pressão máxima (psi)	100	100
Tempo de extração (min)	3	3
Potência (W)	150	200

Depois de definidas as condições, iniciou-se a extração. Mais uma vez e apesar da extração terminar ao fim de 3 minutos, o equipamento apenas se desliga automaticamente quando este arrefece até aos 323,15 K.

O procedimento posterior à extração varia consoante o solvente utilizado:

- **Acetonitrilo:** A solução contida no reator foi filtrada para um balão de fundo redondo, previamente pesado. Em seguida, o balão foi colocado no rotavapor, e a evaporação foi realizada nas mesmas condições que anteriormente. No fim da evaporação do solvente, o balão foi pesado novamente, para se obter a massa de extrato.
- **DES:** A solução contida no reator foi filtrada, por filtração a vácuo, e depois armazenada num frasco selado para posterior análise.

2.10 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de FTIR foram utilizados para analisar os extratos resultantes das extrações com os DES e foram efetuados num espectrómetro, Figura 23, da marca Bruker, modelo Tensor 27, operacional num intervalo de números de onda entre o 7500 e os 370 cm^{-1} , e com uma resolução de 1 cm^{-1} , uma precisão no número de onda de pelo menos 0,1 cm^{-1} e na transmitância de mais de 0,1%.



Figura 23 - Espectrómetro de IV, da marca Bruker.

As análises foram feitas diretamente em discos de cloreto de sódio (NaCl), não tendo sido necessário a utilização de pastilhas de brometo de potássio (KBr), uma vez que todos os compostos eram líquidos, à exceção do cloreto de colina. O ChCl foi

dissolvido em clorofórmio, e colocado no disco de NaCl. Assim que o clorofórmio se evapora fica no disco uma espécie de pasta, de cloreto de colina.

2.10.1 Descrição de uma análise com amostras líquidas

As amostras líquidas (DES, EDA e extrato) foram colocadas diretamente nos discos de cloreto de sódio. Depois de se colocar a amostra nos discos, em quantidades muito reduzidas, juntaram-se os dois discos e fizeram-se movimentos rotativos, para prensar a amostra, tendo-se colocado em seguida o conjunto no equipamento, dando início à análise.

2.10.2 Descrição de uma análise com amostras sólidas

No caso de se tratar de amostras sólidas, a primeira coisa a fazer foi dissolver a amostra em clorofórmio e levar a solução ao ultrassons durante 5 minutos, para garantir uma dissolução completa do composto. Em seguida evaporou-se o clorofórmio, o que levou à formação de uma espécie de pasta. Em seguida, seguiu-se o mesmo procedimento efetuado para as amostras líquidas.

Como os discos de NaCl se dissolvem em água, deve ter-se o cuidado de secar a amostra (neste caso o cloreto de colina) antes de a utilizar.

2.11 Cromatografia líquida (HPLC e HPLC-MS)

Para avaliar os resultados obtidos na MAE foram realizadas análises de HPLC, onde foram testados dois métodos, num HPLC Alliance, da Waters acoplado a um detetor PDA (*photodiode array*), como o da Figura 24.



Figura 24 – HPLC Alliance, da marca Waters.

Síntese e caracterização físico-química de solventes eutéticos profundos e comparação da sua capacidade extrativa com a de métodos convencionais

2.11.1.1 Método 1

O primeiro método utilizou uma coluna YMC Pack C8 (250 mm x 4,6 mm x 5 μm), mantida a uma temperatura de 303,15 K, com leituras a um comprimento de onda de 220 nm, e com um varrimento entre 190 e 400 nm. As fases móveis utilizadas foram água (A) e acetonitrilo (B), com um fluxo de 1 mL.min⁻¹. As corridas tiveram a duração de 31 minutos, com um gradiente de 70% de A dos 0 aos 20 minutos, 95% de A dos 20 até aos 30 minutos e voltando às condições iniciais aos 31 minutos com 70% de fase móvel A. [27]

2.11.1.2 Método 2

O segundo método utiliza uma coluna Waters Symetry C18 (250 mm x 4,6 mm x 5 μm), mantida a uma temperatura de 303,15 K. Foram registados vários comprimentos de onda: 220, 272, 280 e 310 nm e foi feito, ainda, um varrimento entre 190 e 400 nm. As fases móveis utilizadas foram água + 1% (v/v) de ácido acético (A) e acetonitrilo (B), com um fluxo de 0,7 mL.min⁻¹. As corridas tiveram a duração de 50 minutos, com um gradiente de 90% de A dos 0 aos 28 minutos, 60% de A dos 28 até aos 39 minutos, 40% de A dos 39 até aos 50 minutos e aos 51 minutos voltava-se às condições iniciais, com 90% de fase móvel A. [28]

Os reagentes utilizados para as análises de HPLC encontram-se indicados na Tabela 14.

Tabela 14 - Reagentes utilizados para a análise de HPLC.

Composto	Marca	M/ g.mol ⁻¹	Pureza/ %	p.e./ K	ρ , a 293,15 K/ g.cm ⁻³
Água (H ₂ O)	Milli-Q	18,02	-	-	0,997
Hexano (C ₆ H ₁₄)	LAB-SCAN	86,18	99	341,85	0,659
Metanol (CH ₃ OH)	Fisher Scientific	32,04	99,99	337,75	-
Acetonitrilo (CH ₃ CN)	Fisher Scientific	41,05	99	354,15	-

2.11.2 Descrição de uma análise de HPLC

2.11.2.1 Preparação do equipamento - HPLC Alliance (Waters)

Primeiro ligaram-se as diferentes partes equipamento: o HPLC, o detetor e o forno da coluna. Em seguida procedeu-se à preparação das soluções que iriam ser

colocadas no equipamento: fases móveis e soluções de lavagem (90:10 de H₂O:ACN e 10:90 de H₂O:ACN). Preparadas as soluções estas foram colocadas no equipamento, de acordo com os respetivos canais:

- Canal A: Fase móvel A
- Canal B: Fase móvel B
- Canal C: solução de lavagem com mais acetonitrilo
- Canal D: solução de lavagem com mais água
- *Needle wash*: solução de lavagem mais orgânica (idealmente deve ser colocado na solução mais próxima do diluente utilizado para as amostras)
- *Seal wash*: solução de lavagem mais aquosa

Depois de se colocarem todas as soluções no equipamento, montou-se a coluna. Em seguida, purgaram-se os canais A e B e ligou-se o fluxo no equipamento no canal C, para se fazer uma pré-lavagem ao equipamento com a solução mais orgânica, de modo a evitar contaminações.

Uma vez pronto o equipamento, procedeu-se à criação do método no *software*, onde se define o gradiente, o comprimento de onda e o fluxo.

2.11.2.2 *Preparação das amostras*

Por HPLC foram analisados os extratos resultantes da MAE, tanto os de solventes convencionais, como os dos DES e uns comprimidos com extrato de *Serenoa Repens*, da marca Permixon.

- **Extratos de hexano e metanol:** os extratos de hexano e metanol não têm solvente, uma vez que estes foram evaporados. Assim, para a preparação destas amostras adicionaram-se 20 mL do solvente utilizado na extração e depois fez-se uma diluição de 100 µL da solução anterior para 10 mL de solvente.
- **Extratos de DES:** os extratos dos DES já continham 20 mL de DES, uma vez que os extratos não foram isolados da mistura eutética. Assim, apenas foi necessário fazer uma diluição de 100 µL para 5 mL de DES.
- **Soluções com comprimidos:** uma vez que os comprimidos são cápsulas, as soluções foram preparadas com o conteúdo de uma cápsula para 20 mL de solvente (hexano, etanol e metanol) e posteriormente foi feita uma diluição de 100 µL do sobrenadante para 10 mL de solvente.

Síntese e caracterização físico-química de solventes eutéticos profundos e comparação da sua capacidade extrativa com a de métodos convencionais

3 Resultados e discussão

Neste capítulo irão ser apresentados todos os resultados obtidos ao longo deste trabalho, desde a preparação dos DES, à sua caracterização e à sua aplicação como solventes de extração. Os solventes eutéticos profundos preparados, assim como os solventes que lhes dão origem, foram analisados com o objetivo de determinar algumas das suas características como o seu comportamento solvatocrómico e várias propriedades, a saber índices de refração, condutividades, densidades, velocidades do som e viscosidades. Será ainda dado especial ênfase ao desenvolvimento de uma metodologia experimental para determinar a quantidade de água em solventes com grupos amina como os estudados neste trabalho.

3.1 Preparação dos DES

Como referido em 1.2 e 2.1, foram preparados diferentes misturas eutéticas com diferentes solventes e em diferentes proporções. Destas preparações, algumas delas conduziram a misturas eutéticas estáveis à temperatura ambiente por longos períodos de tempo e outras não. A Tabela 15 mostra as diferentes composições testadas, estando identificadas as que se mantiveram estáveis por longos períodos de tempo, à temperatura ambiente (✓).

Tabela 15 - Diferentes composições de DES testadas.

DES	Composições ChCl: HBD							
	1:1	1:2	1:3	1:4	1:5	1:6	1:9	
ChCl:ETA	X	X	X	X	X	✓	✓	
ChCl:EDA	-	X	X ²	✓	✓	✓	✓	

Refira-se que todas as preparações ficaram líquidas durante o aquecimento. No entanto, após arrefecimento, houve algumas que se mostraram estáveis e, como tal, se mantiveram líquidas (com o aspecto da preparação da Figura 25) com o decorrer do tempo e outras que não se mostraram estáveis e solidificaram, com formação de agulhas, como a preparação da Figura 26.

² Esta mistura, apesar de solidificar com alguma frequência, foi possível analisar nalguns casos.

Síntese e caracterização físico-química de solventes eutéticos profundos e comparação da sua capacidade extrativa com a de métodos convencionais

Também aconteceu uma dada preparação parecer estável e depois solidificar ao fim de algum tempo devido a algum estímulo, como mera agitação, por exemplo. Na Figura 27 podem observar-se dois frascos que continham a mesma preparação (ChCl:EDA, 1:3): do lado esquerdo, o conteúdo do frasco permaneceu líquido; do lado direito, o conteúdo do frasco, apesar de nunca ter sido aberto, solidificou apenas por ter sido deslocado.



Figura 25 - DES ETA 1:6, líquido.

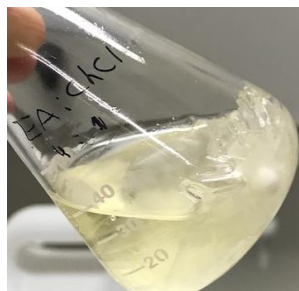


Figura 26 - DES EDA 1:4, sólida



Figura 27 - DES EDA 1:3 líquido (esquerda) e sólida (direita).

Apesar de algumas preparações não terem permanecido líquidas como mostra a Tabela 15 e as Figuras anteriores, várias foram analisadas, através de diversas técnicas. A composição molar dos DES é muito importante para a sua caracterização. As composições molares dos DES preparados encontram-se na Tabela 16.

DES (ChCl:HBD)	x_{EDA}	x_{ETA}
1:1	-	0,499
1:2	0,668	0,679
1:3	0,752	0,755
1:4	0,802	0,802
1:5	0,835	0,835
1:6	0,857	0,860
1:9	0,902	0,901

Tabela 16 - Composições molares dos DES preparados.

3.2 GC-MS

Para analisar a pureza dos solventes EDA e ETA, estes foram analisados por GC-MS. Os solventes foram injetados puros, não tendo sido utilizado qualquer solvente adicional. Como tal, foi necessário a injeção de um vial vazio (branco) para se poder distinguir quais os picos dos solventes e quais os picos que provinham de compostos que já se encontravam retidos na coluna, tendo-se obtido os cromatogramas apresentados nas Figuras 28 e 29.

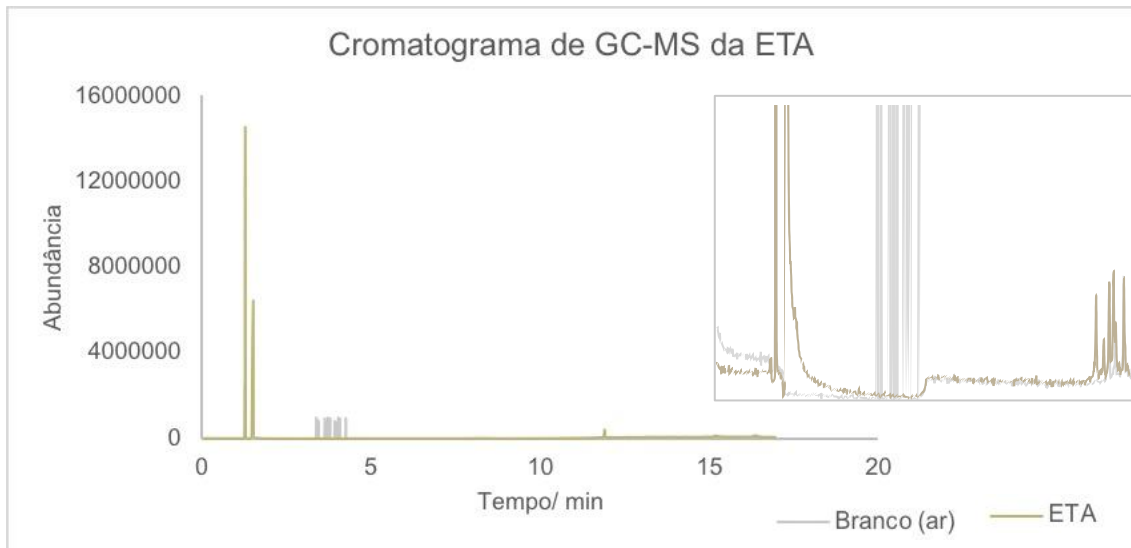


Figura 28 - Cromatograma obtido pelo GC-MS para a etanolamina.

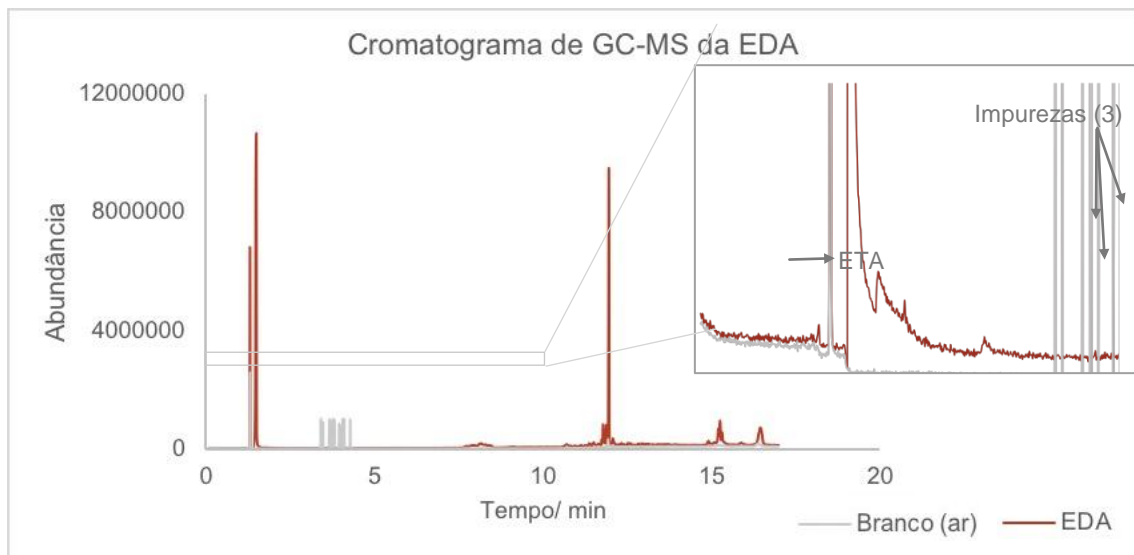


Figura 29 - Cromatograma obtido pelo GC-MS para a etilenodiamina.

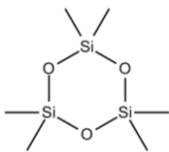
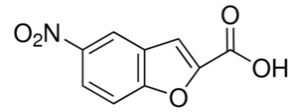
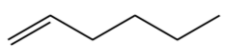
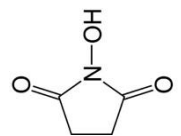
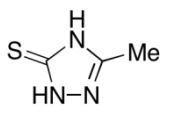
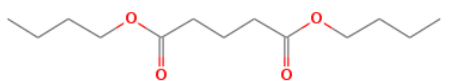
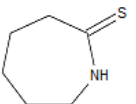
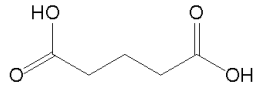
Após a integração dos picos não existentes no branco, chegou-se à conclusão que a etanolamina tinha 3 impurezas, equivalentes a 1,16% e a etilenodiamina tinha duas impurezas, equivalente a 0,33%. Assim, a etanolamina tem uma pureza de

EDA ← Impurezas (2)

Síntese e caracterização físico-química de solventes eutéticos profundos e comparação da sua capacidade extrativa com a de métodos convencionais

98,84% e a etilenodiamina de 99,67%, pelo que se verificou para ambas as aminas que a sua pureza está ligeiramente abaixo do valor indicado nos respetivos certificado de análise, que se encontram no Anexo I (99,9% para ambas). Contudo, ambos os solventes continuam a cumprir com a especificação, uma vez que o critério de aceitação é ter uma pureza > 98,5%. Comparando os espetros de massa obtidos, que se encontram no Anexo II, nas Figuras A.3 a A.7 com os espetros da biblioteca do GC-MS, obtiveram-se algumas possíveis correspondências, que se encontram na Tabela 17.

Tabela 17 - Possíveis impurezas detadas no GC-MS, para os solventes puros ETA e EDA.

Amostra	RT _{exp} (min)	% Área	Possíveis impurezas indentificadas		
EDA	1,993	0,09	Hexametil-ciclotrisiloxano	5-Nitrobenzofurano-2-ácido carboxílico	
					
EDA	2,739	0,24	1-Hexeno		
					
ETA	7,898	0,385	1-Hidroxi-2,5-pirrolidinadiona	1,2,4-Triazol-3-tiocetona-2,4-dihidro-5-metil	Ácido glutárico
					
	8,057	0,215	2-Tiocetona-azepina		Ácido pentanodióico
					
8,254	0,563	(E)-2-Ácido butenodióico-dietil éster	Trans-1,2-dicarboximetilciclopropano	2-Amino-1-metilimidazol-4,5-diona	

Síntese e caracterização físico-química de solventes eutéticos profundos e comparação da sua capacidade extrativa com a de métodos convencionais

			 <chem>CCOC(=O)C#CC(=O)OCC</chem>	 <chem>OC(=O)C1CC1C(=O)O</chem>	 <chem>CN1C=NC2=C1C(=O)N(C)C2=O</chem>
--	--	--	--	--	---

3.3 Determinação do conteúdo em água

Uma vez que os solventes utilizados são muito higroscópicos, assim como os DES deles resultantes, o controlo da quantidade de água presente nos solventes é muito importante, uma vez que a sua presença pode afetar as propriedades medidas. Assim, procedeu-se à determinação da quantidade de água tanto dos solventes de partida como dos DES.

As aminas utilizadas neste trabalho são muito básicas e, como tal, podem envolver-se em reações paralelas com o reagente de *Karl Fischer* (Composite 5). Como tal, foi necessário o desenvolvimento de um método analítico que permitisse neutralizar as aminas e com isso possibilitasse a determinação do seu conteúdo em água. A marca dos reagentes de KF, Honeywell, sugere a utilização de ácido salicílico em metanol seco como uma possível solução para as soluções com etanolamina. De facto, a utilização desta solução como solvente foi o suficiente para fazer as análises com ETA. Contudo, este procedimento não se mostrou adequado no caso do EDA. De facto, a Honeywell referiu que não garantia que este procedimento resultasse para a EDA. Como tal, consultaram-se os representantes da marca do equipamento que se utilizou, Mettler Toledo, de quem não se obteve resposta, e de outra marca de equipamentos de KF: a Metrohm. Esta marca sugeriu a utilização de uma solução de ácido acético em metanol como solvente, que também não se mostrou eficaz.

Uma vez que as reações da EDA com o reagente de KF eram quase imediatas, pensou-se na hipótese de neutralizar a amostra mesmo antes desta ser injetada, ou seja, em dissolvê-la previamente num meio neutralizante. Experimentou-se primeiro dissolver a amostra em ácido salicílico e depois em ácido acético (utilizando apenas o metanol seco como solvente da titulação). Nenhuma destas opções se mostrou eficaz.

A tentativa seguinte foi a junção dos dois procedimentos, *i.e.*, neutralizar a amina com ácido acético e acidificar o meio de titulação com ácido salicílico, ambos em metanol seco.

A quantidade de água titulada é dada diretamente pelo equipamento em ppm. Para passar para percentagem basta aplicar a seguinte expressão:

$$\text{Quantidade de água (\%)} = \frac{\text{Quantidade de água (ppm)}}{10000} \quad (11)$$

Assim, para saber qual a percentagem de água nas amostras com ETA aplica-se a expressão anterior. Para as amostras com EDA é necessário descontar primeiro a

Síntese e caracterização físico-química de solventes eutéticos profundos e comparação da sua capacidade extrativa com a de métodos convencionais

quantidade de água presente no ácido acético que pode ser contabilizada através da injeção de um branco de ácido acético e aplicando a expressão que se segue:

$$m_{\text{água na amostra}} (\mu\text{g}) = m_{\text{água na solução}} - \frac{m_{\text{ácido injetado}} \times m_{\text{água no branco}}}{m_1} \quad (12)$$

Em que:

$m_{\text{água na solução}}$ – Quantidade de água titulada na solução de ácido + amostra (μg)

$m_{\text{ácido injetado}}$ – Quantidade de ácido injetado na solução de ácido + amostra (g)

$m_{\text{água no branco}}$ – Quantidade de água titulada no branco (μg)

m_1 – Quantidade de ácido injetada para o branco (g)

Por sua vez, a quantidade de ácido injetada com a solução de ácido + amostra pode ser determinada da seguinte forma:

$$m_{\text{ácido injetado}} = \frac{m_3}{m_2 + m_3} \times m_4 \quad (13)$$

Em que:

m_2 – Quantidade de amostra adicionada à solução de ácido + amostra (g)

m_3 – Quantidade de ácido adicionado à solução de ácido + amostra (g)

m_4 – Quantidade de solução de ácido + amostra injetada (g)

Todas as análises de KF foram realizadas à temperatura ambiente e as amostras foram manuseadas sob atmosfera de nitrogénio para evitar a absorção de água. Os dados brutos relativos às titulações de KF são apresentados no anexo III. Os valores para cada composição e cada ensaio, bem como as médias e respetivos desvios padrão, indicam-se nas Tabelas A.1 e A.2. Por sua vez, os resultados obtidos, graficamente, encontram-se nas Figuras 30 e 31.

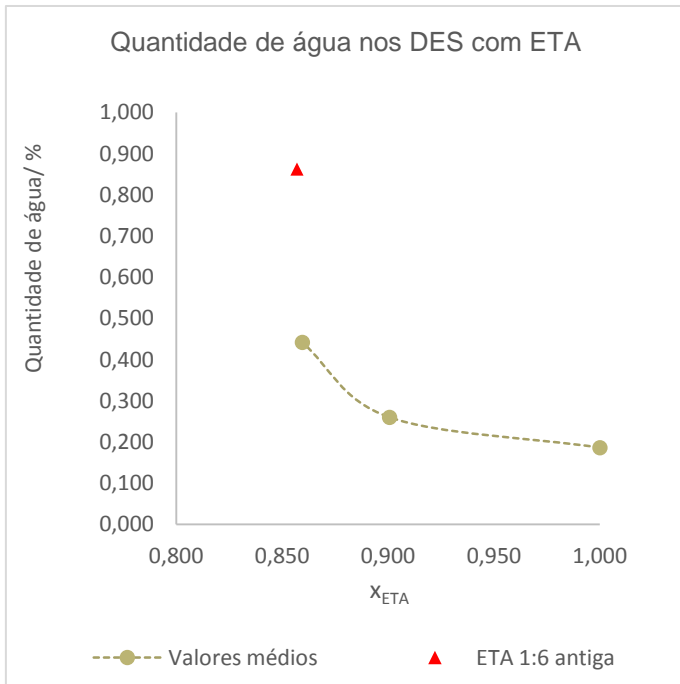
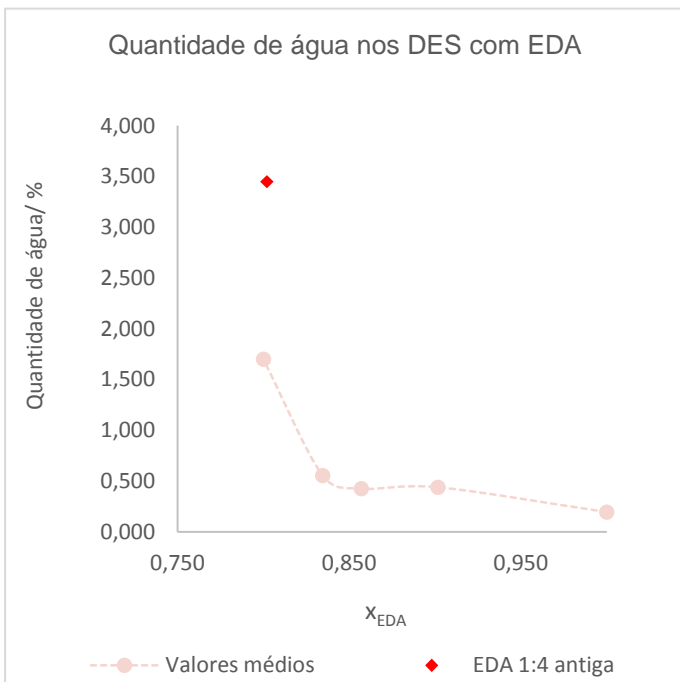


Figura 30 - Variação da percentagem de água nos DES com ETA em função de x_{ETA} .

Figura 31 - Variação da percentagem de água nos DES com EDA em função de x_{EDA} .

Com base nas Figuras 30 e 31, verifica-se que os solventes puros têm uma quantidade de água concordante com o que era indicado pelo fabricante, que se encontra no Anexo I, o que significa que não ganharam uma quantidade significativa de

água com o seu manuseamento. Para além disso, verifica-se uma tendência para um aumento da quantidade de água nos DES quanto menor a percentagem de HBD, atribuível ao caráter higroscópico do cloreto de colina.



Na Figura 30 os dois pontos com a composição de aproximadamente 0.860 de ETA representam duas preparações diferentes com a proporção 1:6 (ChCl:ETA), sendo que a preparação que apresentou uma maior percentagem de água foi a preparação mais antiga. Na Figura 31 também é possível observar o mesmo comportamento para a preparação 1:4 (ChCl:EDA), o que significa que os DES preparados são higroscópicos, ganhando água ao longo do tempo.

Sobrepondo os resultados obtidos para os DES com as aminas com os obtidos com etilenoglicol^[9] obtêm-se os gráficos da Figura

32.

Síntese e caracterização físico-química de solventes eutéticos profundos e comparação da sua capacidade extrativa com a de métodos convencionais

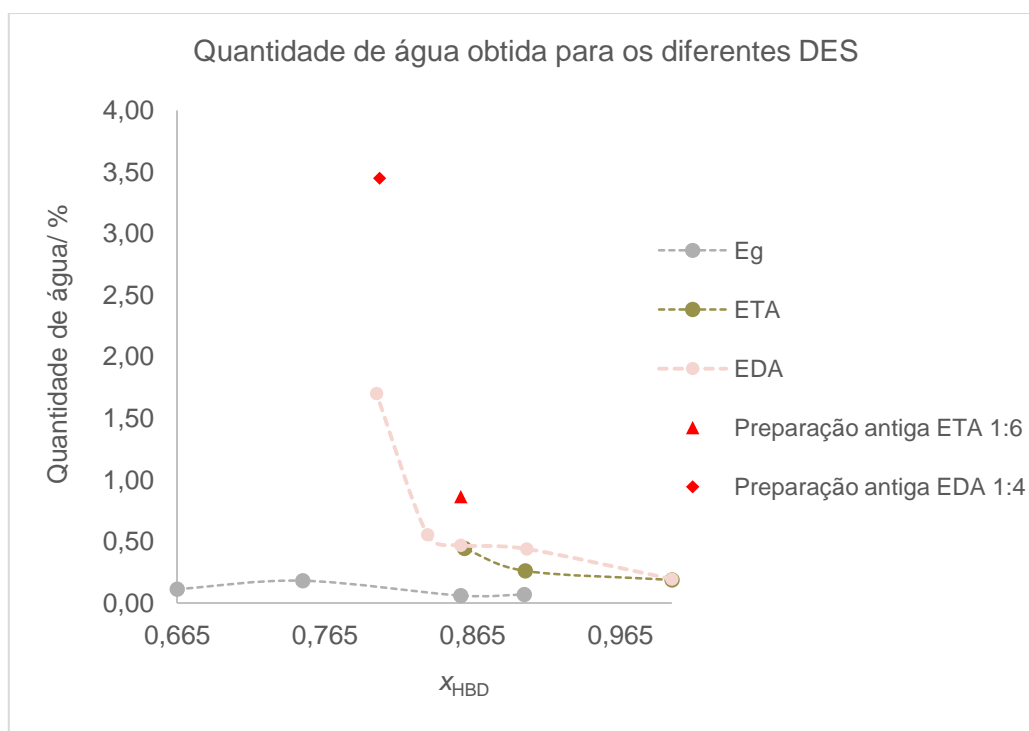


Figura 32 – Variação da percentagem de água para os DES com EDA, ETA e Eg em função de x_{HBD} .

A análise da Figura 32, mostra que os DES com Eg apresentam uma quantidade muito mais baixa de água por comparação com os outros DES, e que se mantém aproximadamente constante para as diferentes composições.

3.4 Parâmetros solvatocrômicos

A determinação dos parâmetros solvatocrômicos foi feita a partir dos números de onda, $\bar{\nu}$, dos máximos de absorção das bandas características das diferentes sondas solvatocrômicas usadas e que foram dissolvidas nos diferentes DES, obtidos a partir dos respetivos espetros na gama do UV-Vis (equações 1 a 8). No anexo IV encontram-se, a título de exemplo, os espetros de todas as sondas, em ChCl:ETA (1:6).

Antes de se proceder à análise do comportamento espectroscópico das sondas nos vários DES, analisaram-se os comportamentos correspondentes nos solventes de partida. Os resultados encontram-se nas Tabelas 18 a 22, assim como os valores da literatura.

Tabela 18 - Comprimentos de onda médios obtidos experimentalmente e respetivos valores da literatura para os solventes EDA e ETA.

Solvente	Sonda	Comprimento de onda (nm)	
		Experimentais	Literatura ³
EDA	4-Nitroanisole	315,27±0,17	305,04
	Betaína (30)	673,00±0,58	699,83
	4-Nitroanilina	392,03±0,15	389,93
	4-Nitrofenol	435,47±0,07	325,91
	<i>N,N</i> -Dimetil-4-nitroanilina	401,13±0,21	387,71
ETA	4-Nitroanisole	314,48±0,21	314,07
	Betaína (30)	550,00±0,00	559,94
	4-Nitroanilina	388,03±0,22	386,79
	4-Nitrofenol	411,60±0,89	324,20
	<i>N,N</i> -Dimetil-4-nitroanilina	404,25±0,13	404,76

Tabela 19 – Valores de α obtidos experimentalmente e valores da literatura para os solventes puros EDA e ETA.

	ETA		EDA	
	$\alpha_{\text{OMe}} \pm S (\alpha_{\text{OMe}})$	$\alpha_{\text{NMe}_2} \pm S (\alpha_{\text{NMe}_2})$	$\alpha_{\text{OMe}} \pm S (\alpha_{\text{OMe}})$	$\alpha_{\text{NMe}_2} \pm S (\alpha_{\text{NMe}_2})$
Experimental	0,51 ± 0,02	-0,05 ± 0,04	-0,05 ± 0,04	0,00 ± 0,01
Literatura ^[16]	0,47		0,18	

³ Os valores de comprimento de onda da literatura foram obtidos com base nos parâmetros α , π^* e β tabelados para cada uma das sondas em cada um destes solventes. ^[16]

Síntese e caracterização físico-química de solventes eutéticos profundos e comparação da sua capacidade extrativa com a de métodos convencionais

Tabela 20 – Valores de π^* obtidos experimentalmente e valores da literatura para os solventes puros EDA e ETA.

	ETA		EDA	
	$\pi^*_{\text{OMe}} \pm S (\pi^*_{\text{OMe}})$	$\pi^*_{\text{NMe}_2} \pm S (\pi^*_{\text{NMe}_2})$	$\pi^*_{\text{OMe}} \pm S (\pi^*_{\text{OMe}})$	$\pi^*_{\text{NMe}_2} \pm S (\pi^*_{\text{NMe}_2})$
Experimental	0,97 ± 0,02	0,98 ± 0,01	1,00 ± 0,04	0,92 ± 0,01
Literatura ^[16]	0,84		0,47	

Tabela 21 – Valores de β obtidos experimentalmente e valores da literatura, para os solventes puros EDA e ETA.

	ETA		EDA	
	$\beta_{\text{OH}} \pm S (\beta_{\text{OH}})$	$\beta_{\text{NH}_2} \pm S (\beta_{\text{NH}_2})$	$\beta_{\text{OH}} \pm S (\beta_{\text{OH}})$	$\beta_{\text{NH}_2} \pm S (\beta_{\text{NH}_2})$
Experimental	4,14 ± 0,06	0,75 ± 0,01	4,77 ± 0,04	0,91 ± 0,03
Literatura ^[16]	0,89		1,43	

Tabela 22 - Valores de $E_T(30)$ obtidos experimentalmente e valores da literatura para os solventes puros ETA e EDA.

	ETA		EDA	
	$E_T(30) \pm s (E_T)$	E_T^N	$E_T(30) \pm s (E_T)$	E_T^N
Experimental	51,98 ± 0,00	0,657	42,48±0,58	0,363
Literatura ^[16]	52,5	0,673	42,0	0,349

Com base nos resultados experimentais apresentados nas Tabelas 19 a 21, é possível observar que todos os valores obtidos para os parâmetros solvatocrómicos (α , β e π^*) apresentam magnitudes aceitáveis (entre 0 e 1), à exceção do parâmetro β_{OH} , que apresenta um valor extremamente alto. Este facto deve-se ao valor de comprimento de onda muito elevado da banda de maior energia do 4-nitrofenol, por comparação com o valor da literatura (vd. Tabela 18).

Durante as análises espectroscópicas efetuadas, houve um espectro de uma das sondas que se destacou face aos restantes: o da betaína (30) em EDA. Com efeito, a absorvância máxima desta sonda foi diminuindo de intensidade ao longo das medições, tendo o primeiro espectro uma absorvância demasiado elevada (acima dos limites de deteção do equipamento) e no último já não ter sido detetado qualquer pico, tal como ilustrado na Figura 33.

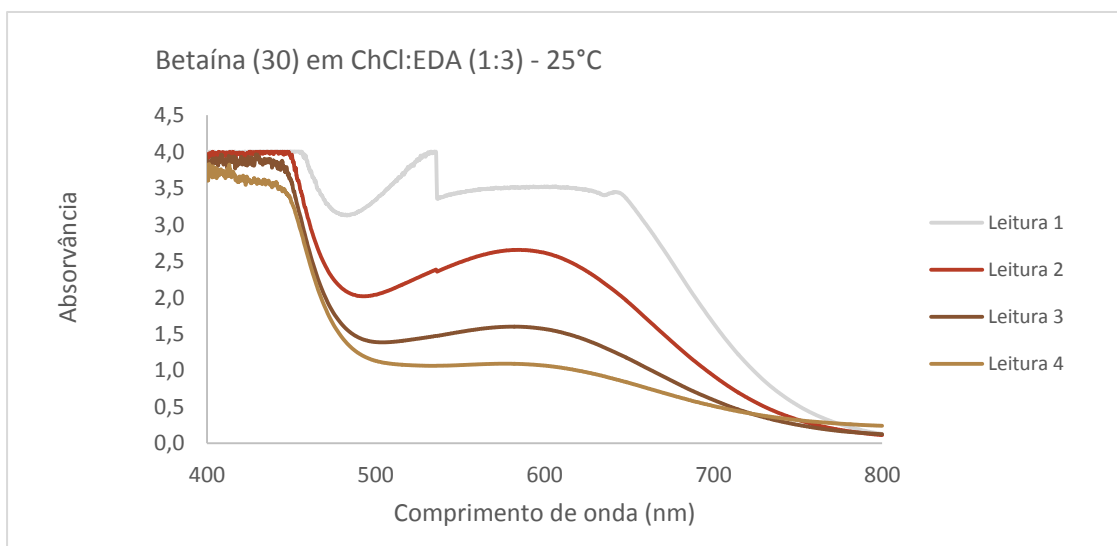


Figura 33 – Espectro de UV-Vis obtido para a betaína (30) em ChCl:EDA (1:3).

Analisados os solventes de partida, partiu-se para a análise dos DES preparados. Nos DES com EDA apareceram duas bandas para o 4-nitroanísolo – uma a aproximadamente a 315 nm e outra a 400 nm. A banda de 315 nm corresponde à banda de maior energia e, por esse motivo, essa foi a banda utilizada para o cálculo dos parâmetros solvatocrômicos. Contudo, verificou-se que a sua utilização conduzia a valores de β_{OH} muito altos, à semelhança do que se se tinha verificado para ambos os solventes puros, devido ao valor elevado do comprimento de onda relativo à banda do 4-nitrofenol. Por outro lado, a utilização da banda de maior comprimento de onda (400 nm) conduziu a valores de β_{OH} de acordo com o esperado, mas levou a valores extremamente altos de π^*_{OMe} e a valores negativos de α_{OMe} . Assim, optou-se por não se utilizar a escala de oxigénio e determinar os parâmetros solvatocrômicos apenas com base na escala do nitrogénio para ambos os DES.

Nas Tabelas A.3 e A.5, do anexo V, encontram-se os comprimentos de onda correspondentes às bandas de cada sonda, para os diferentes DES. Por sua vez, os parâmetros solvatocrômicos obtidos para os DES encontram-se no anexo VI, nas Tabelas A.6 a A.8. Os respetivos valores na escala do nitrogénio encontram-se representados nas Figuras 34 a 41.

Síntese e caracterização físico-química de solventes eutéticos profundos e comparação da sua capacidade extrativa com a de métodos convencionais

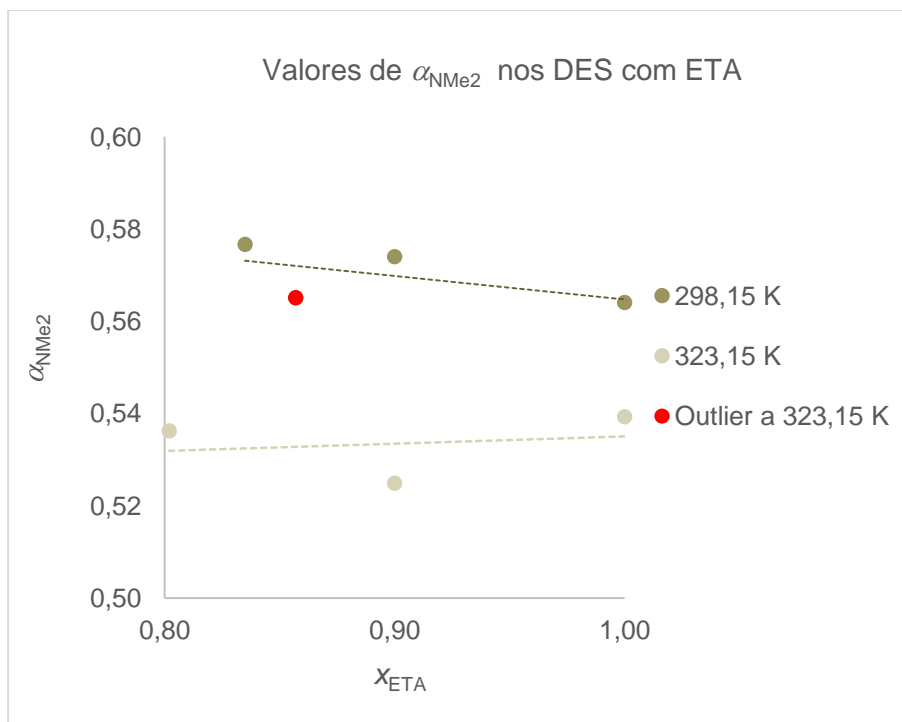


Figura 34 – Variação de α_{NMe_2} para os DES com ETA em função de x_{ETA} .

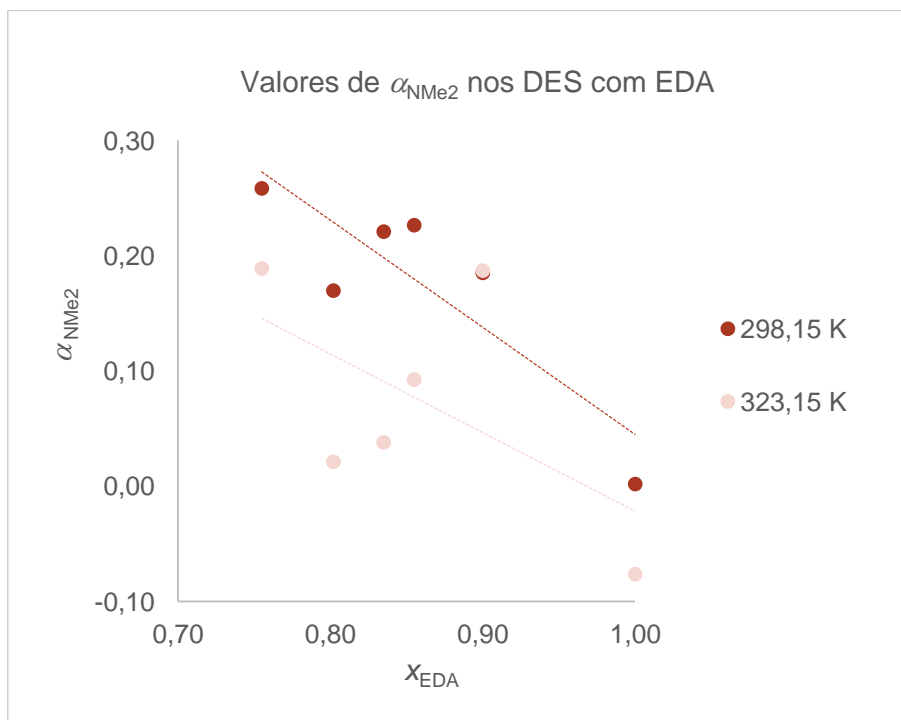


Figura 35 – Variação de α_{NMe_2} para os DES com EDA em função de x_{EDA} .

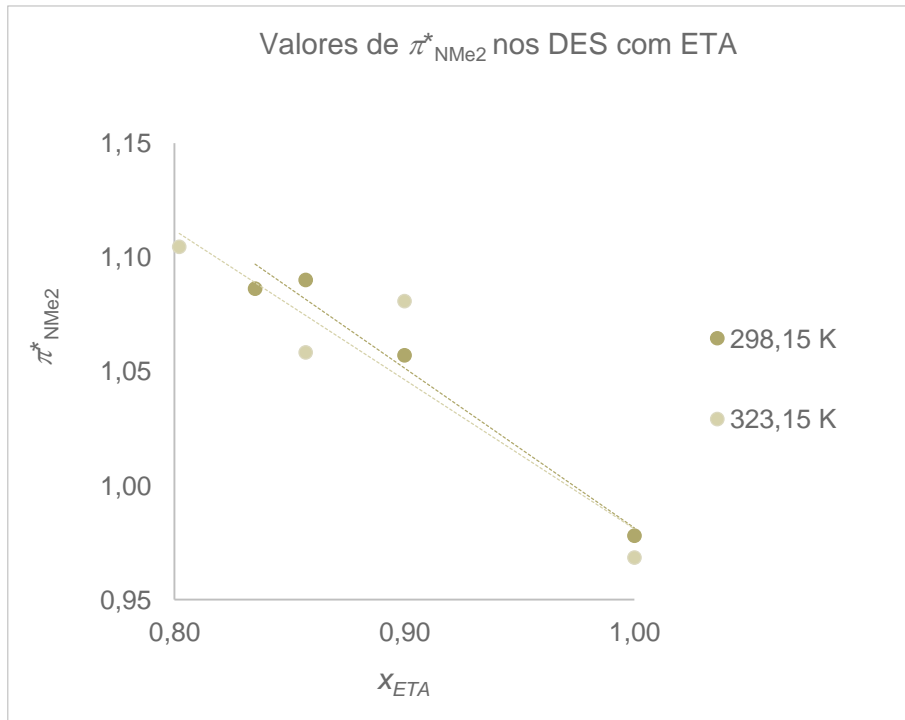


Figura 36 – Variação de π^*_{NMe2} para os DES com ETA em função de X_{ETA} .

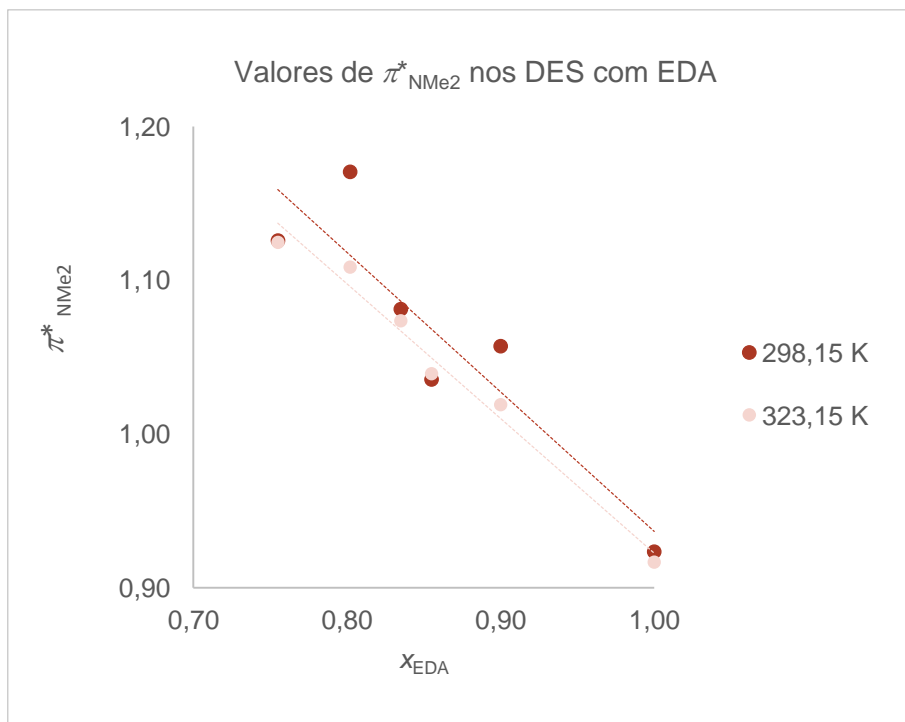


Figura 37 - Variação de π^*_{NMe2} para os DES com EDA em função de X_{EDA} .

Síntese e caracterização físico-química de solventes eutéticos profundos e comparação da sua capacidade extrativa com a de métodos convencionais

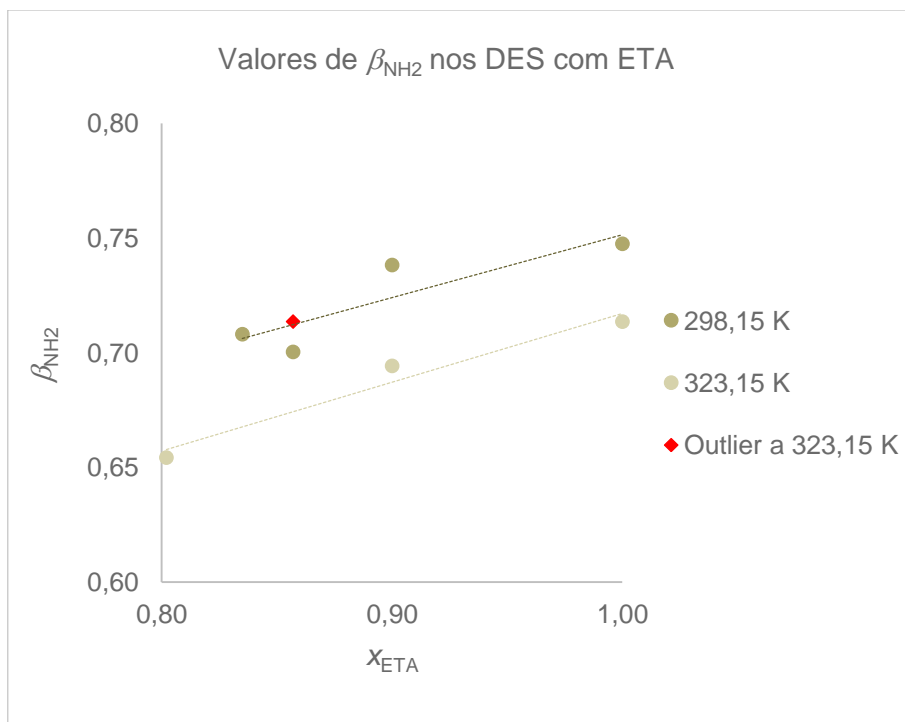


Figura 38 - Variação de β_{NH_2} para os DES com ETA em função de x_{ETA} .

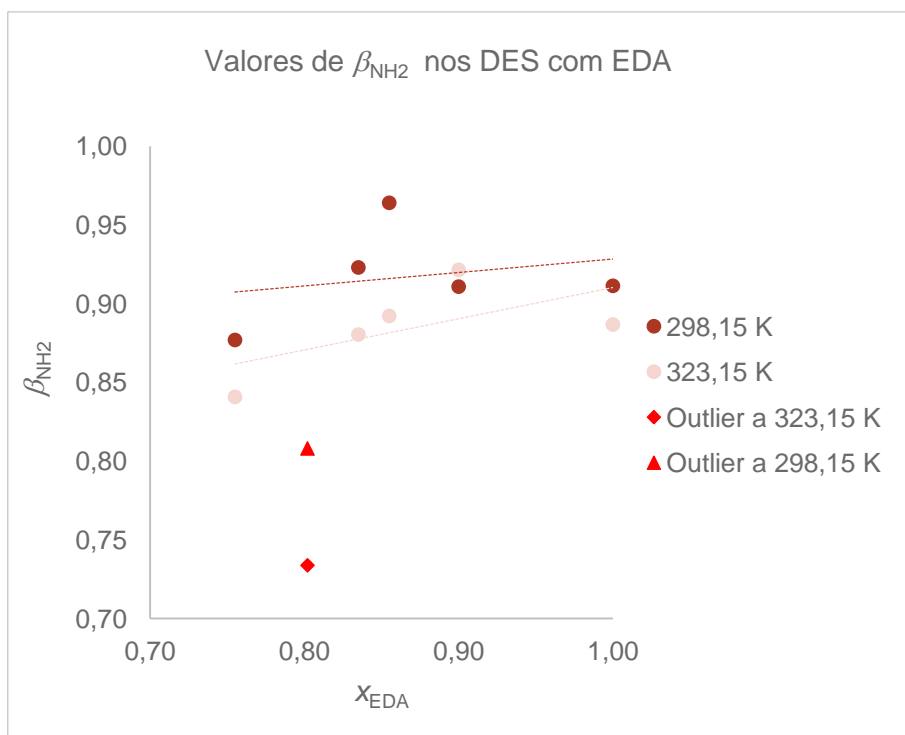


Figura 39 - Variação de β_{NH_2} para os DES com EDA em função de x_{EDA} .

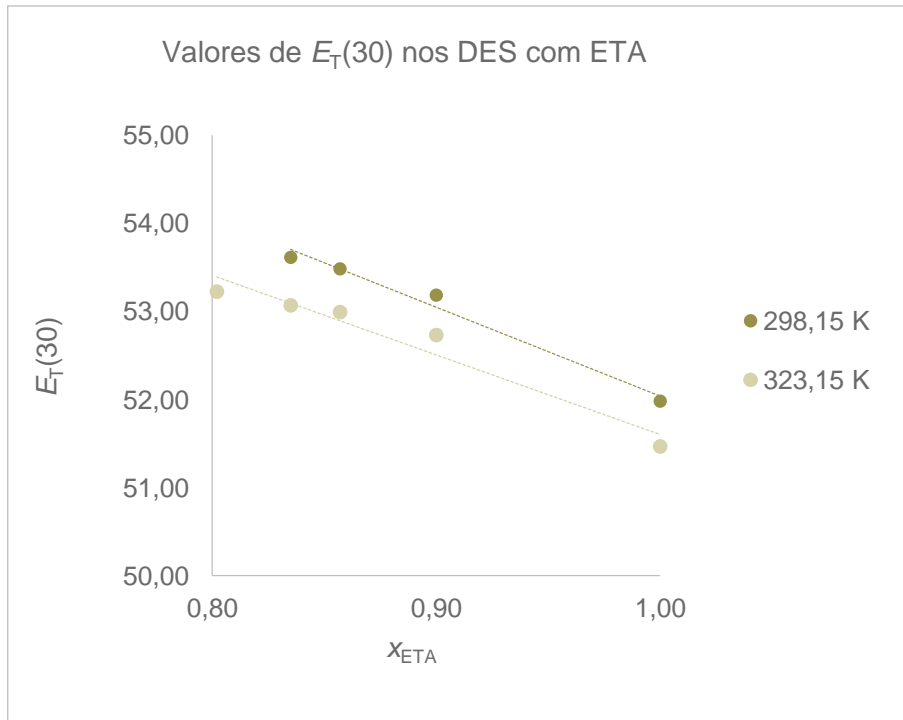


Figura 40 - Variação de $E_T(30)$ para os DES com ETA em função de x_{ETA} .

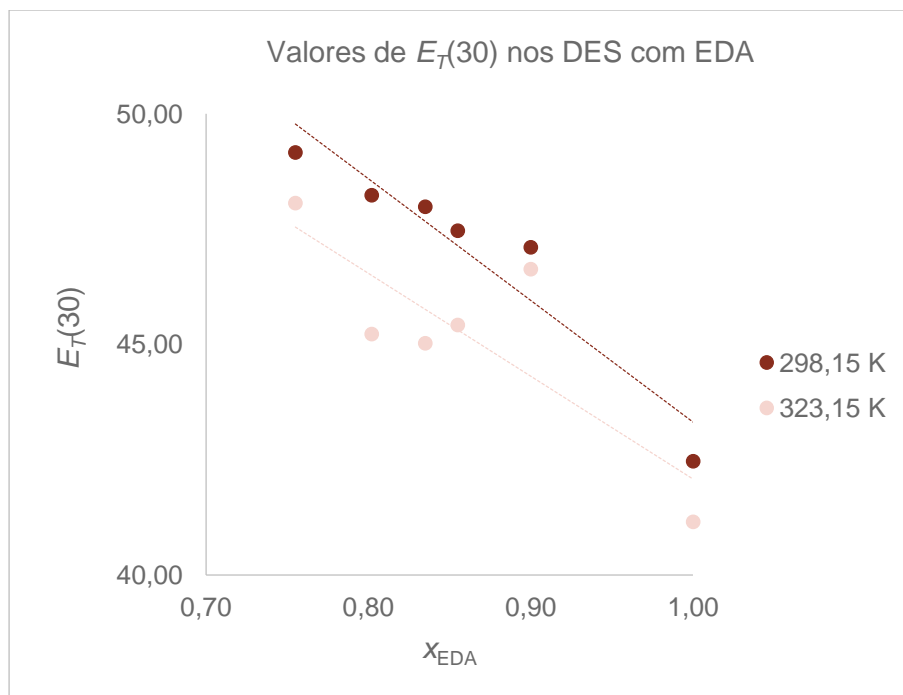


Figura 41 - Variação de $E_T(30)$ para os DES com EDA em função de x_{EDA} .

A Figura 34 mostra que, no caso dos DES com ETA, não existe uma grande variação dos valores de α_{NMe_2} com a variação da fração molar de etanolamina. Por outro lado, nos DES com EDA (Figura 35), verifica-se uma diminuição acentuada dos valores de α_{NMe_2} com o aumento da fração molar de EDA, ou seja uma diminuição significativa de acidez. Sendo os dois solventes bases fortes, seria de esperar que os

Síntese e caracterização físico-química de solventes eutéticos profundos e comparação da sua capacidade extrativa com a de métodos convencionais

valores de β_{NH_2} aumentassem com o aumento da fração molar de HBD, tal como se observa nas Figuras 38 e 39.

As Figuras 36 e 37, por seu turno, mostram que nos dois tipos de DES a dipolaridade/polarizabilidade, medida por π^* , diminui com o aumento da fração molar de HBD.

As Figuras 40 e 41 revelam que quanto maior for a fração molar de HBD, menor será o $E_T(30)$ que mede um misto de dipolaridade e acidez de ligações por pontes de hidrogénio por parte do solvente, ou seja, da mistura eutética.

Por fim, e de um modo geral, todos os parâmetros solvatocrómicos diminuem com a temperatura, em virtude da diminuição das interações sonda-DES com o aumento de temperatura.^[15]

Comparando os valores obtidos a 298,15 K para os DES contendo aminas com os valores obtidos, à mesma temperatura, para o sistema ChCl: Eg.^[9], obtêm-se os gráficos apresentados nas Figuras 42 a 45.

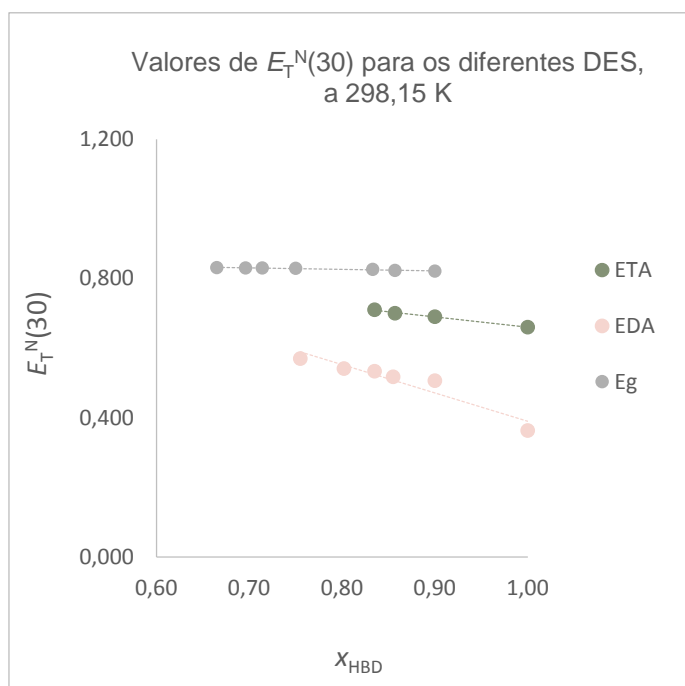


Figura 42 – Variação de $E_T^N(30)$ para os DES com ETA, EDA e Eg em função de X_{HBD} .

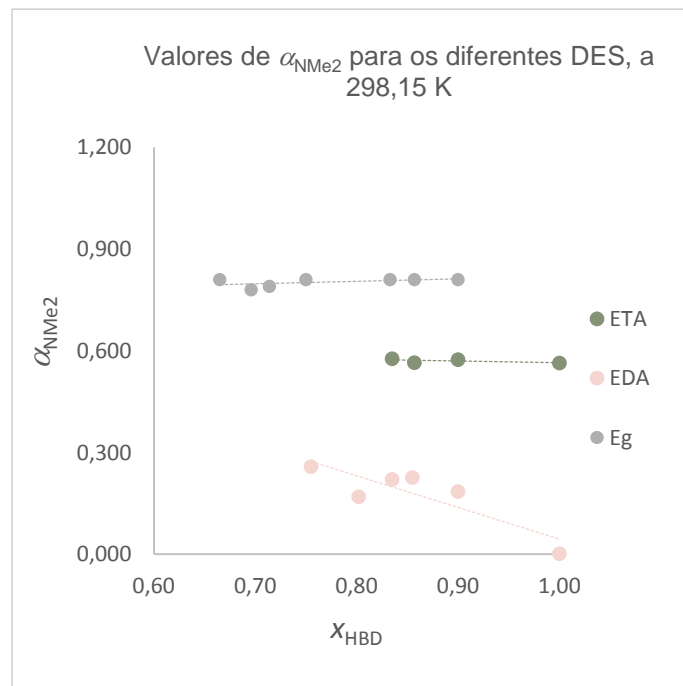


Figura 43 – Variação de α_{NMe_2} para os DES com ETA, EDA e Eg em função de X_{HBD} .

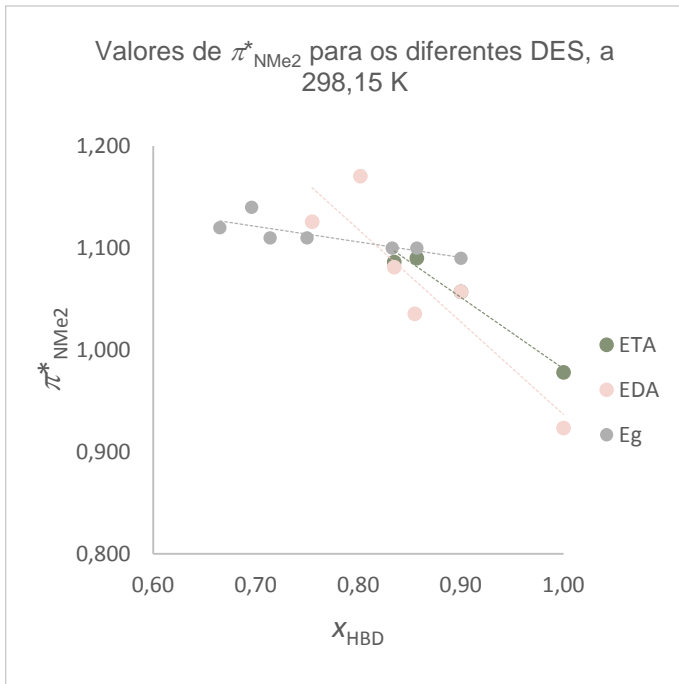


Figura 44 – Variação de π^*_{NMe2} para os DES com ETA, EDA e Eg em função de x_{HBD} .

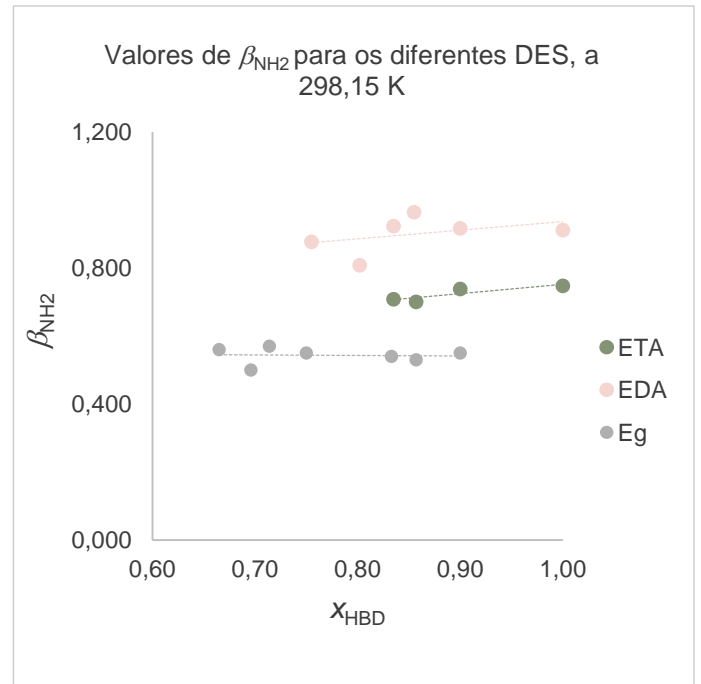


Figura 45 - Variação de β_{NH2} para os DES com ETA, EDA e Eg em função de x_{HBD} .

Uma análise comparativa destes gráficos mostra que α_{NMe2} e $E_T^N(30)$ apresentam uma tendência de variação com x_{HBD} análoga nos três DES, o que sugere que $E_T^N(30)$ esteja a refletir essencialmente a acidez de Lewis das misturas eutéticas. Para ambas as propriedades, a variação é mais pronunciada no caso dos DES com EDA e os valores são mais altos nas misturas com Eg, indicando que a substituição gradual dos grupos -OH do Eg por grupos -NH₂, diminui a capacidade HBD das misturas, tal como esperado. O parâmetro de basicidade de Lewis, β_{NH2} , varia naturalmente em sentido inverso ao de α_{NMe2} , apresentando maiores valores para as misturas com EDA ($\beta_{NH2\ EDA} > \beta_{NH2\ ETA} > \beta_{NH2\ Eg}$). Finalmente, o parâmetro π^* é o que mostra maiores variações com x_{HBD} para os DES aminados. Para a mesma composição, $\pi^*_{Eg} > \pi^*_{ETA} > \pi^*_{EDA}$, o que permite inferir que a substituição progressiva de -OH por -NH₂ leva a um decréscimo da dipolaridade/polarizabilidade da mistura eutética. De referir, que todos os parâmetros variam de forma monótona e que o efeito da substituição dos grupos -OH se faz sentir de forma gradual, ou seja, que os valores obtidos para as misturas com ETA estão sempre compreendidos entre os valores obtidos para as misturas com EDA e as misturas com Eg.

3.5 Refratometria

Foram medidos os índices de refração, n_D , de todos os DES que se mostraram estáveis ao longo do tempo. Como esta grandeza varia com a temperatura, foi medida entre 293,15 e 333,15 K. Os resultados brutos das medidas dos índices de refração para os DES com EDA e ETA são mostrados no anexo VII, Tabelas A.9 e A.11, e apresentados de forma gráfica nas Figuras 46 e 47, respetivamente.

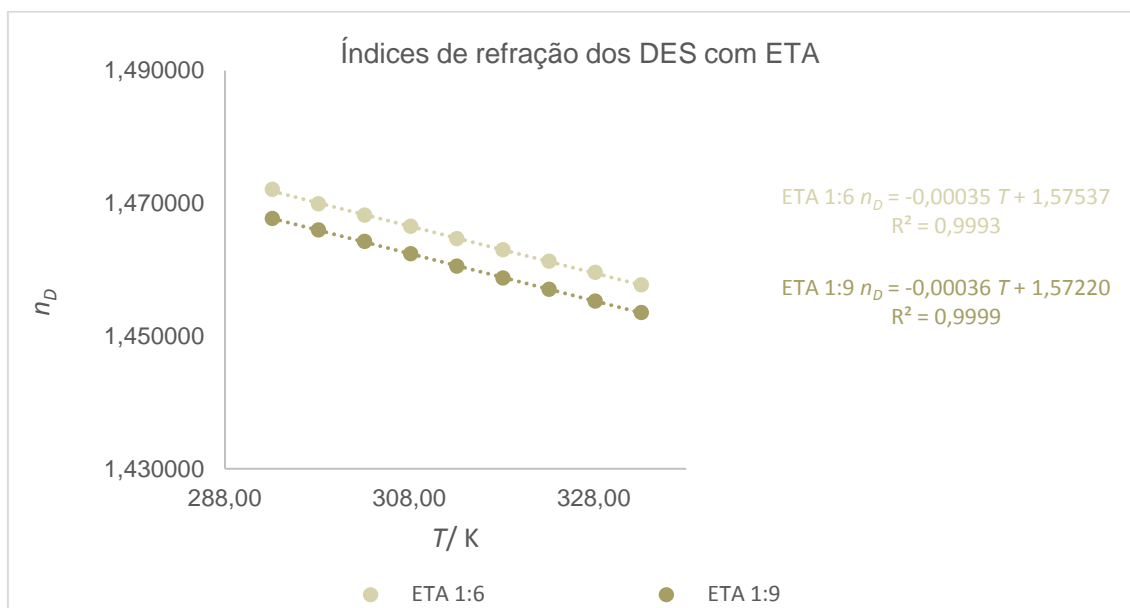
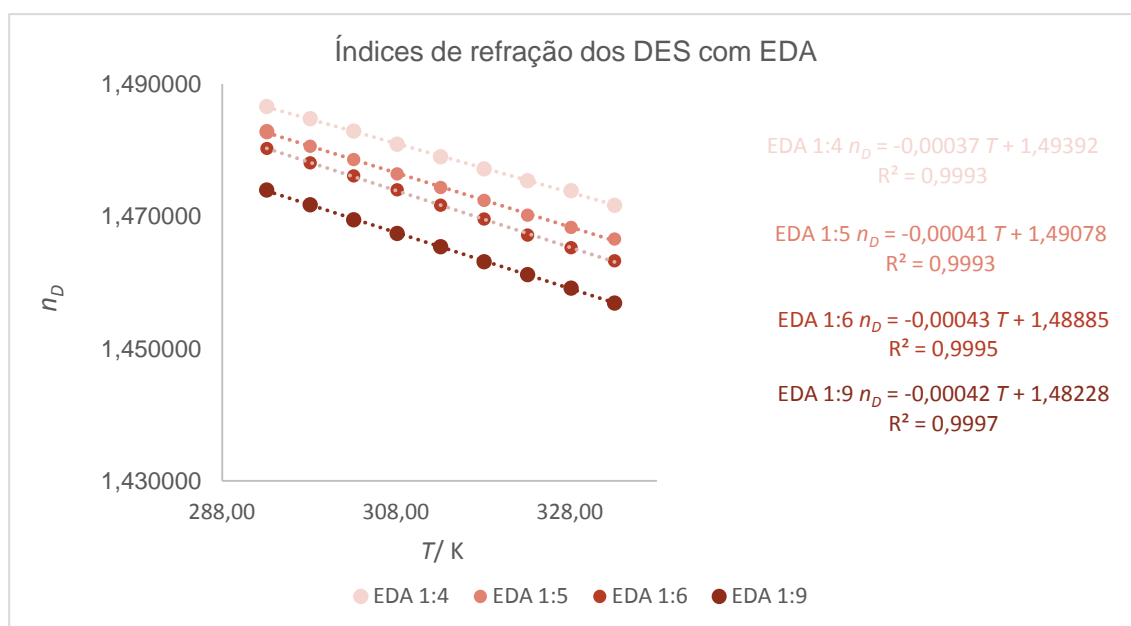


Figura 46 - Variação dos índices de refração dos DES com ETA em função da temperatura.



Nas figuras anteriores é possível observar que os índices de refração variam inversamente com a temperatura, o que significa que temperaturas mais elevadas conduzem a valores mais baixos de índices de refração, o que era de esperar dada a diminuição da polarizabilidade com a temperatura. Adicionalmente, frações molares de HBD mais elevadas também conduzem a índices de refração mais baixos devido à menor polarizabilidade da mistura em virtude da menor proporção relativa de cloreto de colina.

A sobreposição dos resultados obtidos para os DES com grupos amins e os e os DES com etilenoglicol,^[9] encontra-se na Figura 48.

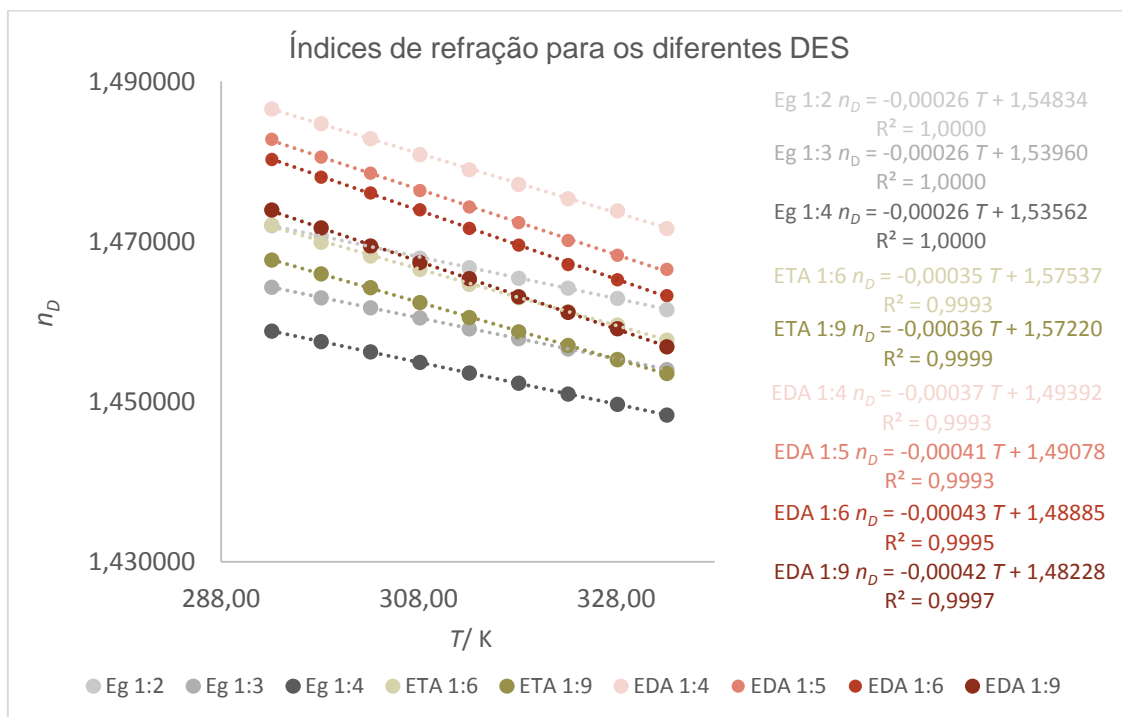


Figura 48 - Variação dos índices de refração dos DES com ETA, EDA e Eg em função da temperatura.

Comparando os três tipos de DES, é possível observar que, para a mesma composição, os DES com Eg apresentam índices de refração menores do que os que contêm amins. Por outro lado, à mesma temperatura, a troca dos grupos -OH por grupos -NH₂ conduz, à exceção da mistura 1:2 Eg, a um aumento dos índices de refração no sentido $n_{D \text{ EDA}} > n_{D \text{ ETA}} > n_{D \text{ Eg}}$.

3.6 Condutimetria

Como referido anteriormente, as condutividades das misturas eutéticas preparadas foram determinadas através de medidas de condutância, G , das mesmas,

Síntese e caracterização físico-química de solventes eutéticos profundos e comparação da sua capacidade extrativa com a de métodos convencionais

conhecidos os valores das constantes de célula, através da relação expressa na Equação 14.

$$\sigma = G \times \theta \quad (14)$$

em que:

G - Condutância (mS)

θ - Constante de célula (cm^{-1})

Assim, com base nos valores de condutividade tabelados para os padrões de KCl e nos respectivos valores de condutância lidos, traçou-se para cada célula usada nas medidas uma reta de calibração onde o declive representa a constante de célula - Figuras 49 e 50 (o ponto relativo ao padrão 1D não foi considerado em nenhum dos casos, uma vez que a sua inclusão levava a valores de constantes de célula muito díspares em relação ao valor do fabricante).

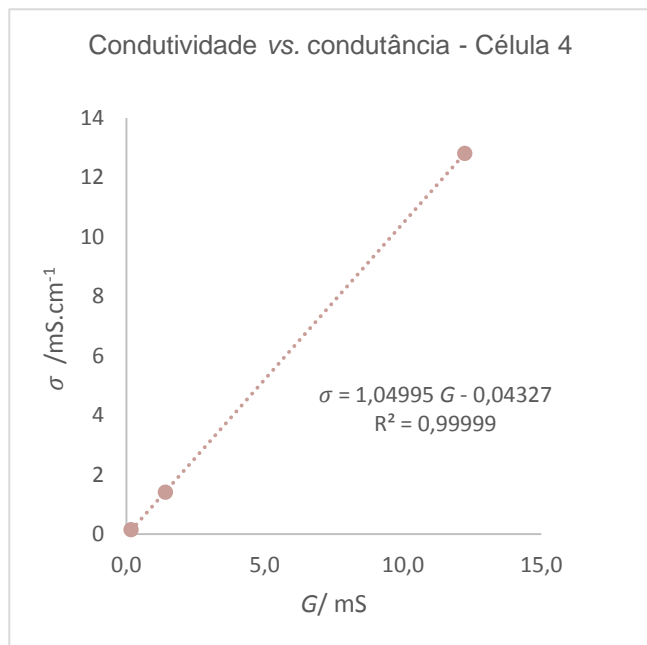


Figura 49 – Variação de σ vs. G para a célula 4.

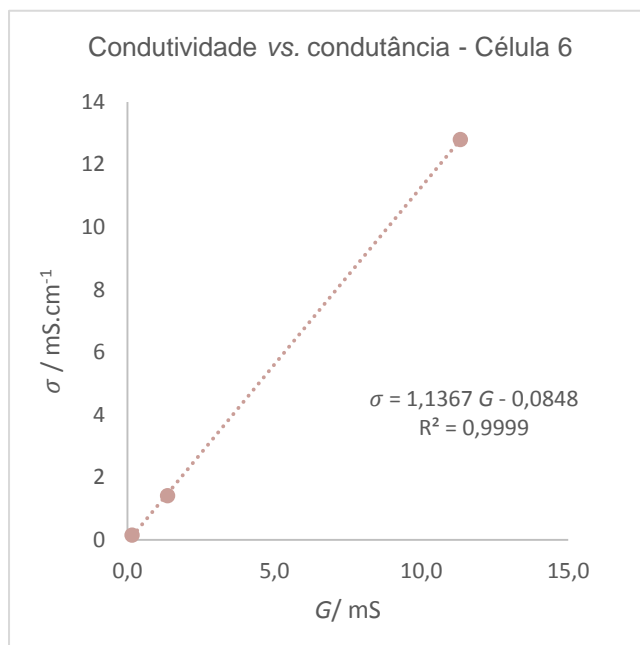


Figura 50 - Variação de σ vs. G para a célula 6.

As constantes de célula obtidas foram então respectivamente 1,05 e 1,14 para as células 4 e 6. Para alguns dos eutéticos foi utilizada também uma terceira célula – célula 5. Contudo, não foi possível determinar experimentalmente a constante de célula para esta célula, uma vez que esta deixou de funcionar ao fim de algumas medidas. No entanto, comparando os valores de condutância obtidos nas três células, para o mesmo eutético, foi possível concluir que eles eram muito próximos entre si a todas as temperaturas testadas.. Assim, conhecendo a razão entre o valor da

constante de célula indicado pelo fabricante (θ_{fab}) e o valor experimental (θ_{exp}) para as células 4 e 6, foi possível, a partir do valor médio desta razão, estimar o valor da constante de célula para a célula 5 (1,06 - Tabela 23) e prosseguir com a conversão das condutâncias dos eutéticos em condutividades.

Tabela 23 – Valores das constantes de célula experimentais e indicadas pelo fabricante para as células condutimétricas utilizadas.

Célula	Valor experimental, θ_{exp} (cm ⁻¹)	Valor de Fabricante, θ_{Fab} (cm ⁻¹)	Razão $\theta_{Fab}/\theta_{Exp}$
4	1,05	1,05	1,00
5	1,06 ^a	1,03	0,98
6	1,14	1,08	0,95

^a valor estimado.

As medidas de condutância foram realizadas numa gama de temperaturas entre 278,15 e 353,15 K e os resultados obtidos - condutâncias e condutividades - encontram-se nas Tabela A.12 a A.17, do Anexo VIII e estão representados graficamente nas Figuras 51 e 52.

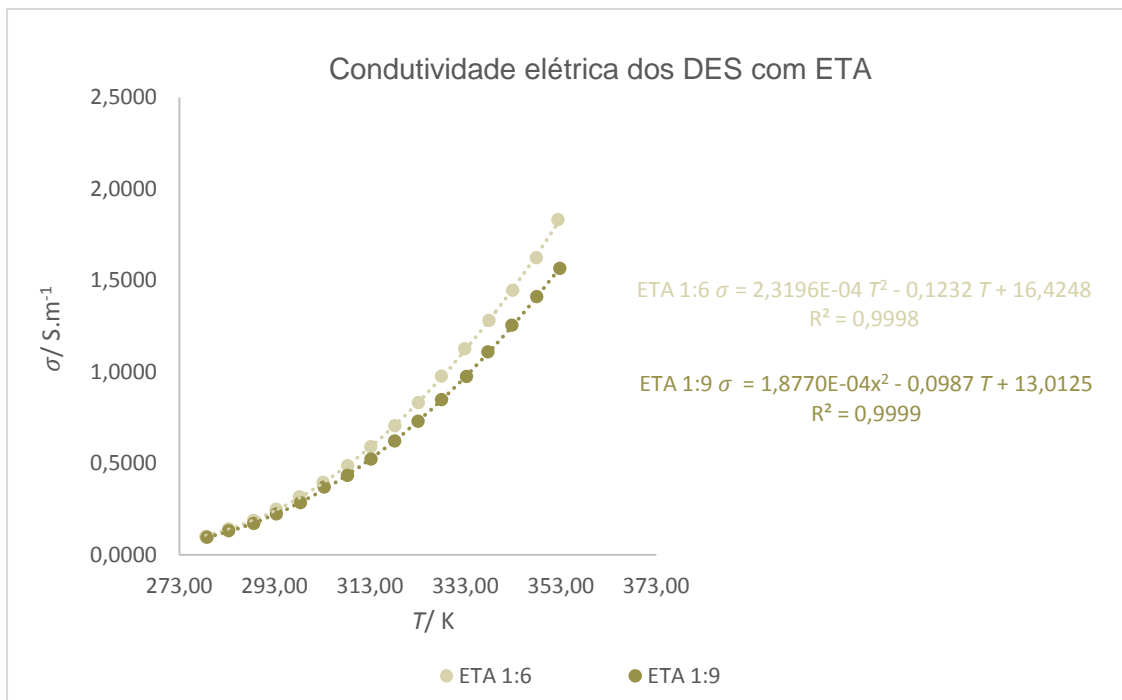


Figura 51 - Variação da condutividade elétrica dos DES com ETA em função da temperatura.

Síntese e caracterização físico-química de solventes eutéticos profundos e comparação da sua capacidade extrativa com a de métodos convencionais

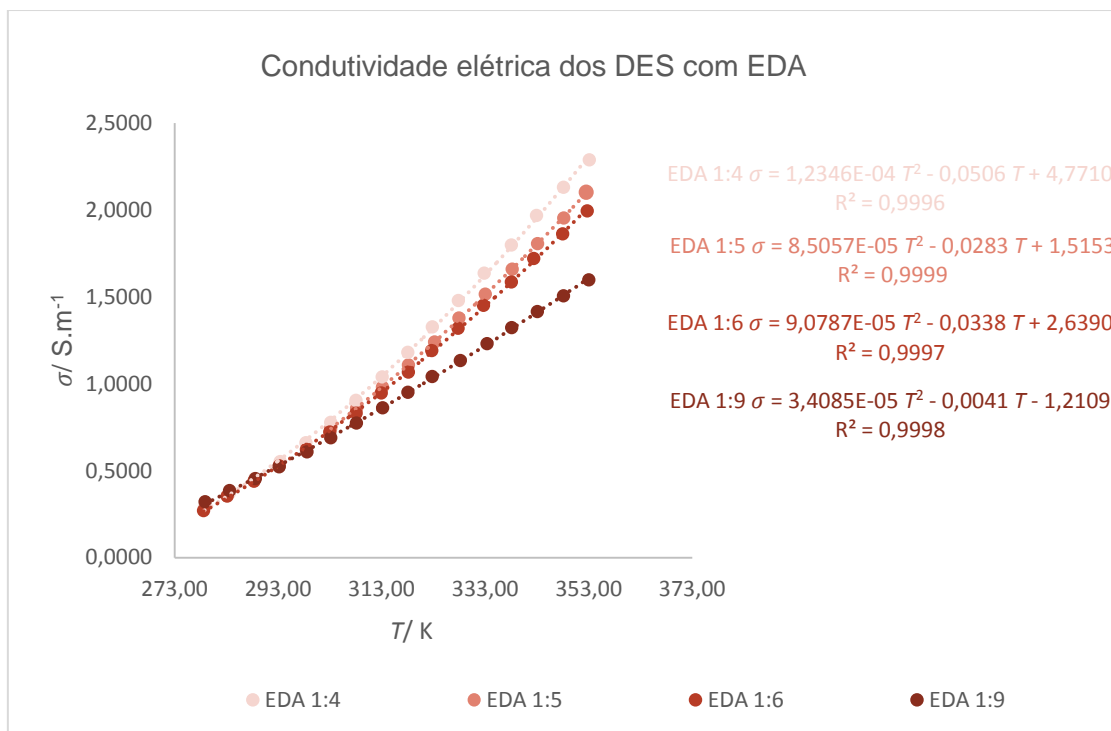


Figura 52 - Variação da conduividade elétrica dos DES com EDA em função da temperatura.

Os gráficos das Figuras anteriores mostram que a a conduividade aumenta com a temperatura e que relação matemática entre ambas é traduzida por um polinómio de grau 2. É também possível observar que a conduividade elétrica é tanto menor quanto maior a fração molar de HBD, o que é de esperar dada a menor proporção de iões na mistura. Além disso, e em geral, os DES com EDA apresentam uma conduividade elétrica superior aos DES com ETA.

Com base na variação da conduividade com a temperatura, é possível determinar a energia de ativação, E_a , para o processo de condução, através da seguinte expressão:

$$\ln(\sigma) = \ln(\sigma_0) - \frac{E_a}{R \cdot T} \quad (15)$$

Representando graficamente o logaritmo das conduvidades em função do inverso da temperatura, obtêm-se os gráficos das Figuras 53 e 54.

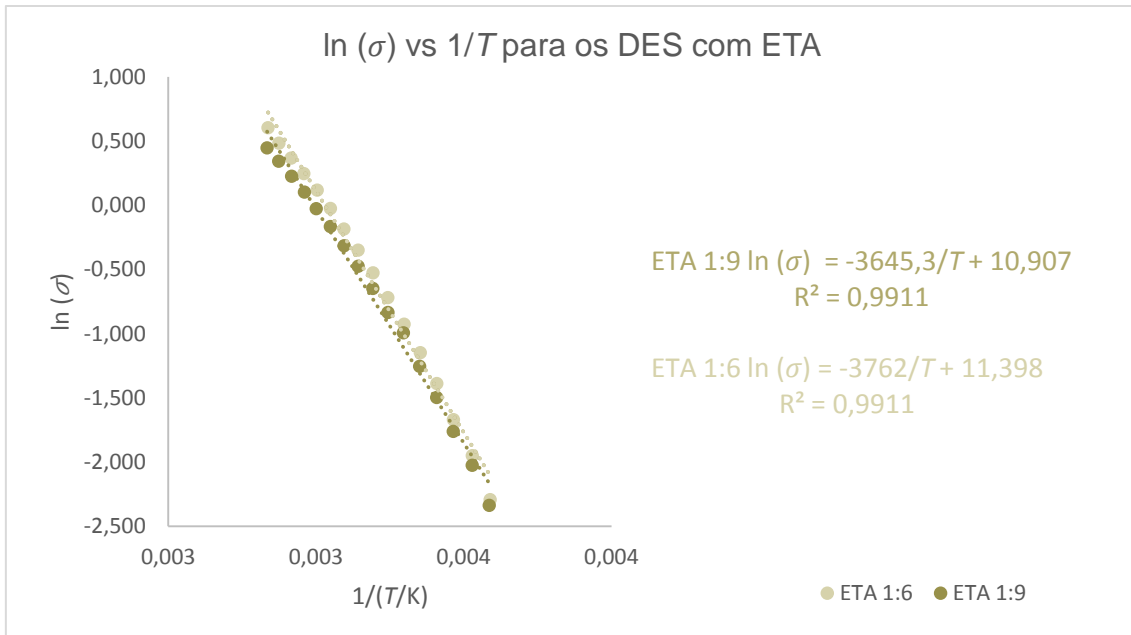


Figura 53 – Variação do logaritmo das condutividades em função do inverso da temperatura para os DES com ETA.

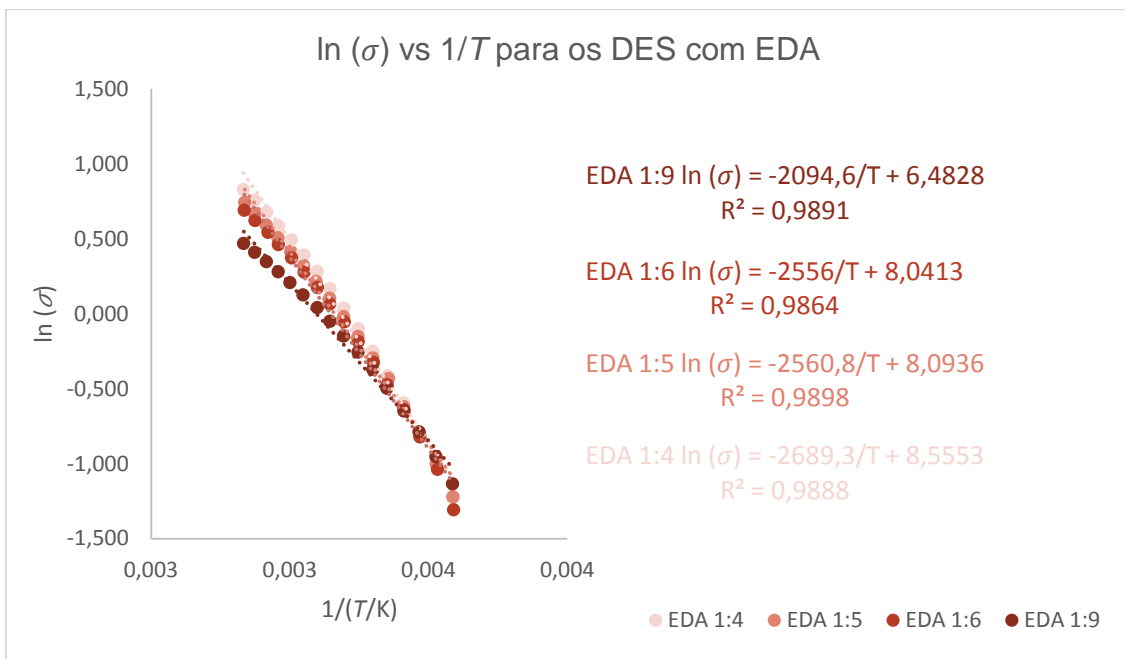


Figura 54 – Variação do logaritmo das condutividades em função do inverso da temperatura para os DES com EDA..

A partir dos declives das retas representadas nos gráficos das Figuras 53 e 54, foi possível determinar as energias de ativação para os diferentes DES, que se encontra na Tabela 24.

Síntese e caracterização físico-química de solventes eutéticos profundos e comparação da sua capacidade extrativa com a de métodos convencionais

Tabela 24 – Valores de energias de ativação para os DES com aminas, obtidos a partir da variação da condutividade com a temperatura.

DES		E_A (kJ.mol ⁻¹)
ETA	1:6	30,31
	1:9	31,28
EDA	1:4	17,42
	1:5	21,25
	1:6	21,29
	1:9	22,36

Apesar da variação de $\ln(\sigma)$ com $1/T$ não seguir um comportamento estritamente Arrheniano, como aliás já foi referido por Bao *et al.* para outras misturas eutéticas com cloreto de colina^[29], é possível ainda assim fazer uma estimativa dos valores de E_a para cada composição das misturas eutéticas estudadas com base nos gráficos anteriores - Tabela 24. A análise desta Tabela, permite concluir que os DES com ETA apresentam uma energia de ativação superior aos DES com EDA. À semelhança do que se fez com as propriedades anteriores, também neste caso se procedeu à comparação do comportamento dos DES com ETA e EDA com o de misturas com Eg^[10,11] - Figura 55.

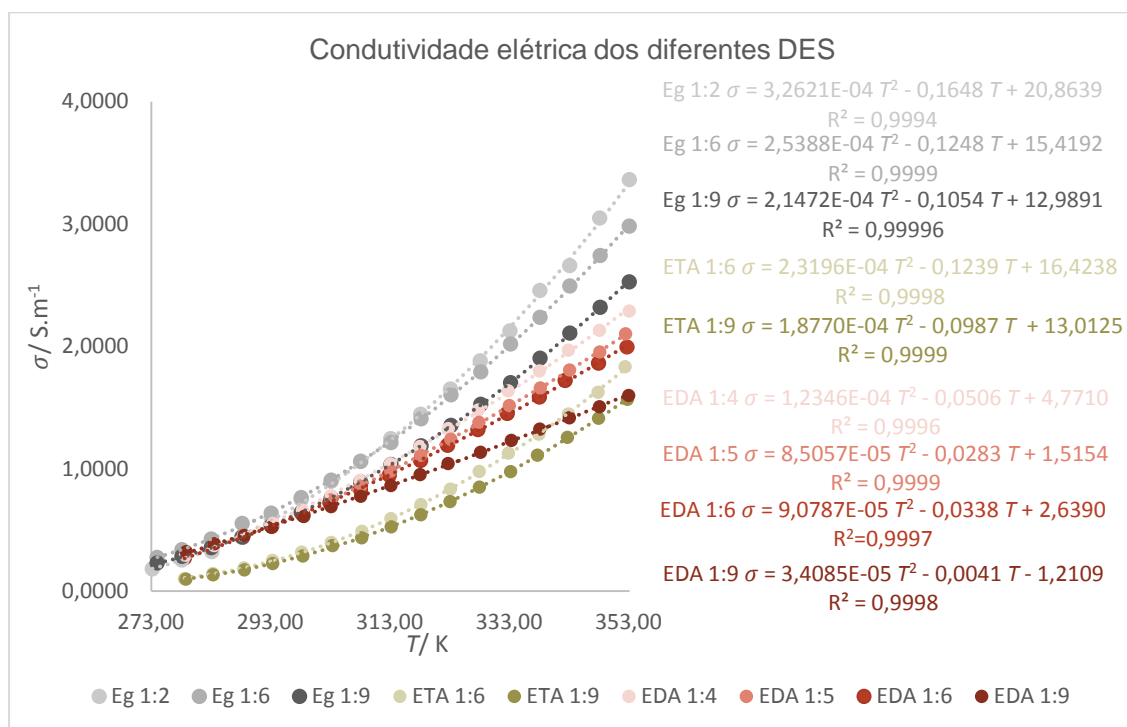


Figura 55 – Variação da condutividade elétrica para os DES com Eg, ETA, e EDA em função da temperatura.

A Figura 55 mostra que, para as mesmas frações molares de HBD, os DES com Eg apresentam, em regra, uma maior condutividade elétrica. Porém, contrariamente ao que se tem observado para as restantes propriedades, no caso da condutividade não é muito clara uma variação progressiva com a substituição dos grupo -OH por grupos -NH₂. Com efeito, verifica-se em geral que $\sigma_{Eg} > \sigma_{EDA} > \sigma_{ETA}$. Na Figura 56, são apresentados os valores das energias de ativação para os três DES, que realçam o comportamento singular desta propriedade.

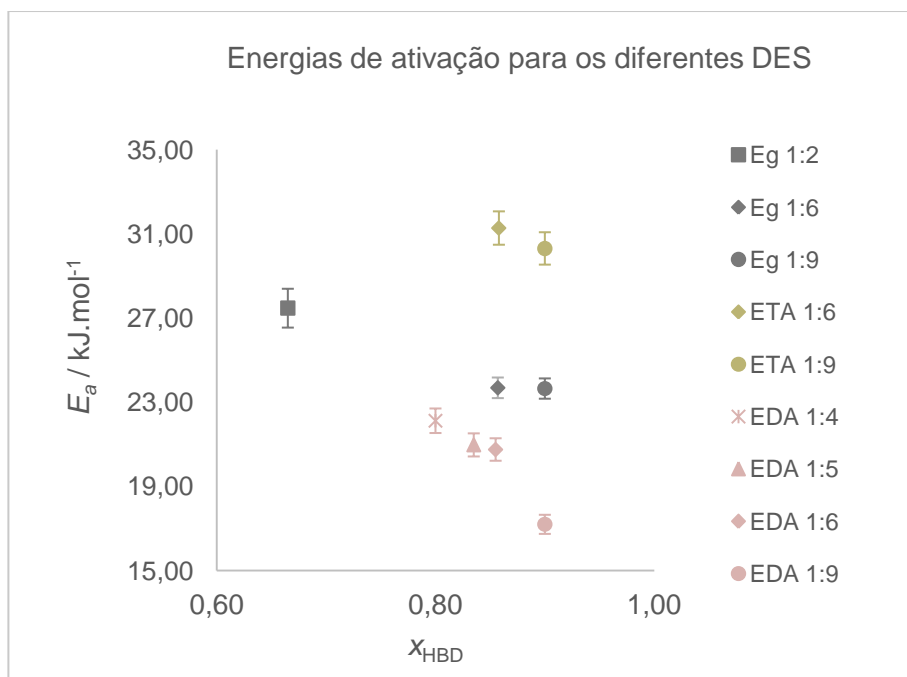


Figura 56 – Energias de ativação obtidas para todos os DES em função de x_{HBD} e respetivos erros associados.

Da observação da Figura 56 constata-se em primeiro lugar que E_a varia com a composição da mistura eutética. Por outro lado, $E_{a, ETA} > E_{a, Eg} > E_{a, EDA}$, o que aponta para um efeito desestabilizador no mecanismo de condução quando um dos grupos -OH é substituído por um grupo -NH₂ (maior E_a), enquanto a substituição dos dois grupos -OH parece facilitar o salto protónico (mecanismo de Grotthuss)^[30] e portanto a condução (menor E_a).

3.7 Densidade e velocidade do som

Foram feitas medidas de densidade (ρ) e de velocidade do som (u_{som}) numa gama de temperaturas entre 293,15 e 343,15 K, em intervalos de 10 K. No caso das

Síntese e caracterização físico-química de solventes eutéticos profundos e comparação da sua capacidade extrativa com a de métodos convencionais

velocidade do som obtiveram-se os resultados indicados nas Tabelas A.18 a A.20 (vd. Anexo IX) e apresentados nas figuras 57 e 58.

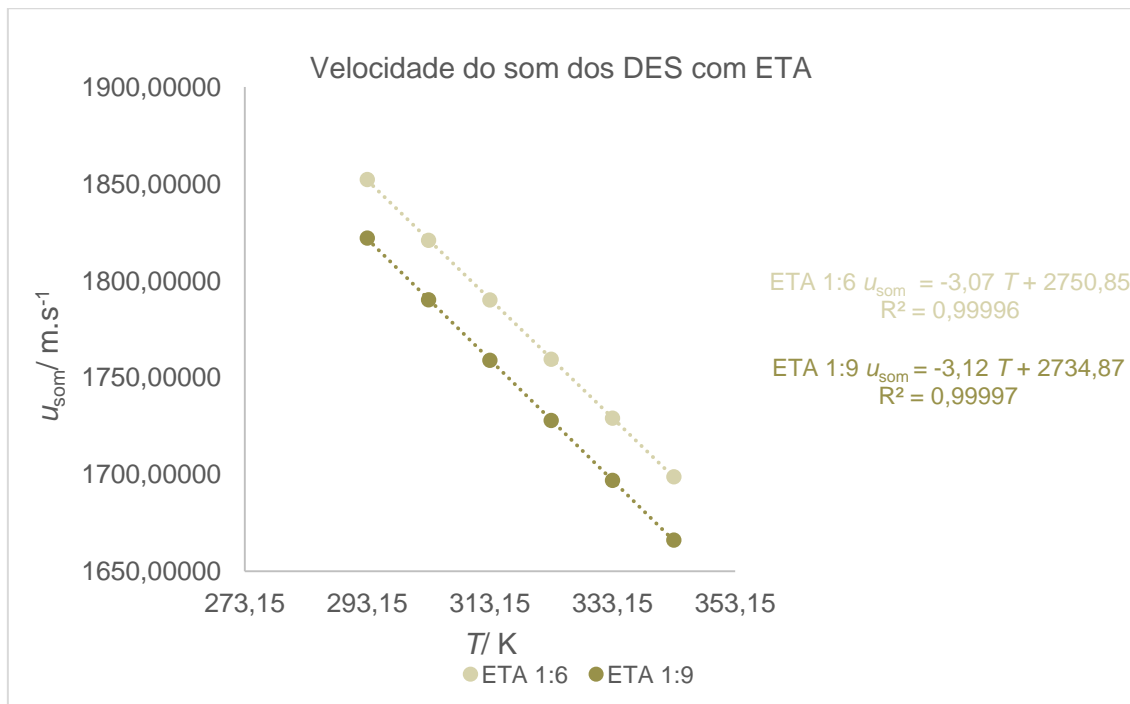


Figura 57 - Variação da velocidade do som para os DES com ETA em função da temperatura.

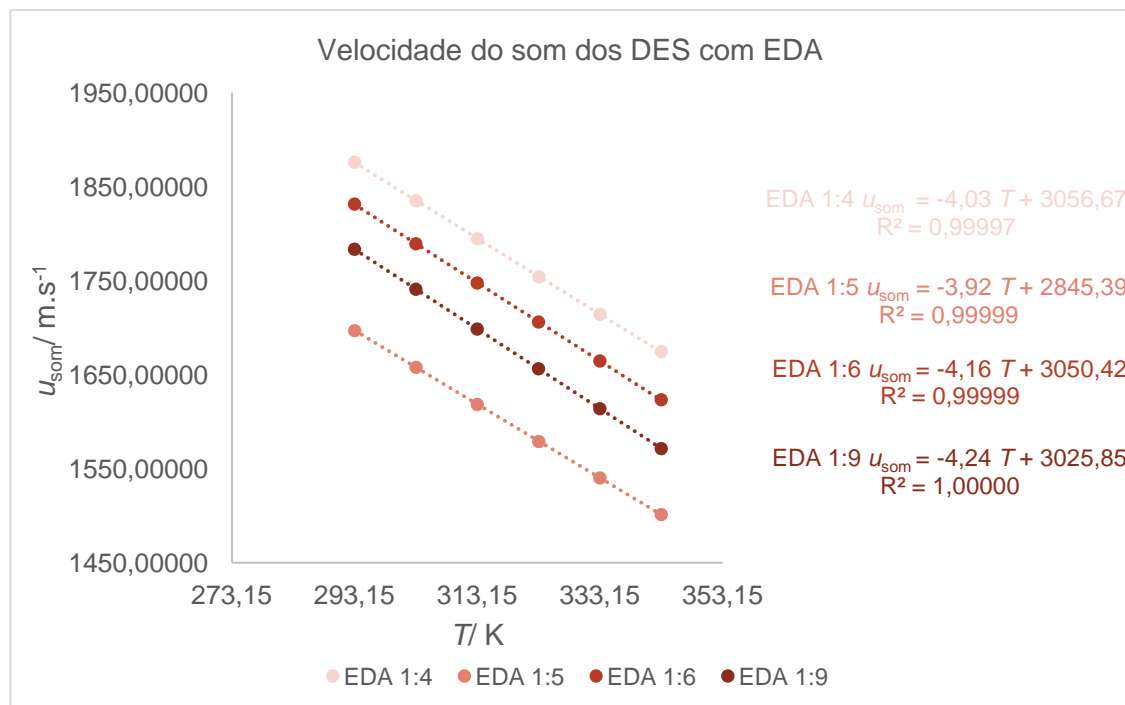


Figura 58 - Variação da velocidade do som para os DES com EDA em função da temperatura.

De acordo com as Figuras 57 e 58, a velocidade do som diminui com o aumento da temperatura e com o aumento da fração molar de HBD. Para esta propriedade não foram encontrados valores para os sistemas com etilenoglicol. Contudo, é possível comparar os dois tipos de DES com aminas – Figura 59.

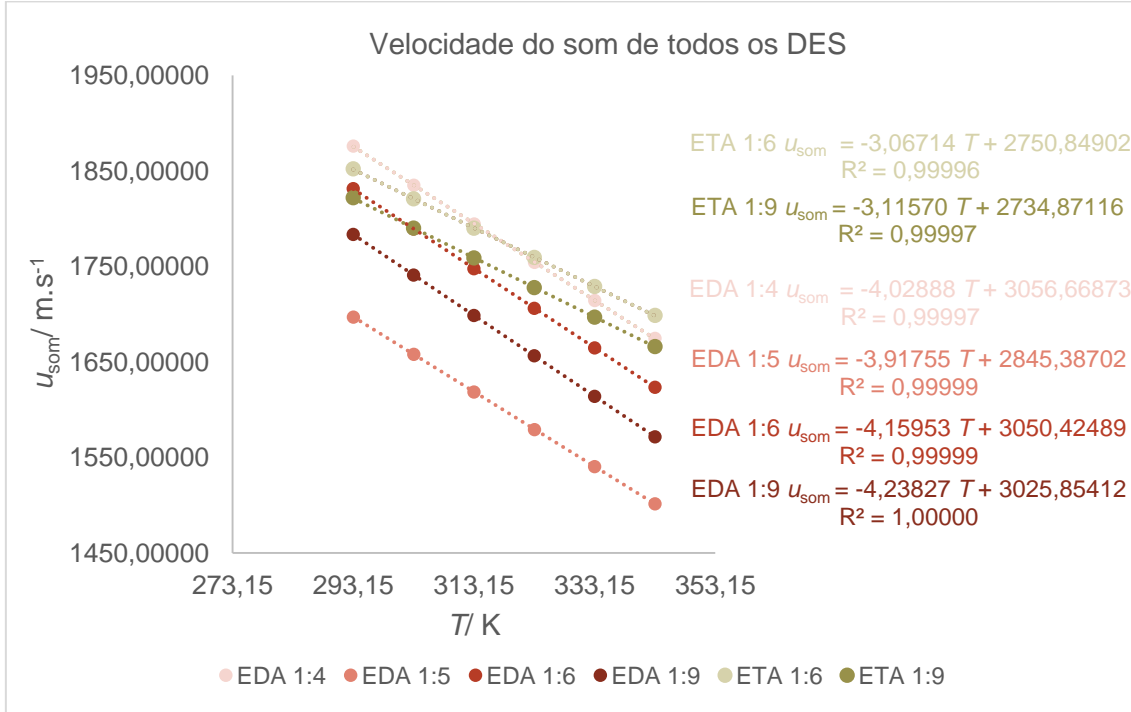


Figura 59 - Variação da velocidade do som para os DES com ETA e EDA em função da temperatura.

A partir da Figura 59 é possível prever qual o efeito da troca de grupos -OH por grupos -NH₂. Os DES com EDA apresentam uma velocidade do som, em regra, inferior, o que significa que a introdução do grupo -NH₂ adicional provocou a diminuição da velocidade do som. Como tal, seria de esperar que $u_{\text{som Eg}}$ fosse superior às restantes.

Para se obterem os valores da densidade é necessário fazer uma conversão dos valores dos períodos de oscilação dados pelo equipamento, com base nos dados da calibração do próprio equipamento. A conversão é feita através da seguinte expressão^[26]:

$$\rho = \frac{B \left(\frac{\tau^2}{\tau_0^2} - 1 \right)}{1000} \quad (16)$$

em que:

τ - período de oscilação lido para cada mistura (μs)

τ_0 - período de oscilação da célula no vácuo (μs)

Síntese e caracterização físico-química de solventes eutéticos profundos e comparação da sua capacidade extrativa com a de métodos convencionais

B - parâmetro característico do densímetro ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)

Os parâmetros B e τ_0 são determinados durante a calibração do equipamento e variam consoante a temperatura - Tabela 25.

Tabela 25 - Valores de B e τ_0 , obtidos durante a calibração do densímetro.^[31]

T/K	$\tau_0/\mu\text{s}$	$B/\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$
283,15	2616,400	1036,717
293,15	2614,738	1036,751
303,15	2613,075	1036,727
313,15	2611,412	1036,646
323,15	2609,75	1036,516
333,15	2608,087	1036,332
343,15	2606,424	1036,097

Assim, após a conversão necessária, obtiveram-se os resultados das Tabelas A.21 a A.23, do anexo X e encontram-se representados nas Figuras 60 e 61.

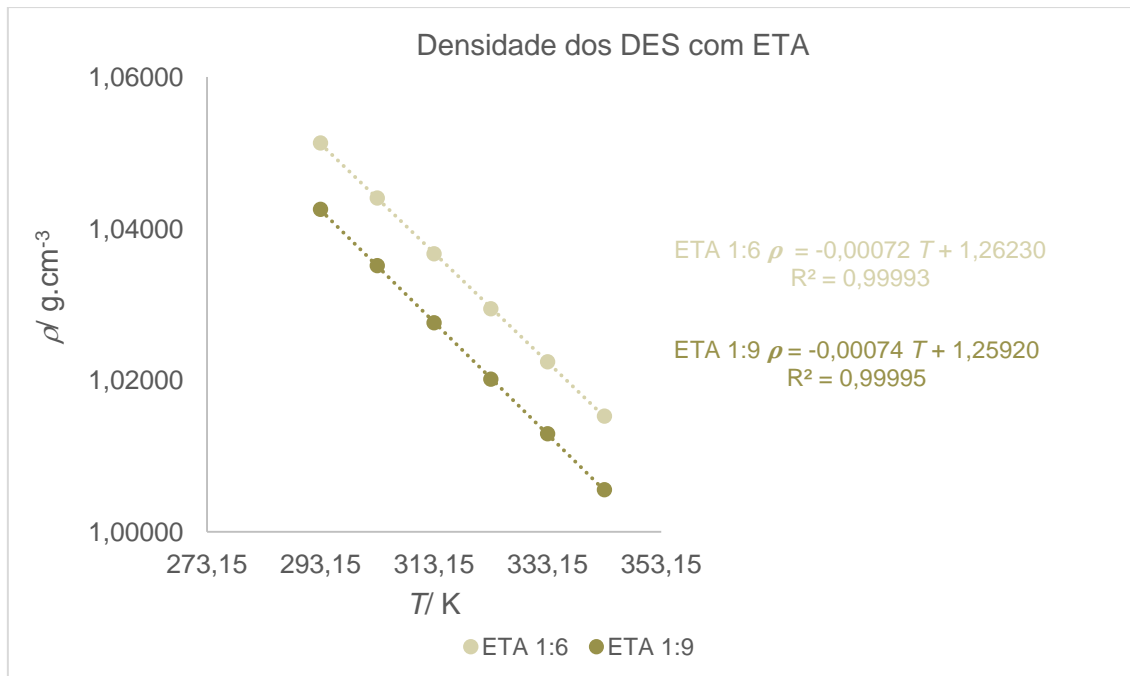


Figura 60 - Variação da densidade dos DES com ETA em função da temperatura.

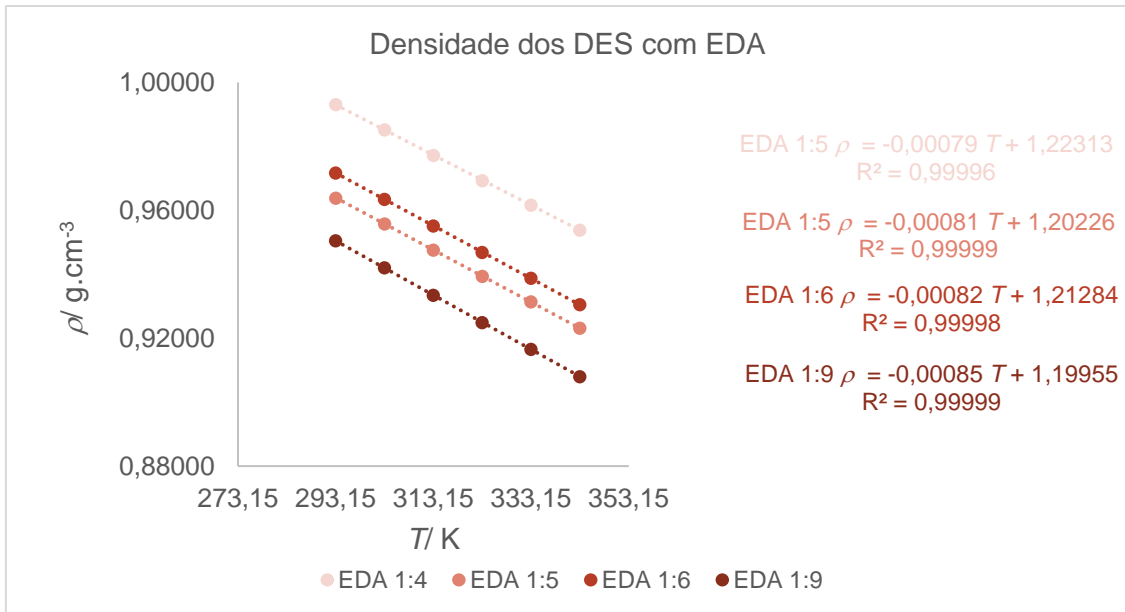


Figura 61 - Variação da densidade dos DES com EDA em função da temperatura.

Da observação das Figuras conclui-se que a densidade apresenta um comportamento muito semelhante ao da velocidade do som: ambas as propriedades diminuem com o aumento da temperatura e com o aumento da fração molar de HBD. Comparando os valores obtidos para os DES com aminas com os obtidos com os DES com Eg^[11], obtêm-se as relações indicadas na Figura 62.

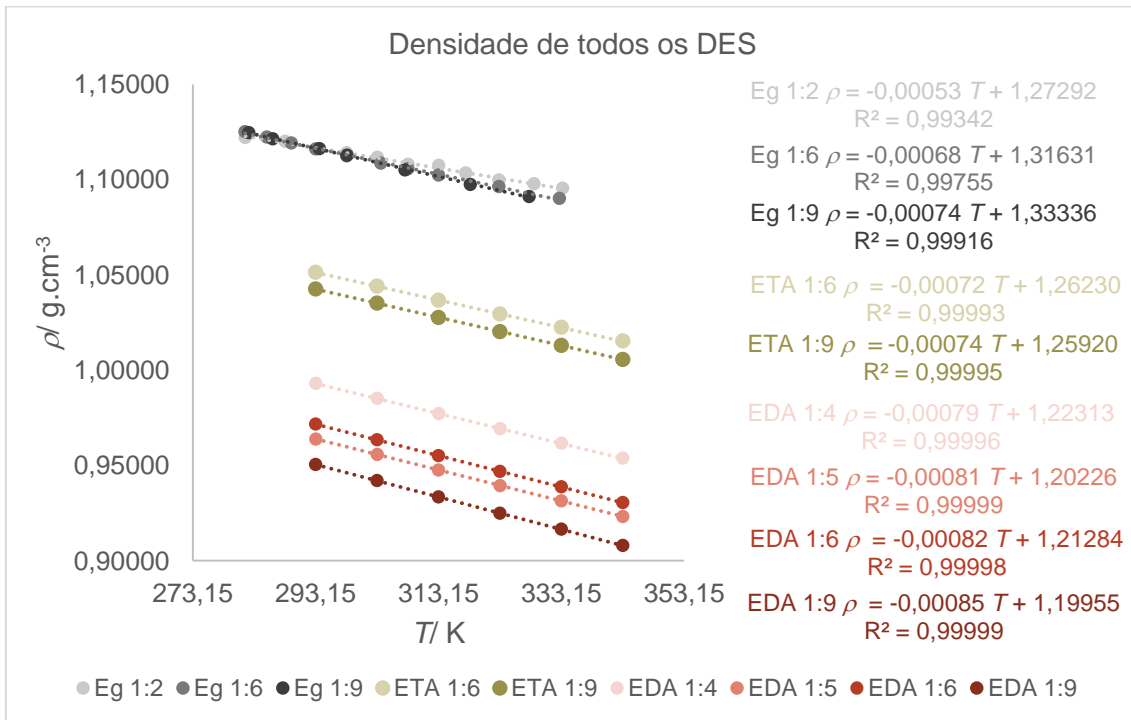


Figura 62 – Variação da densidade em função da temperatura para os DES com Eg, ETA e EDA.

Síntese e caracterização físico-química de solventes eutéticos profundos e comparação da sua capacidade extrativa com a de métodos convencionais

Tal como para a velocidade do som, verificou-se que a troca progressiva de grupos -OH por grupos -NH₂ provoca a diminuição da densidade, ou seja $\rho_{\text{EG}} > \rho_{\text{ETA}} > \rho_{\text{EDA}}$.

A partir dos valores de densidade é possível determinar o volume molar, através da expressão 17.

$$V_m(\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}) = \frac{M}{\rho} \quad (17)$$

em que:

M – massa molar do respetivo DES ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)

ρ – densidade do respetivo DES ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)

A massa molar dos diferentes DES foi determinada a partir da soma da massa molar de cada componente multiplicada pelo respetivo coeficiente de proporção, ou seja, a massa molar de um determinado DES HBA:HBD é dada por:

$$M_{\text{HBA:HBD}} = x_{\text{HBA}} M_{\text{HBA}} + x_{\text{HBD}} M_{\text{HBD}}$$

Assim, aplicando a equação 17, obtiveram-se os gráficos das Figuras 63 a 65, cujos valores brutos se encontram nas Tabelas A.24 a A.26, do anexo XI.

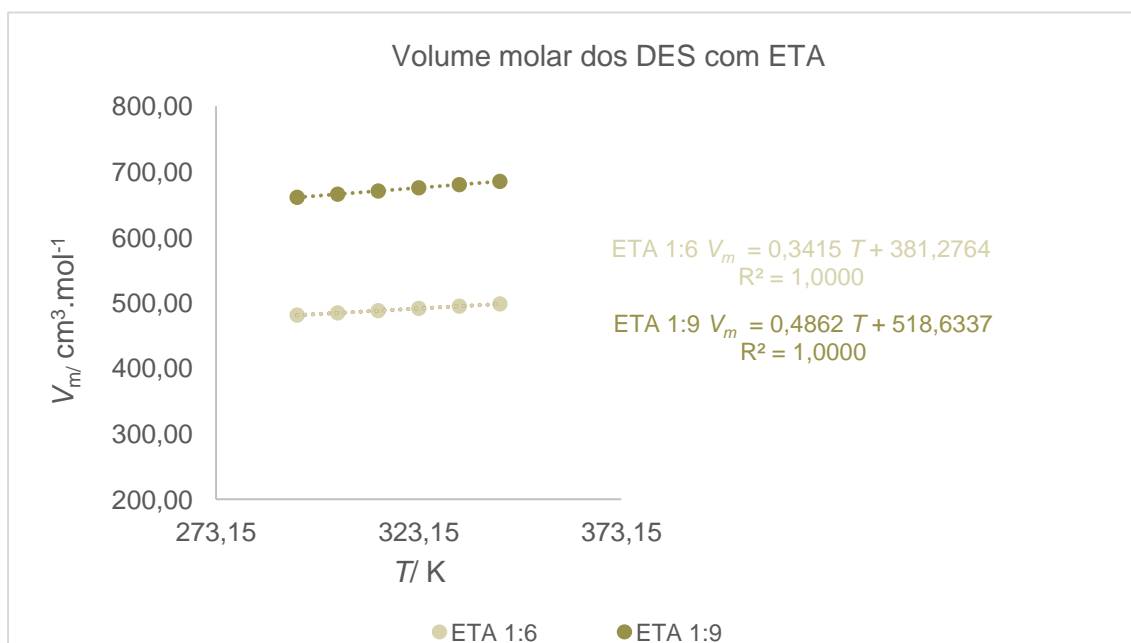


Figura 63 - Variação do volume molar em função da temperatura para os DES com ETA.

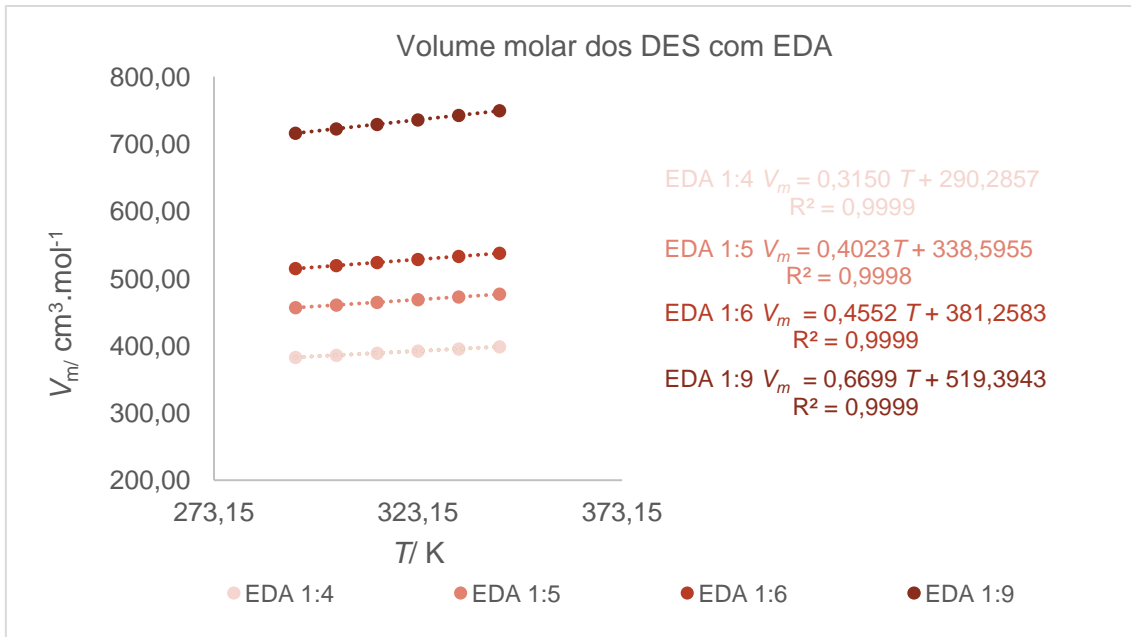


Figura 64 - Variação do volume molar em função da temperatura para os DES com EDA.

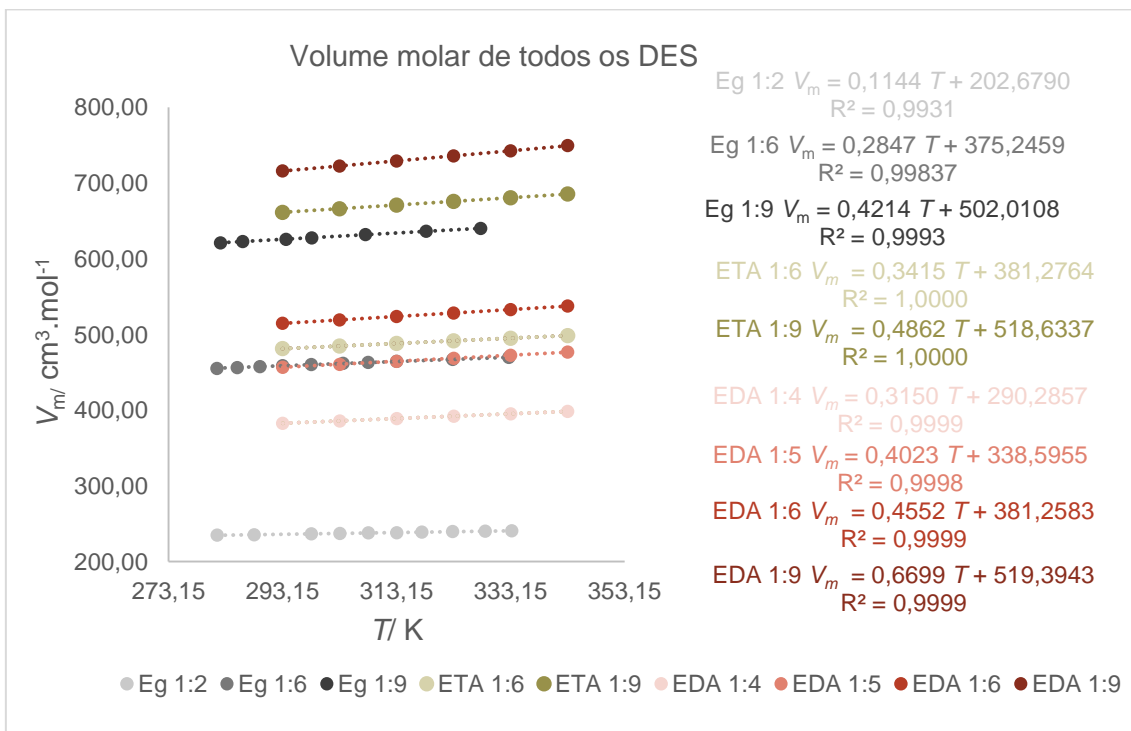


Figura 65 – Variação do volume molar em função da temperatura para todos os DES.

Observando a Figura 65, conclui-se que, comparando proporções de mistura idênticas, $V_{m\text{Eg}} < V_{m\text{ETA}} < V_{m\text{EDA}}$.

A partir dos valores de densidade também é possível determinar o coeficiente de expansão isobárico:

Síntese e caracterização físico-química de solventes eutéticos profundos e comparação da sua capacidade extrativa com a de métodos convencionais

$$\alpha_p = -\frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_p \quad (18)$$

Assim, considerando os declives das retas da Figura 62 e os valores de densidade a 293 K (Anexo X), determinaram-se os coeficientes de expansão isobáricos para os DES - Tabela 26.

Tabela 26 - Coeficientes de expansão isobáricos dos DES com ETA e EDA.

DES		$\alpha_p \times 10^4 / K^{-1}$
ETA	1:6	6,85
	1:9	7,09
EDA	1:4	7,91
	1:5	8,44
	1:6	8,47
	1:9	8,94

Comparando os valores obtidos para os DES com aminas com os obtidos com os DES com Eg^[11], obtêm-se as relações indicadas na Figuras 66.

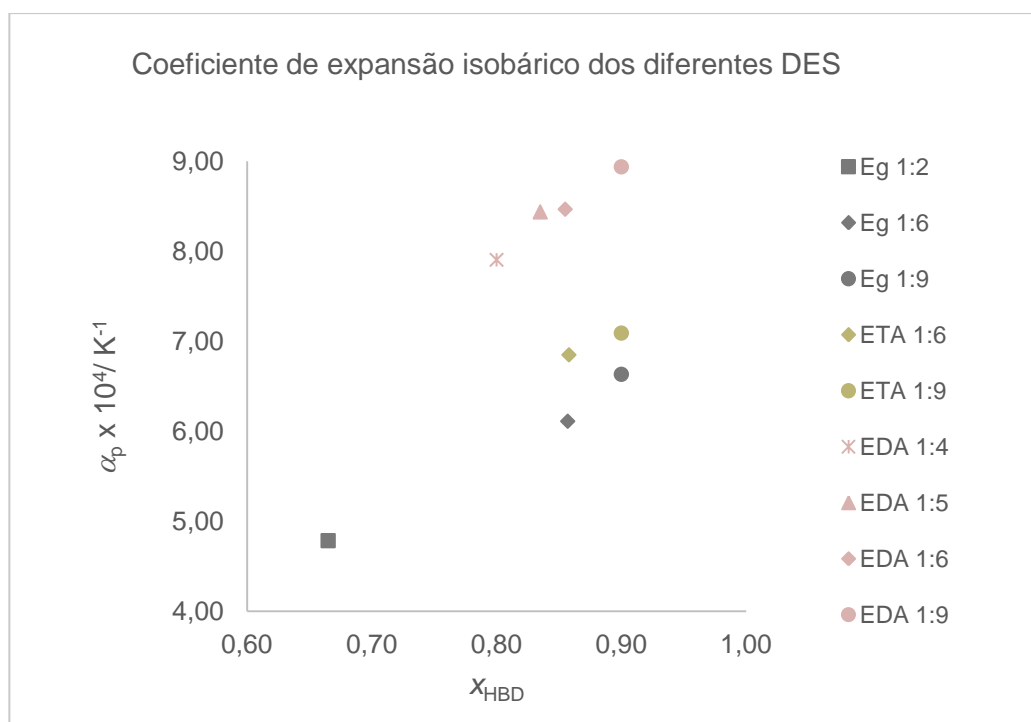


Figura 66 – Coeficiente de expansão isobárico em função de x_{HBD} .

Os valores calculados mostram que os DES com EDA apresentam uma maior variação volumétrica com a temperatura que os restantes, o que já era evidente pela observação da magnitude dos declives dos gráficos de ρ vs. T (Figura 62). Por outro lado, para cada DES, a mistura correspondente à maior fração molar de HBD apresenta uma maior facilidade de expansão. Assim, para a mesma proporção HBA:HBD, $\alpha_{p\ EDA} > \alpha_{p\ ETA} > \alpha_{p\ Eg}$ havendo uma variação monótona associável à substituição progressiva dos grupos -OH por grupos -NH₂, tornando estes a estrutura da mistura mais expansível, tal como sugeriam já os valores de velocidades do som, densidades e volumes molares.

Também para mesma composição relativa, as misturas eutéticas com Eg apresentam a menor variação do volume molar com a temperatura, o que reflete uma maior estabilidade destas faces aos eutéticos com aminas.

A partir dos valores de densidade e de velocidade do som é, ainda, possível determinar a compressibilidade isentrópica. Esta propriedade termodinâmica mede a variação do volume de um fluido quando sujeito a uma pressão, com entropia constante, e pode ser calculada a partir da expressão 19. [26]

$$k_s = \frac{1}{\rho \cdot (u_{som})^2} \quad (19)$$

Os valores de compressibilidade encontram-se nas Tabelas A.27 a A.29, do anexo XII e estão representados graficamente nas Figuras 67 e 68.

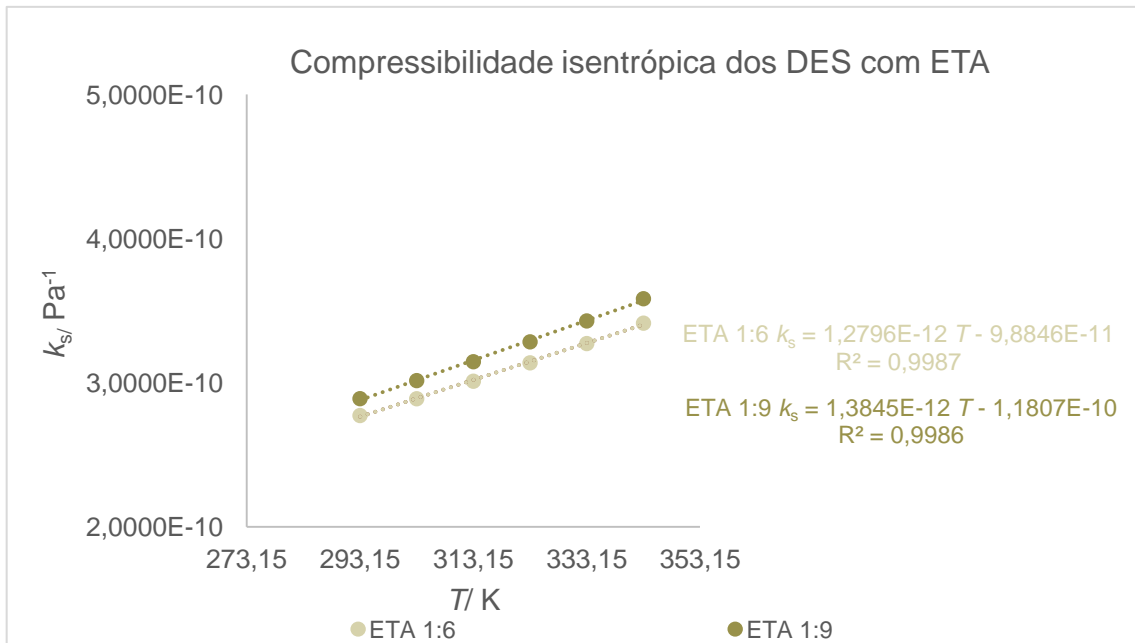


Figura 67 - Variação da compressibilidade isentrópica dos DES com ETA em função da temperatura.

Síntese e caracterização físico-química de solventes eutéticos profundos e comparação da sua capacidade extrativa com a de métodos convencionais

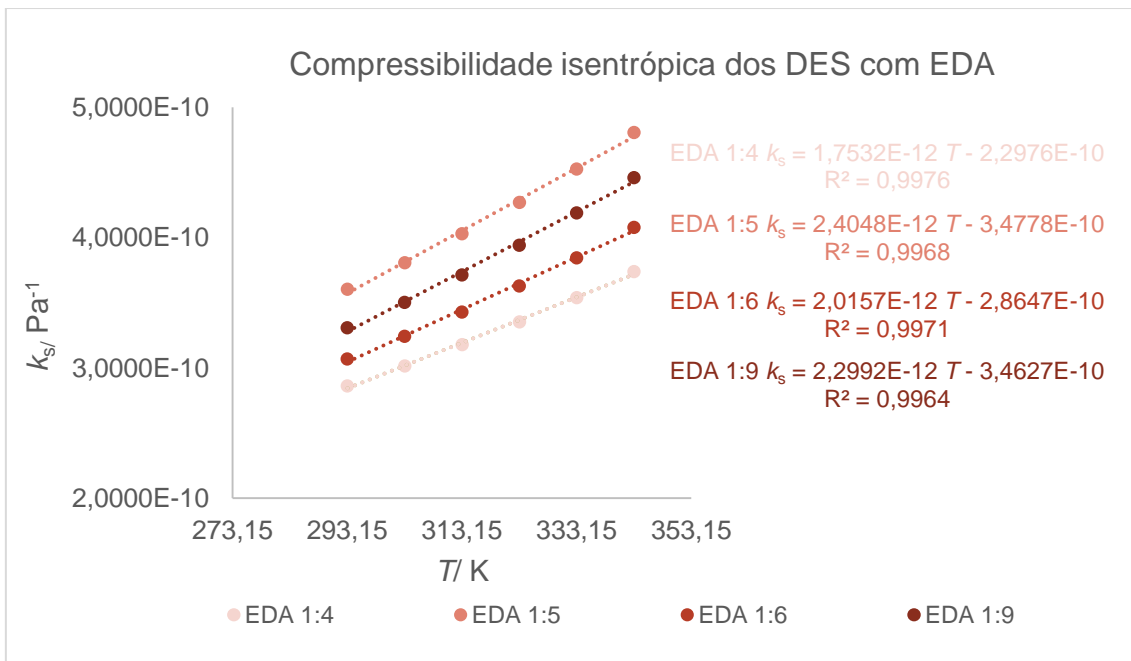


Figura 68 - Variação da compressibilidade isentrópica dos DES com EDA em função da temperatura.

Não havendo dados relativamente à velocidade do som dos DES com Eg, apenas se fez a comparação entre os DES com ETA e EDA, de onde resulta a Figuras 69.

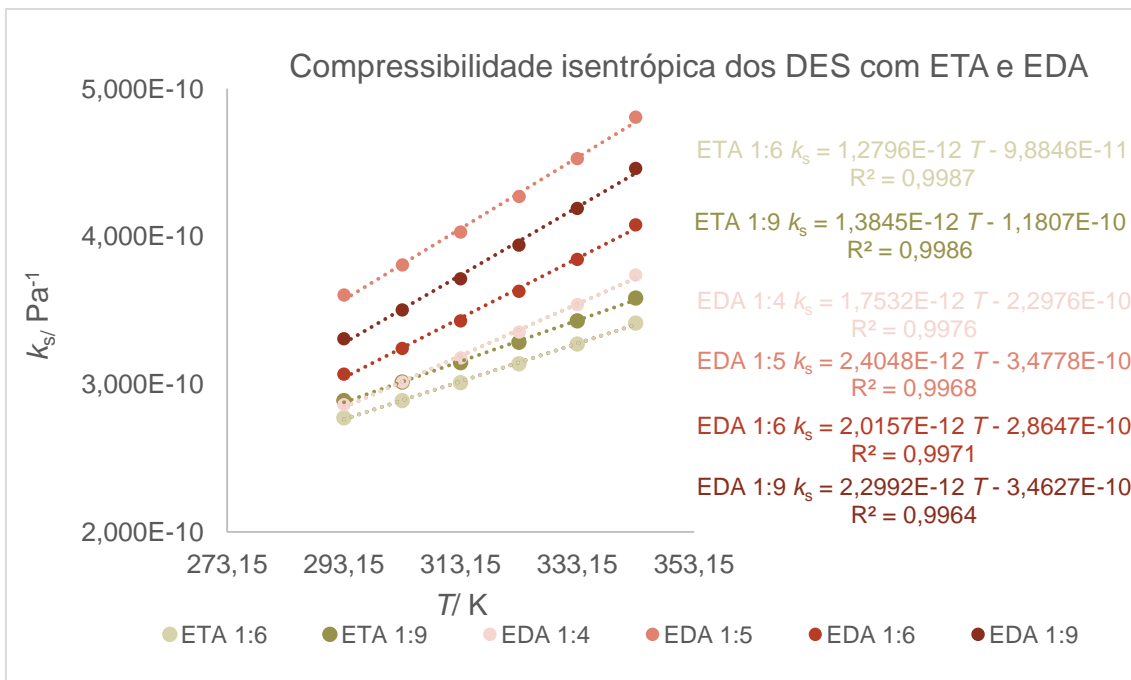


Figura 69 - Variação da compressibilidade isentrópica dos DES com ETA e EDA em função da temperatura.

A análise do gráfico da Figura 69 permite concluir que os DES com EDA apresentam uma compressibilidade isentrópica superior à dos DES com ETA.

A partir dos valores da compressibilidade isentrópica e dos volumes molares, é possível determinar ainda a compressão isentrópica molar, $K_{s,m}$, que pode ser obtida através da equação 20.

$$K_{s,m} = k_s \cdot V_m \quad (20)$$

Os resultados obtidos para a compressão isentrópica molar dos diferentes DES encontram-se nas Tabelas A.30 a A.32, do anexo XIII e encontram-se representados na Figura 70.

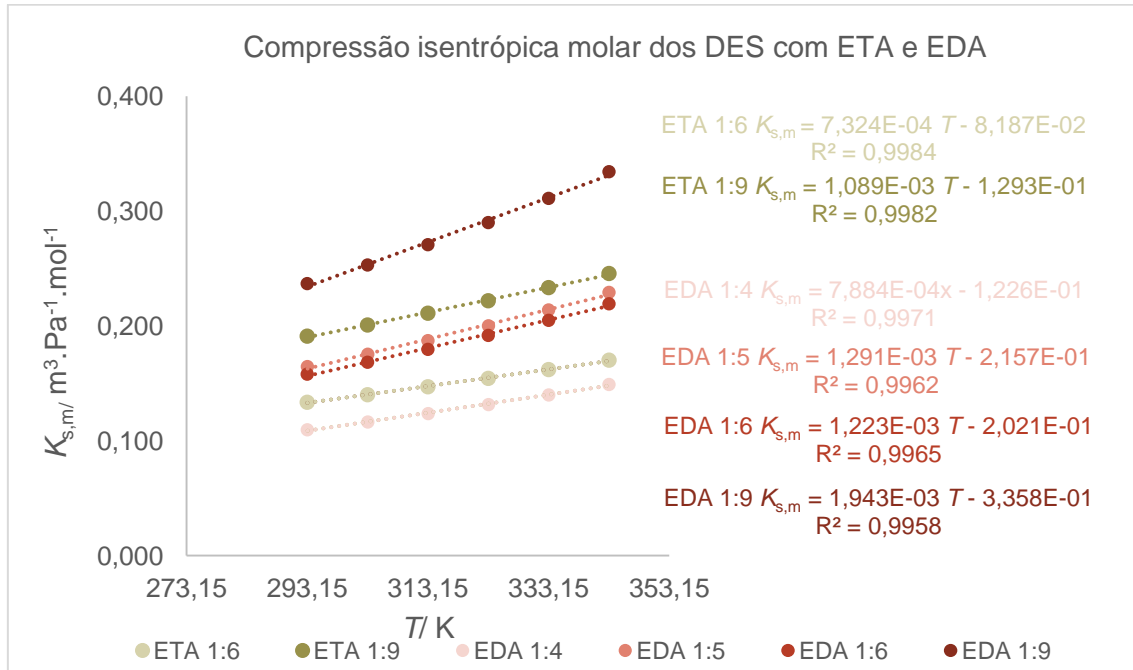


Figura 70 - Variação da compressão isentrópica molar dos DES com ETA e EDA em função da temperatura.

Analisando a Figura 70, é possível observar que, para a mesma composição HBA:HBD, os DES com EDA apresentam uma compressão isentrópica molar superior, face aos DES com ETA.

3.8 Viscosidade

A viscosidade (η) pode ser definida como a propriedade que mede a resistência que um fluido tem ao escoamento, a uma determinada temperatura.^[32] Como já foi referido anteriormente, foram utilizados dois instrumentos diferentes para a determinação da desta propriedade: um reómetro, e um viscosímetro capilar de *Ostwald*. A temperaturas relativamente baixas (283,15 a 303,15 K), o reómetro apresentou resultados com correlações muito boas. Contudo, com o aumento da

Síntese e caracterização físico-química de solventes eutéticos profundos e comparação da sua capacidade extrativa com a de métodos convencionais

temperatura, as medições tornaram-se mais instáveis e, como tal, recorreu-se a um viscosímetro capilar.

Uma vez que existem diversos viscosímetros capilares, com diferentes diâmetros é necessário saber qual o mais adequado, uma vez que os tempos de escoamento variam consoante o diâmetro do viscosímetro. Todos os viscosímetros têm uma constante associada, K , que permite o cálculo da viscosidade cinemática, $\eta_{\text{cinemática}}$, como mostra a equação 21.

$$\eta_{\text{cinemática}}(\text{mm}^2.\text{s}^{-1}) = t.K \quad (21)$$

em que:

t – tempo de escoamento do fluido no viscosímetro de Ostwald (s)

K – constante do viscosímetro ($\text{mm}^2.\text{s}^{-2}$)

Assim, uma vez que as medições no reómetro são muito mais rápidas, o que se fez em primeiro lugar para as misturas estudadas foi a determinação da viscosidade dinâmica, $\eta_{\text{dinâmica}}$, a 283,15 K no reómetro e, sabendo a constante do viscosímetro, utilizou-se esse valor para estimar o tempo de escoamento do fluido para os diferentes viscosímetros e, assim, escolher o mais adequado. Os resultados obtidos no viscosímetro de Ostwald para o DES ETA 1:6 encontram-se na Tabela A.33, do anexo XIV e os valores da viscosidade cinemática estão representados na Figura 71.

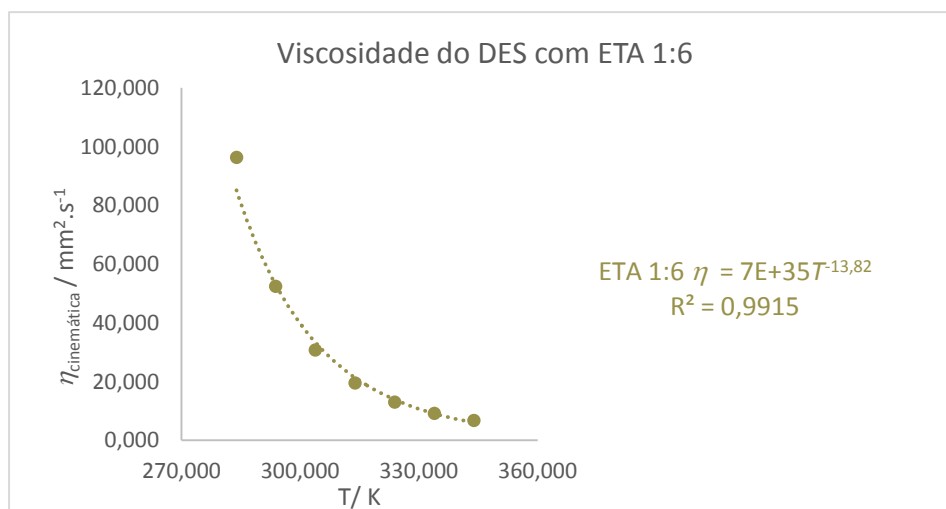


Figura 71 – Variação da viscosidade cinemática no DES com ETA 1:6 em função da temperatura.

Com base nos valores de viscosidade cinemática e conhecendo a densidade do fluido é possível determinar a viscosidade dinâmica:

$$\eta_{\text{dinâmica}}(\text{Pa.s}) = \rho \times \eta_{\text{cinemática}} \times 0,1 \quad (22)$$

em que:

ρ – Densidade do fluido ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)

$\eta_{\text{cinemática}}$ – Viscosidade cinemática ($\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$)

Comparando os valores obtidos para o DES com ETA 1:6, com os valores obtidos para o DES correspondente com Eg^[19], obtém-se o gráfico da Figura 72.

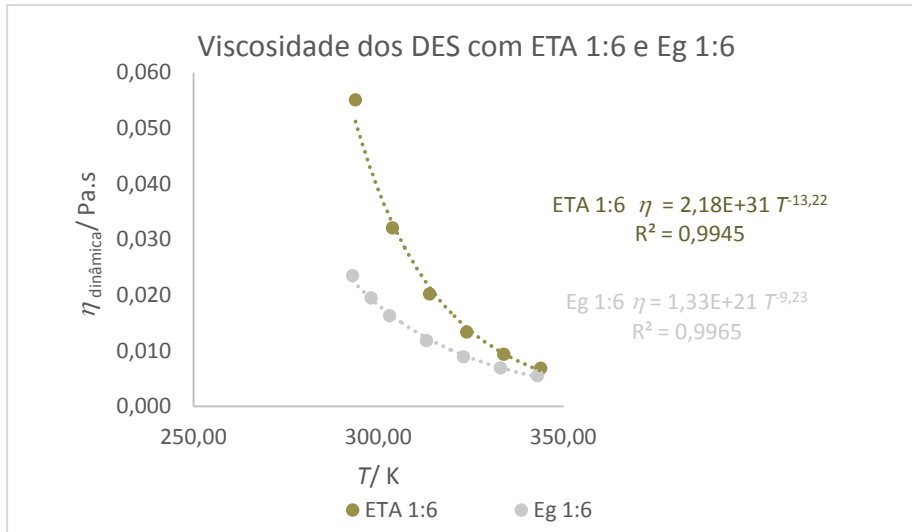


Figura 72 – Variação da viscosidade dinâmica nos DES com ETA 1:6 e Eg 1:6 em função da temperatura.

A partir da Figura 72 é possível concluir que a troca de um grupo -OH por um grupo -NH₂ leva a um aumento da viscosidade dinâmica, a cada temperatura, ou seja, conduz a $\eta_{\text{ETA}} > \eta_{\text{EG}}$. Através dos valores das viscosidades dinâmicas às várias temperaturas é possível determinar a energia de ativação, E_a , relativa ao fluxo da mistura eutética, de acordo com a seguinte expressão:

$$\ln(\eta_{\text{dinâmica}}) = \ln(\eta_0) + \frac{E_a}{R \cdot T} \quad (23)$$

Onde:

$\eta_{\text{dinâmica}}$ - Viscosidade dinâmica (Pa.s)

η_0 - Constante pré-exponencial (Pa.s)

R - Constante dos gases perfeitos ($8,314 \times 10^{-3} \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)

T - Temperatura absoluta (K)

O gráfico que traduz esta relação encontra-se na Figura 73.

Síntese e caracterização físico-química de solventes eutéticos profundos e comparação da sua capacidade extrativa com a de métodos convencionais

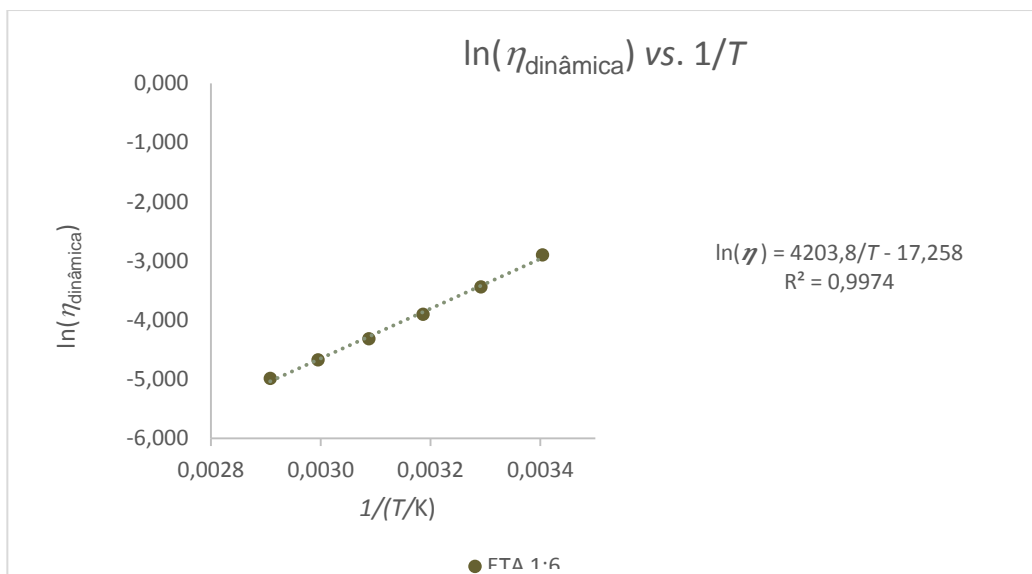


Figura 73 – Variação do logaritmo da viscosidade dinâmica para o DES com ETA 1:6 em função do inverso da temperatura.

À semelhança do que já foi referido para as condutividades, também as viscosidades não apresentam um comportamento verdadeiramente Arrheniano.^[29] Ainda assim, considerando a aplicação da equação 22, é possível fazer uma estimativa da energia de ativação para o DES com ETA 1:6 com base no declive da relação do logaritmo da viscosidade dinâmica em função do inverso da temperatura - Tabela 27. Na tabela mostra-se também para efeitos comparativos o valor da E_a para o DES equivalente com Eg.

Tabela 27 - Energia de ativação obtida a partir da viscosidade dinâmica.

	$E_a \pm s(E_a)$, a 293,15 K/ kJ.mol^{-1}
Eg 1:6	$24,86 \pm 0,80$
ETA 1:6	$34,95 \pm 0,90$

A energia de ativação do DES com Eg é significativamente menor, *i.e.*, este DES flui mais facilmente que o DES com ETA, tal como já era evidente na variação de $\eta_{\text{dinâmica}}$ com T na Figura 72.

Por indisponibilidade do equipamento, não foi possível determinar as viscosidades das outras misturas eutéticas, se bem que à vista desarmada as misturas com EDA se mostrassem mais viscosas por comparação com as msituras com ETA.

3.9 Extração de microondas

Para se estudar uma possível aplicação dos DES preparados, foram realizadas extrações com estes solventes a diferentes partes de uma palmeira anã: caroço, casca + polpa e semente inteira.

Uma vez que não se encontraram dados relativos a extrações assistidas por microondas (MAE) de compostos da palmeira anã não se sabia quais as condições a utilizar. Como tal, os parâmetros foram primeiro otimizados através de extrações com solventes convencionais, a saber hexano e metanol, solventes para os quais existem dados experimentais, não publicados, de extrações com *Soxhlet*. As extrações com *Soxhlet* foram realizadas durante 180 minutos, à temperatura de ebulição dos solventes (341,15 K para o hexano e 337,85 K para o metanol). Os parâmetros estudados nestas extrações foram: o tempo de extração, a potência utilizada e o volume de solvente adicionado, tendo-se realizados cinco ensaios preliminares, que se encontram descritos na Tabela 30. Os dois primeiros ensaios não foram considerados uma vez que as condições utilizadas eram as mesmas do ensaio 3, assim como os valores do ensaio 5 também não foram considerados, uma vez que este ensaio foi repetido – ensaio 6.

Tabela 28 - Ensaios realizados para o hexano e o metanol, para otimização dos parâmetros experimentais (aplicados ao caroço).

Ensaio	3	4	6	7	8
Volume de solvente (mL)	20	20	20	20	10
Tipo de método	Dinâmico	Dinâmico	Dinâmico	Dinâmico	Dinâmico
Tempo pré-agitação (min)	1	1	1	1	1
Temperatura máxima (K)	343,15	343,15	343,15	343,15	343,15
Pressão máxima (psi)	100	100	100	100	100
Tempo de extração (min)	6	15	3	6	3
Potência aplicada ao Metanol (W)	100	100	100	100	100
Potência aplicada ao Hexano (W)	200	200	200	100	200

Todos os ensaios anteriores foram realizados para o caroço e, para cada um deles determinou-se o rendimento de extração, para se poder estabelecer as condições ótimas, através da seguinte expressão:

$$\text{Rendimento (\% p/p)} = \frac{m_{\text{extrato}}}{m_{\text{amostra}}} \times 100$$

Síntese e caracterização físico-química de solventes eutéticos profundos e comparação da sua capacidade extrativa com a de métodos convencionais (24s)

em que:

m_{extrato} - massa de extrato pesada no final da extração (após a evaporação do solvente)

m_{amostra} - massa de amostra adicionada ao reator imediatamente antes da extração (para o hexano é a massa inicial e para o metanol corresponde à massa de amostra adicionada depois de seca na estufa)

Assim, para os ensaios da Tabela 28, foram obtidos os resultados indicados na Tabela 29.

Tabela 29 - Rendimentos obtidos para os ensaios realizados com o caroço.

Ensaio		3	4	6	7	8
Rendimento com Hexano (%)	Microondas	7,99	1,54	6,4	5,44	2,80
	<i>Sohxlet</i> ^[24]	6,03				
Rendimento com Metanol (%)	Microondas	11,47	7,39	10,53	9,89	9,00
	<i>Sohxlet</i> ^[24]	12,56				

Tendo em conta os resultados da Tabela anterior, concluiu-se que as condições ótimas seriam:

- $t_{\text{extração}} = 3 \text{ min}$
- $P_{\text{hexano}} = 200 \text{ W}$
- $V_{\text{solvente}} = 20 \text{ mL}$

Apesar da extração com 6 minutos (ensaio 3) apresentar resultados ligeiramente melhores do que os da extração com 3 minutos, a diferença de rendimento (aproximadamente 1%) não justifica a utilização do dobro do tempo e, como tal, optou-se por um tempo de extração de 3 minutos. Contudo, nada garantia que as condições ótimas encontradas para o caroço fossem as mesmas a aplicar nas outras partes da planta (semente inteira e casca + polpa). Como tal, para as restantes partes das plantas foram também testados os dois tempos de extração. Os resultados obtidos para a semente inteira encontram-se na Tabela 30 e os resultados obtidos para a casca + polpa encontram-se na Tabela 31.

Tabela 30 - Rendimentos obtidos para os ensaios realizados com a semente inteira.

Ensaio		9	10
Volume de solvente (mL)		20	20
Tipo de método		Dinâmico	Dinâmico
Tempo pré-agitação (min)		1	1
Temperatura máxima (K)		343,15	343,15
Pressão máxima (psi)		100	100
Tempo de extração (min)		3	6
Potência aplicada ao Metanol (W)		100	100
Potência aplicada ao Hexano (W)		200	200
Rendimento com Hexano (%)	Microondas	2,48	2,48
	<i>Soxhlet</i> ^[24]	3,39	
Rendimento com Metanol (%)	Microondas	45,69	45,24
	<i>Soxhlet</i> ^[24]	43,60	

Tabela 31 - Rendimentos obtidos para os ensaios realizados com a casca + polpa.

Ensaio		11	12
Volume de solvente (mL)		20	20
Tipo de método		Dinâmico	Dinâmico
Tempo pré-agitação (min)		1	1
Temperatura máxima (K)		343,15	343,15
Pressão máxima (psi)		100	100
Tempo de extração (min)		3	6
Potência aplicada ao Metanol (W)		100	100
Potência aplicada ao Hexano (W)		200	200
Rendimento com Hexano (%)	Microondas	4,64	4,62
	<i>Soxhlet</i> ^[24]	0,59	
Rendimento com Metanol (%)	Microondas	53,40	54,31
	<i>Soxhlet</i> ^[24]	61,64	

Com base nos resultados das Tabelas 29 (ensaio 6), 30 (ensaio 9) e 31 (ensaio 11) verifica-se que com o sintetizador de microondas é possível obter resultados muito semelhantes aos resultados obtidos na extração por *Soxhlet*, mas com uma extração muito mais rápida.

Síntese e caracterização físico-química de solventes eutéticos profundos e comparação da sua capacidade extrativa com a de métodos convencionais

De facto, para as restantes partes da planta observaram-se diferenças ainda menos relevantes com o aumento do tempo de extração, pelo que para os restantes ensaios utilizaram-se sempre 3 minutos para o tempo de extração.

Tendo os parâmetros otimizados para os solventes convencionais, o passo seguinte seria prosseguir com a extração com os DES. Contudo, para a determinação do rendimento é necessário separar o extrato do solvente, que no caso dos DES não é possível fazer por evaporação dadas as características destas misturas eutéticas. Como tal, pensou-se primeiramente em realizar uma extração líquido-líquido, na qual se adicionava um solvente polar (para arrastar a parte mais polar do extrato), imiscível com o DES, e um solvente apolar (para arrastar a parte mais apolar do extrato), também imiscível com o DES. Assim, o ideal parecia ser utilizar o hexano e o metanol, uma vez que já existiam extrações feitas com estes solventes.

Verificou-se que o hexano é, de facto, imiscível com os DES, como mostra a Figura 74, mas o metanol é miscível com todos os DES e, como tal, não é possível recorrer a este solvente para a extração líquido-líquido (Figura 75).

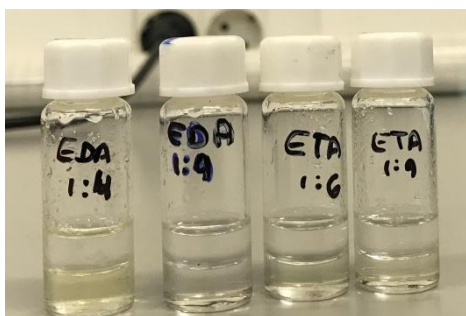


Figura 74 - Testes de solubilidade dos DES com hexano.



Figura 75 - Testes de solubilidade dos DES com metanol.

Uma vez que o metanol se mostrou miscível com os DES, foi necessário testar outro solvente polar – testámos o o acetonitrilo – que se verificou ser imiscível com todos os DES, como mostra a Figura 76.



Figura 76 - Testes de solubilidade dos DES com acetonitrilo.

Como não foram realizados ensaios com o acetonitrilo, o passo seguinte foi realizar uma extração apenas com acetonitrilo, para depois se poderem comparar os compostos extraídos com acetonitrilo, com os compostos extraídos com os DES e posteriormente arrastados pelo acetonitrilo. Os resultados obtidos, assim como as condições utilizadas, estão apresentados na Tabela 32.

Tabela 32 – Rendimento obtido para a MAE com ACN aplicada ao caroço.

Ensaio	13
Volume de solvente (mL)	20
Tipo de método	Dinâmico
Tempo pré-agitação (min)	1
Temperatura máxima (K)	343,15
Pressão máxima (psi)	100
Tempo de extração (min)	3
Potência (W)	150
Rendimento (%)	7,48

Assim, após a realização deste ensaio prosseguiu-se com as extrações com os DES, nas condições indicadas na Tabela 33

Tabela 33 - Condições operacionais da MAE com os DES.

Ensaio	13
Volume de solvente (mL)	20
Tipo de método	Dinâmico
Tempo pré-agitação (min)	1
Temperatura máxima (K)	343,15
Pressão máxima (psi)	100
Tempo de extração (min)	3
Potência (W)	200

Síntese e caracterização físico-química de solventes eutéticos profundos e comparação da sua capacidade extrativa com a de métodos convencionais

No final da extração adicionaram-se 30 mL de hexano à solução filtrada, previamente colocada numa ampola de decantação. Foram observadas duas fases líquidas, sendo que a fase superior correspondia à fase do hexano, a fase inferior ao DES e uma emulsão entre as duas fases líquidas, como se pode observar na Figura 77. As duas fases líquidas foram separadas, sendo que a emulsão foi considerada parte integrante da fase do DES.



→ Fase líquida
→ Emulsão
→ Fase líquida

Figura 77 - Adição de hexano à solução de DES (EDA 1:9) + extrato.

É de se realçar a cor de ambas as fases: uma vez que a fase do DES apresenta uma cor muito escura e a fase do hexano é quase incolor, isso poderá indicar que a maioria dos compostos extraídos pelo DES são, possivelmente, maioritariamente polares.

Após a evaporação do hexano, no rota-vapor, determinou-se o rendimento da extração dos compostos solúveis em hexano, tendo-se obtido o valor de 2,78%.

Em seguida, adicionaram-se 30 mL de acetonitrilo à fase de DES, referida anteriormente. Verificou-se a formação de uma fase líquida e de uma emulsão, como mostra a Figura 78. Pensou-se em adicionar cloreto de sódio para diminuir a emulsão, mas verificou-se que este não era solúvel no DES.



→ Fase líquida
→ Emulsão

Figura 78 - Adição de ACN à solução de DES (EDA 1:9) + extrato.

Apesar de apenas se observar uma fase líquida e uma emulsão, tentou efetuar-se a separação, considerando que a emulsão correspondia à fase do DES e a fase líquida correspondia à fase do ACN. Contudo, notou-se uma grande dificuldade na evaporação da fase líquida, tendo-se formado uma massa espessa e oleosa. Pelo odor do extrato concluiu-se que este continha DES e o valor obtido para o rendimento veio confirmar isso mesmo: 233%. Isto pode significar que os extratos extraídos pelo DES são tão solúveis no eutético como no ACN, aumentando a miscibilidade dos dois solventes. .

Uma vez que já existia uma pequena emulsão quando se adicionou o hexano, experimentou-se repetir o ensaio anterior mas adicionando primeiro o ACN em vez de hexano. Obteve-se o mesmo resultado. Outra hipótese que se colocou foi a possibilidade de haver uma alteração das propriedades do DES pelas microondas, tornando-o miscível com o ACN. Como tal, experimentou-se simular a extração apenas adicionando a amostra ao DES, sem ir ao microondas e sem temperatura. Mais uma vez, verificou-se a formação de uma emulsão e de uma fase líquida, como se pode observar na Figura 79, o que descarta a hipótese das propriedades do DES serem alteradas pelo microondas.



Figura 79 - Adição de ACN ao extrato do DES (EDA 1:9) , $T_{amb.}$

Não sendo possível a utilização do acetonitrilo para a extração líquido-líquido experimentou-se acetato de etilo que também não se mostrou eficaz, uma vez que provocou a precipitação do DES.

Em seguida, e uma vez que não se encontrou mais nenhuma opção para a extração líquido-líquido, tentou prosseguir-se para a extração sólido-líquido. Neste tipo de extração, é provocada a precipitação do DES e é necessário que o solvente utilizado dissolva o extrato, para o poder arrastar. Assim, foram testados diversos solventes, tendo-se obtido os resultados da Tabela 34.

Tabela 34 - Testes realizados para a extração sólido-líquido.

Solvente	Solubilidade da amostra	Solubilidade com o DES
Água	Solúvel	Solúvel
Acetato de etilo	Não Solúvel	Precipita
Clorofórmio	Não Solúvel	Precipita

Síntese e caracterização físico-química de solventes eutéticos profundos e comparação da sua capacidade extrativa com a de métodos convencionais

Tetrahidrofurano	Não Solúvel	Precipita
Acetona	Não Solúvel	Precipita
Etanol	Solúvel	Solúvel
Dimetilsulfóxido	Solúvel	Solúvel

Como se pode observar pela Tabela 34, dos solventes testados, não se encontrou nenhum solvente capaz de precipitar o DES e simultaneamente dissolver o extrato.

Outra alternativa que se colocou foi a separação do extrato do DES através de uma coluna de enchimento, eventualmente de sílica. Assim, testou-se, por cromatografia em camada fina (TLC), a afinidade do extrato e do DES com uma placa de sílica – Figuras 80 a 82.

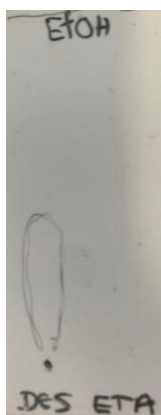


Figura 80 – TLC em EtOH do DES
ETA 1:9

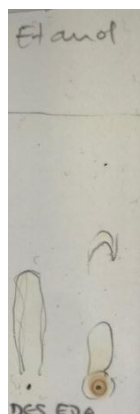


Figura 81 – TLC em EtOH do DES
EDA 1:9

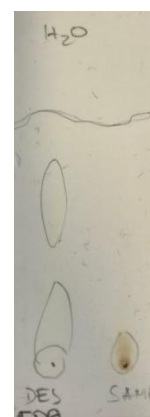


Figura 82 – TLC em água do DES
EDA 1:9

Nas Figuras 80 a 82 é possível observar que nem a água nem o etanol são capazes de eluir o extrato ao longo da placa de sílica, não havendo separação das manchas de DES e extrato. Como tal, a utilização de uma coluna de enchimento de sílica não se mostrou eficiente na separação do DES do extrato, uma vez que o extrato ficou “preso” na coluna.

3.9.1 Análises dos extratos por UV-Vis e FTIR

Uma vez que não se conseguiu separar o DES do extrato, decidiu fazer-se uma análise por espectroscopia de infravermelho (FTIR) e por espectrofotometria de UV-Vis, com o objetivo de analisar se o extrato continha DES. Os resultados estão apresentados nas Figuras 83 e 84.

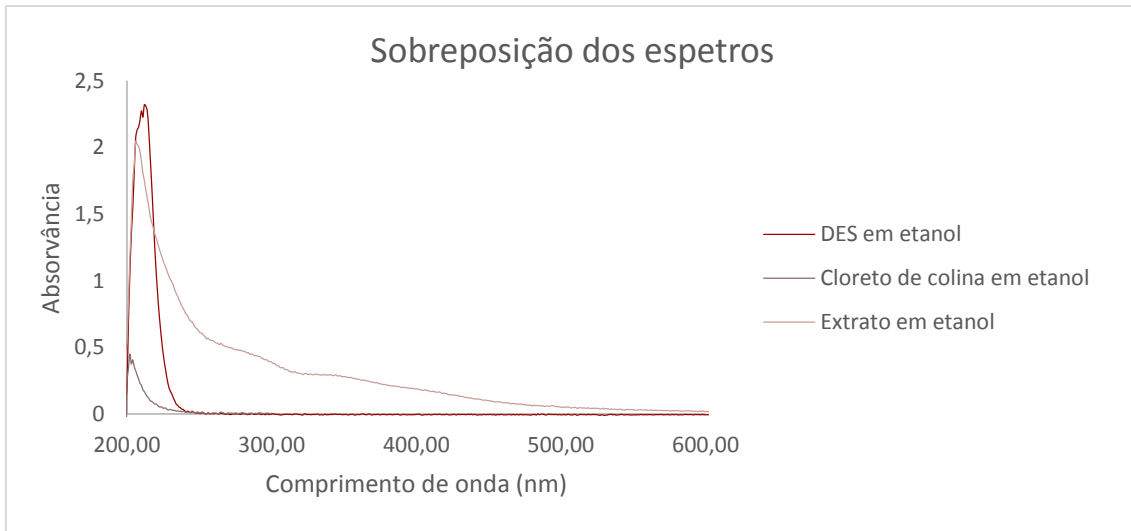


Figura 83 - Espectros UV-Vis do cloreto de colina, DES EDA 1:9 e extrato.

Na Figura 83 é possível observar uma banda a cerca de 200 nm nos espectros de UV-Vis de todos os compostos (DES, cloreto de colina e extrato), correspondente à absorção do ião cloreto, proveniente do cloreto de colina.^[33] Estes espectros não são muito conclusivos porque os espectros do DES e do cloreto de colina são iapresentam bandas ao mesmo comprimento de onda e, como tal, não é possível concluir se o extrato contém DES ou ChCl.

O espectro resultante da análise por espectroscopia de infravermelho encontra-se representado na Figura 84.

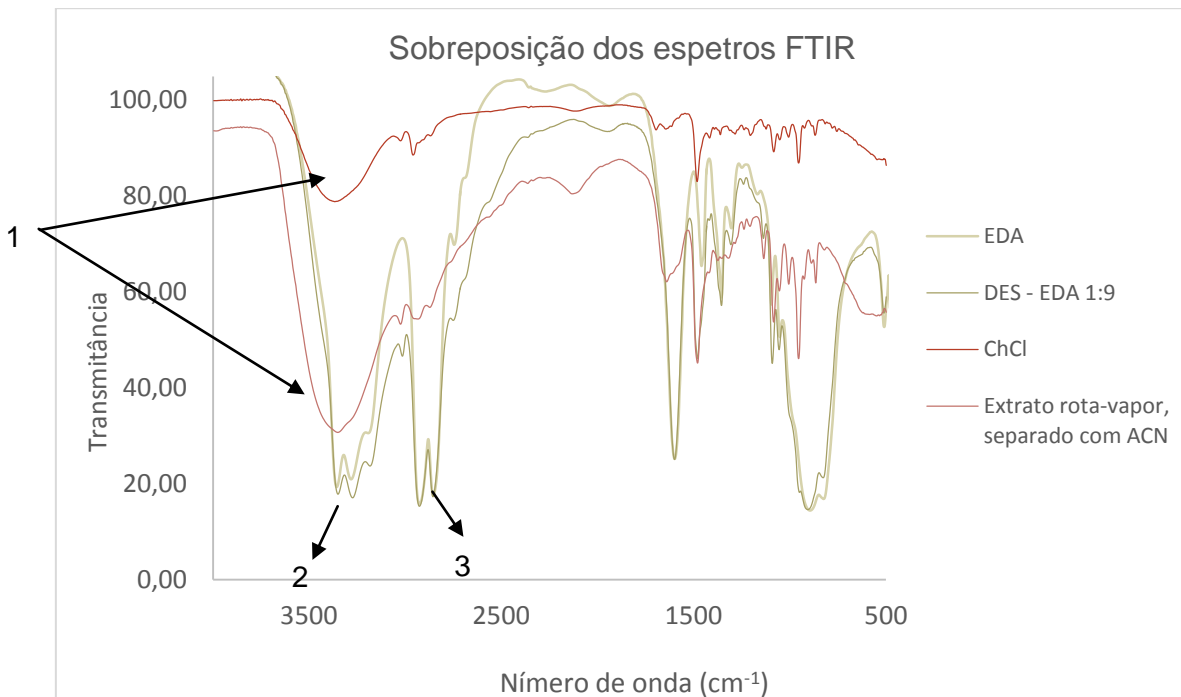


Figura 84 - Espectros FTIR do cloreto de colina, EDA, DES EDA 1:9 e extrato.

Síntese e caracterização físico-química de solventes eutéticos profundos e comparação da sua capacidade extrativa com a de métodos convencionais

Na Figura 84 é possível observar, no extrato e no cloreto de colina a banda característica do grupo -OH, assinalada com o número 1. No DES, observam-se duas bandas distintas assinaladas com os números 2 e 3. A banda número 3 representa os grupos -CH₂, provenientes da EDA. A banda número 2 representa os grupos -NH₂, também eles provenientes da EDA. Quando se compara o espectro do DES com o da EDA não se veem grandes diferenças, o que seria expectável, uma vez que o DES é maioritariamente constituído por EDA. Por outro lado, quando se compara o espectro do DES com o do extrato não se observam grandes semelhanças. Contudo, se se comparar o espectro do cloreto de colina com o do extrato, eles apresentam muitas semelhanças, o que leva a concluir que o extrato afinal contém maioritariamente cloreto de colina e não DES. A separação não foi, mais uma vez, bem sucedida.

3.9.2 Análises dos extratos por HPLC

O facto de não ter sido possível separar o extrato das plantas dos DES de partida, impede uma comparação quantitativa dos diferentes extratos. Contudo, é possível fazer uma análise qualitativa e, assim, concluir se a planta *Chamaerops humilis* L. apresenta uma composição semelhante à da *Serenoa Repens* já estudada e, ainda, comparar se os compostos extraídos com os DES apresentam alguma semelhança com os compostos extraídos com os solventes convencionais.

Para a avaliação qualitativa optou-se por fazer uma análise por HPLC. Foram preparadas soluções com todos os extratos – de todos os solventes e de todas as partes da planta. Foram ainda preparadas soluções de comprimidos Termixon, comprimidos feitos à base de extratos naturais de *Serenoa Repens*, para efeitos comparativos

A primeira análise a ser testada foi com base no primeiro método descrito na secção 2.11. Acontece que após terem sido analisadas algumas soluções (um extrato de cada solvente e a solução de Termixon em metanol), não apareceu nenhum sinal em nenhum dos cromatogramas. Por este motivo, seguiu-se para o segundo método descrito no capítulo 2.11, onde a coluna e as fases móveis foram alteradas. Contudo, com este método também não se obteve qualquer sinal em nenhum dos cromatogramas, o que inviabilizou qualquer conclusão.

As amostras foram enviadas em finais de julho para análise por HPLC-MS no Instituto de Tecnologia Química e Biológica (ITQB) embora ainda não haja resultados.

Síntese e caracterização físico-química de solventes eutéticos profundos e comparação da sua capacidade extrativa com a de métodos convencionais

4 Conclusão e perspectivas futuras

4.1 Conclusão

Neste trabalho foram preparados dois tipos de DES com cloreto de colina, como espécie HBA, e com etanolamina ou etilenodiamina, como espécie HBD e testadas as proporções 1:2, 1:3, 1:4, 1:5, 1:6 e 1:9 de HBA e HBD, respetivamente).

Considerou-se que uma mistura eutética era estável se se mantinha líquida por longos períodos de tempo. Assim, verificou-se que para os DES com EDA as proporções 1:5, 1:6 e 1:9 eram estáveis, enquanto que para os DES com ETA apenas duas proporções se mostraram estáveis, a 1:6 e a 1:9.

Ao longo deste trabalho foram usadas diversas técnicas analíticas, para analisar os DES que se mostraram estáveis, com o objetivo de proceder a uma caracterização físico-química dos mesmos.

A análise de GC-MS permitiu a determinação da pureza dos solventes puros, ETA e EDA, 98.84% e 99.67%, respetivamente, que confirmaram os valores dos respetivos certificados de análise.

O desenvolvimento de um novo método de *Karl Fischer* para a determinação de água nos DES foi uma das etapas mais importantes deste trabalho. A quantidade de água presente nos DES é uma propriedades muito importante, dado o seu carácter higroscópico. De facto, verificou-se que a quantidade de água presente nos DES é maior quanto menor for a fração molar de HDB, o que significa que os solventes puros, EDA e ETA, têm uma percentagem de água mais baixa do que qualquer DES. Concluiu-se ainda que os DES com Eg apresentam menores quantidade de água e que os DES com EDA são mais higroscópicos.

A primeira análise a ser realizada para a caracterização dos DES foi feita por espectroscopia UV-Vis, para a determinação dos parâmetros solvatocrómicos. Após a análise dos resultados foi possível concluir que os DES com Eg têm uma maior dipolaridade, traduzida por valores de $E_T(30)$ e de $\pi_{\text{NMe}_2}^*$ mais elevados por comparação com os restantes DES. Por outro lado, os valores de β_{NH_2} indicam que os DES com EDA apresentam uma maior basicidade de Lewis ($\beta_{\text{NH}_2\text{EDA}} > \beta_{\text{NH}_2\text{ETA}} > \beta_{\text{NH}_2\text{Eg}}$) e, por conseguinte, os DES com Eg apresentam uma maior acidez de Lewis ($\alpha_{\text{NMe}_2\text{Eg}} > \alpha_{\text{NMe}_2\text{ETA}} > \alpha_{\text{NMe}_2\text{EDA}}$). Assim, é possível concluir que a substituição dos grupos -OH por grupos -NH₂ conduz a um aumento da capacidade de HBA e a uma diminuição da dipolaridade e da capacidade de HBD.

Síntese e caracterização físico-química de solventes eutéticos profundos e comparação da sua capacidade extrativa com a de métodos convencionais

Os índices de refração foram outra das propriedades determinadas para os DES. Foram efetuadas medidas entre 293.15 e 333.15 K tendo-se verificado que os índices de refração têm uma relação inversamente proporcional com a temperatura e que maiores composições molares de HDB correspondem a menores valores de índice de refração. Esta relação verificou-se para todos os tipos de DES analisados, tendo-se concluído também que a troca dos grupos -OH por grupos -NH₂ conduz a um aumento dos índices de refração: $n_{D\ EDA} > n_{D\ ETA} > n_{D\ Eg}$.

Outra análise realizada foi a determinação da condutividade elétrica dos DES, com base em medidas de condutância. Estas medidas foram feitas numa gama de temperatura entre 278 e 353 K. A condutividade dos DES preparados apresenta uma relação quadrática com a temperatura, aumentando com a mesma, enquanto DES com menores quantidades de HDB têm valores de condutividade elétrica mais altos. Contrariamente ao que se verificou para as restantes propriedades, na condutividade elétrica não se verifica uma influência direta da troca do grupo -OH por grupos -NH₂, dado que quando se passa dos DES com Eg para os DES com ETA há uma diminuição significativa da condutividade. Contudo, quando se olha para os DES com EDA, a condutividade elétrica volta a aumentar, sendo a ordem $\sigma_{Eg} > \sigma_{EDA} > \sigma_{ETA}$. A partir da variação das condutividades com a temperatura foi possível estimar os valores das energias de ativação, tendo-se concluído que os DES com ETA apresentam maiores energias de ativação, ou seja um processo de condução mais difícil.

Também foram determinadas as densidades e as velocidades do som para os diferentes DES, numa gama de temperaturas entre 293,15 e 243,15 K. Verificou-se que a troca de grupos -OH por grupos -NH₂ provoca a diminuição da densidade, o que significa que $\rho_{Eg} > \rho_{ETA} > \rho_{EDA}$. Apesar de não terem sido encontrados valores de velocidade do som para os DES com Eg, é possível prever o efeito da troca de grupos -OH por grupos -NH₂, uma vez que os DES com EDA apresentam uma velocidade do som inferior, sendo portanto de esperar que $u_{som\ Eg} > u_{som\ ETA} > u_{som\ EDA}$. A partir dos valores de densidade foi possível determinar o volume molar e o coeficiente de expansão isobárico, tendo-se observado que $V_{mEg} < V_{mETA} < V_{m\ EDA}$, o que significa que a introdução de grupos amina aumenta o volume molar, e o coeficiente de expansão isobárico, *i.e.*, $\alpha_{p\ EDA} > \alpha_{p\ ETA} > \alpha_{p\ Eg}$. A partir dos valores de densidade e de velocidade do som foi, ainda, possível determinar a compressibilidade isentrópica e a compressão isentrópica molar, tendo-se concluído que $k_{s\ ETA} < k_{s\ EDA}$ e $K_{s,m\ ETA} < K_{s,m\ EDA}$.

Outra grandeza estudada, embora apenas para uma das misturas (DES com ETA 1:6), foi a viscosidade. Comparando os valores obtidos para os DES ETA 1:6 e Eg 1:6, foi possível concluir que a troca de um grupo -OH por um grupo -NH₂ provoca o aumento da viscosidade, o que significa que $\eta_{Eg} < \eta_{ETA}$. A partir da viscosidade foi ainda possível estimar a energia de ativação para o processo de fluxo, tendo-se constatado que a influência da introdução de um grupo -NH₂ é no mesmo sentido da que se verifica para a viscosidade, ou seja, $E_{aEg} < E_{aETA}$.

Por fim, os DES preparados foram utilizados para a extração de compostos da palmeira anã, através de uma técnica de microondas. O objetivo inicial era comparar os resultados obtidos com os da técnica de extração por *Soxhlet*, tendo-se concluído que é possível obter resultados, em termos de eficiência de extração, idênticos reduzindo significativamente o tempo, *i.e.*, cerca de 60 vezes. Estes resultados foram obtidos com solventes convencionais, hexano e metanol. O objetivo final seria comparar os rendimentos obtidos com os solventes convencionais e com os DES, mas não se conseguiu separar o extrato dos DES. Assim, não sendo possível comparar os rendimentos, recorreu-se a uma análise de HPLC para perceber se os compostos extraídos na extração por *Soxhlet* e por MAE seriam os mesmos ou não, embora não se tenham chegado a resultados conclusivos.

4.2 Perspetivas futuras

Este trabalho teve como objetivo a caracterização de eutéticos preparados a partir de ChCl e aminas (EDA e ETA). Estas misturas foram inspiradas num dos sistemas -eutéticos mais estudados, o ChCl:Eg com o propósito de estudar o efeito da substituição sucessiva dos grupos-OH do etilenoglicol por grupos -NH₂. Nessa medida, seria muito interessante prosseguir este estudo com a utilização de outras aminas, nomeadamente a *N*-metiletanolamina, a 3-hidroxietanolamina, a dietanolamina (DEA) e a *N*-metildietanolamina (MDEA), com vista a compreender o efeito do tamanho da cadeia, da posição do grupo -NH e da coexistência de vários grupos -OH e -NH na mesma molécula sobre as propriedades estudadas.

Apesar de grande parte do trabalho ter sido desenvolvido na vertente de caracterização dos DES preparados e da determinação de algumas das suas propriedades físico-químicas, seria muito útil poder completar este estudo com medidas de viscosidade para os restantes sistemas, bem como proceder a medidas de tensão superficial para o conjunto total de misturas eutéticas preparadas. Além

Síntese e caracterização físico-química de solventes eutéticos profundos e comparação da sua capacidade extrativa com a de métodos convencionais

disso, seria muito importante conseguir construir os diagramas de fase para estes sistemas por calorimetria diferencial de varrimento (DSC).

Como ficou bem patente, as tentativas de separação do extrato da *Chamaerops humilis* L. dos DES usados foram um dos principais desafios deste trabalho e, como tal, um dos próximos passos seria testar outras alternativas para separar o extrato dos DES, nomeadamente a utilização de colunas cromatográficas com resinas XAD, uma vez que este tipo de resinas é muito utilizado na fase de isolamento dos extratos em extrações com DES. O facto de não se ter encontrado uma metodologia capaz de separar o extrato dos DES levou-nos a pensar noutra tipo de soluções, nomeadamente a utilização de NADES (solventes eutéticos naturais) que sejam pouco tóxicos, como meio extrativo. Assim, e uma vez que se pretende estudar a atividade farmacológica da palmeira anã, a utilização de NADES, como a proline/ácido glutâmico apresentaria a vantagem de não obrigar à separação do extrato, podendo o próprio NADES ser utilizado como excipiente.

Síntese e caracterização físico-química de solventes eutéticos profundos e comparação da sua capacidade extrativa com a de métodos convencionais

5 Bibliografia

- [1] Abbott, A.P.; Capper, G.; Davies, D.L.; Rasheed, R.K.; Tambyrajah, V., Novel solvent properties of choline chloride/urea mixtures. *Chemical Communications* **2003**, 99, 70–71.
- [2] Smith, E. L.; Abbott, A. P.; Ryder, K. S., Deep eutectic solvents (DESs) and their applications. *Chemical Reviews* **2014**, 114, 11060-11082. DOI 10.1021/cr300162p.
- [3] Valvi, A.; Dutta, J.; Tiwari, S., Temperature-dependent empirical parameters for polarity in choline chloride based deep eutectic solvents. *Journal of Physical Chemistry B* **2017**, 121, 11356–11366. DOI: 10.1021/acs.jpccb.7b07754.
- [4] Li, X.; Row, K. H., Development of deep eutectic solvents applied in extraction and separation. *Journal of Separation Science* **2016**, 39, 3505–3520. DOI: 10.1002/jssc.201600633.
- [5] Florindo, C.; Celia-Silva, L. G.; Martins, F. G.; Branco, C.; Marrucho, I., Supramolecular hydrogel based on a sodium deep eutectic solvent. *Chemical Communications* **2018**, 54, 7527–7530. DOI: 10.1039/c8cc03266a.
- [6] Martins, M. A. R.; Pinho, S. P.; Coutinho, J. A. P., Insights into the nature of eutectic and deep eutectic mixtures. *Journal of Solution Chemistry* **2018**, 48(7), 962-982. DOI: 10.1007/s10953-018-0793-1.
- [7] Paiva, A; Craveiro, R.; Aroso, I.; Martins, M.; Reis, R.; Duarte, A.; Natural deep eutectic solvents – solvents for the 21st century. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* **2014**, 2(5), 1063–1071. DOI: 10.1021/sc500096j
- [8] Foreman, Mark R. S. J.; Holgersson, S.; McPhee, C.; Tyumentsev, M. S., Activity coefficients in deep eutectic solvents: Implications for the solvent extraction of metals. *New Journal of Chemistry* **2018**, 42, 2006–2012. DOI: 10.1039/c7nj03736h.
- [9] Ribeiro, L., “Síntese e caracterização estrutural de solventes eutéticos naturais”, relatório de projeto tecnológico, licenciatura em Química Tecnológica, FCUL, 2016.
- [10] Ferreira, F., trabalho não publicado, FCUL, 2018.
- [11] Ferreira, F., “Síntese e caracterização físico-química de novos solventes eutéticos naturais”, relatório de projeto tecnológico, licenciatura em Química Tecnológica, FCUL, 2016.
- [12] Reichardt, C., Solvatochromic dyes as solvent polarity indicators. *Chemical Reviews* **1994**, 94, 2319 – 2358. DOI: 10.1021/cr00032a005
- [13] Nunes, R.; Nunes, N.; Elvas-Leitão, R.; Martins, F., Using solvatochromic probes

Síntese e caracterização físico-química de solventes eutéticos profundos e comparação da sua capacidade extrativa com a de métodos convencionais

to investigate intermolecular interactions in 1,4-dioxane / methanol / acetonitrile solvent mixtures. *Journal of Molecular Liquids* **2018**, 266, 259–268. DOI: 10.1016/j.molliq.2018.06.071.

[14] Kamlet, M.J.; Taft, R.W., Solvatochromic comparison method I. The β -scale of solvent hydrogen-bond acceptor (HBA) basicities. *Journal of the American Chemical Society* **1976**, 98, 377–383. DOI: 10.1021/ja00418a009.

[15] Nicolet, P.; Laurence, C., Polarity and Basicity of Solvents. Part 1. *Journal of Chemical Society* **1986**, 1071-1079. DOI: 10.1039/P29860001071.

[16] Marcus, Y., “The Properties of Solvents”, Wiley: Jerusalem, 1998. ISBN 0 471 983691.

[17] Reichardt, C., “Solvent and Solvent Effects in Organic Chemistry”, 3rd ed. updated, Wiley-VCH: Weinheim, 2003. ISBN 3-527-30618-8

[18] Nunes, N.; Elvas-Leitão, R.; Martins, F., Spectroscopy UV – Vis spectroscopic study of preferential solvation and intermolecular interactions in methanol / 1-propanol / acetonitrile by means of solvatochromic probes. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **2014**, 124, 470-479. DOI: 10.1016/j.saa.2014.01.021.

[19] Florindo, C.; McIntosh, A. J. S.; Marrucho, I. M., A closer look into deep eutectic solvents : exploring intermolecular interactions using solvatochromic probes. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2018**, 20, 206–213. DOI: 10.1039/c7cp06471c.

[20] *Karl Fischer titration for water determination*; Consultado a 29/01/2019. Disponível em: https://www.mt.com/de/en/home/library/know-how/lab-analytical-instruments/moisture_determination_by_karl_fischer.html

[21] Vidal, C.; García-Álarez, J.; Hernán-Gómez, A.; Hevia, E.; Introducing deep eutectic solvents to polar organometallic chemistry: chemoselective addition of organolithium and grignard reagents to ketones in air. *Angewandte Chemie* **2014**, 53, 5969-5973, DOI: 10.1002/anie.201400889

[22] Gadilohar, B.; Shankarling, G., Choline based ionic liquids and their applications in organic transformation. *Journal of Molecular Liquids* **2017**, 227, 234-261. DOI: 10.1016/j.molliq.2016.11.136.

[23] Coelho, J.; Veiga, J.; Elvas-leitão, R.; Brigas, A.; Dias, A.; Maria, C., Composition and in vitro antioxidants activity of *Chamaerops Humilis* L. *IEEE* **2017**. DOI: 10.1109/ENBENG.2017.7889422.

- [24] José Coelho-Paixão, trabalho não publicado, ISEL, 2017.
- [25] Alara, O. R., Extraction and characterization of bioactive compounds in Vernonia amygdalina leaf ethanolic extract comparing Soxhlet and microwave-assisted extraction techniques. *Journal of Taibah University for Science* **2019**, 13, 414–422. DOI: 10.1080/16583655.2019.1582460.
- [26] Nobre, L., “Efeito da adição de um co-solvente em propriedades macro e microscópicas de misturas aquosas de uma alcoxiamina com interesse industrial”, tese de mestrado em Química Tecnológica, FCUL, 2015.
- [27] Abe, M.; Ito, Y.; Suzuki, A.; Onoue, S.; Noguchi, H.; Yamada, S., Isolation and pharmacological characterization of fatty acids from saw palmetto extract. *Analytical Sciences* **2009**, 25, 553–557. DOI: 10.2116/analsci.25.553
- [28] Seal, T., Quantitative HPLC analysis of phenolic acids, flavonoids and ascorbic acid in four different solvent extracts of two wild edible leaves, *Sonchus arvensis* and *Oenanthe linearis* of North-Eastern region. *Journal of Applied Pharmaceutical Science* **2016**, 6 (02), 157–166. DOI: 10.7324/JAPS.2016.60225.
- [29] Cui, Y.; Li, C.; Yin, J.; Li, S.; Jia, Y.; Bao, M., Design, synthesis and properties of acidic deep eutectic solvents based on choline chloride. *Journal of Molecular Liquids* **2017**, 236, 338–343. DOI: 10.1016/j.molliq.2017.04.052.
- [30] Agmon, N., The Grotthuss mechanism. *Chemical Physical Letters* **1995**, 244, 456-462. DOI: 10.1016/0009-2614(95)00905-J.
- [31] Cristino, A.; Queirós, C., trabalho não publicado (2019).
- [32] Deshpande, A. P.; Krishnan; J. M.i, Kumar, S., “Rheology of Complex Fluids”, Springer-Verlag New York, 2010. ISBN: 978-1-4419-6494-6
- [33] Pope, F.; Hansen, J.; Sander, S., Ultraviolet absorption spectrum of chlorine peroxide, ClOOCl. *The Journal of Physical Chemistry A* **2007**, 111(20), 4322-32. DOI:10.1021/jp067660w.
- [34] Frases H/P - Saúde e segurança. Consultado a 07/10/2019. Disponível em: https://ec.europa.eu/taxation_customs/dds2/SAMANCTA/PT/Safety/HP_PT.htm.

Síntese e caracterização físico-química de solventes eutéticos profundos e comparação da sua capacidade extrativa com a de métodos convencionais

6 Anexos

Para os anexos que se seguem, a escolha do número de casas decimais utilizadas para cada propriedade e respetivo desvio padrão, foi feita com base no número de algarismos significativos associado à medida experimental dessa propriedade. Para efeitos de cálculo intermédios não foram feitos quaisquer arredondamentos.

I. Certificados de análise



Version	0
Molecular weight	61.08
Molecular formula	C ₂ H ₇ N O
CAS No	141-43-5
Linear formula	H ₂ NCH ₂ CH ₂ OH
Flash point (°C)	92

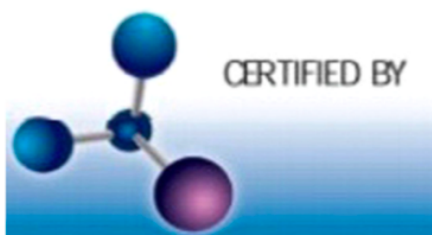
Certificate of Analysis

This is to certify that units of the below mentioned lot number were tested and found to comply with the specifications of the grade listed. Certain data have been supplied by third parties. Acros Organics expressly disclaims all warranties, expressed or implied, including the implied warranties of merchantability and fitness for a particular purpose. Unless otherwise stated, these products are not intended for dialysis, parenteral or injectable use without further processing. The following are the actual analytical results obtained:

Catalog Number	14958	Quality Test / Release Date	6 October 2017
Lot Number	A0389024	Suggested Retest Date	October 2019
Description	Ethanolamine, 99%		
Country of Origin	UNITED STATES OF AMERICA		
Declaration of Origin	synthetic		

Origin Comment	
-----------------------	--

Result Name	Specifications	Test Value
Appearance (Form)	Clear liquid	Clear liquid
Color scale	≤15 APHA	10 APHA
Infrared spectrum	Authentic	Authentic
GC	≥98.5 %	99.9 %
Water	≤0.5 %	0.2 %
Refractive index	1.4530 to 1.4550 (20°C, 589 nm)	1.4545 (20°C, 589 nm)



L. Van den Broek

L. Van den Broek, QA Manager

Issued: 28 January 201

Acros Organics
 ENA23, zone 1, nr 1350, Janssen Pharmaceuticaalaa 3a, B-2440 Geel, Belgium
 Tel +32 14/57.52.11 - Fax +32 14/59.34.34 Internet: <http://www.acros.com>
 1 Reagent Lane, Fair Lawn, NJ 07410, USA Fax 201-796-1329

Síntese e caracterização físico-química de solventes eutéticos profundos e comparação da sua capacidade extrativa com a de métodos convencionais



Version	1
Molecular weight	60.10
Molecular formula	C ₂ H ₈ N ₂
CAS No	107-15-3
Linear formula	H ₂ NCH ₂ CH ₂ NH ₂
Flash point (°C)	38

Certificate of Analysis

This is to certify that units of the below mentioned lot number were tested and found to comply with the specifications of the grade listed. Certain data have been supplied by third parties. Acros Organics expressly disclaims all warranties, expressed or implied, including the implied warranties of merchantability and fitness for a particular purpose. Unless otherwise stated, these products are not intended for dialysis, parenteral or injectable use without further processing. The following are the actual analytical results obtained:

Catalog Number	11842	Quality Test / Release Date	21 August 2018
Lot Number	A0393804	Suggested Retest Date	August 2019
Description	Ethylenediamine,99%		
Country of Origin	BELGIUM		
Declaration of Origin	synthetic		

Origin Comment

Result Name	Specifications	Test Value
Appearance (Color)	Clear colorless to light yellow	Clear colorless
Appearance (Form)	Liquid	Liquid
Infrared spectrum	Authentic	Authentic
GC	>=98.5 %	99.9 %
Water	=<0.5 % (Coulometric)	0.29 % (Coulometric)
Refractive index	1.4555 to 1.4575 (20°C, 589 nm)	1.4573 (20°C, 589 nm)



L. Van den Broek

L. Van den Broek, QA Manager

Issued: 28 January 2019

Acros Organics
 ENA23, zone 1, nr 1350, Janssen Pharmaceuticaaan 3a, B-2440 Geel, Belgium
 Tel +32 14/57.52.11 - Fax +32 14/59.34.34 Internet: <http://www.acros.com>
 1 Reagent Lane, Fair Lawn, NJ 07410, USA Fax 201-796-1329

Figura A. 2 - Certificado de análise da EDA

II. Espectros de massa obtidos no GC-MS

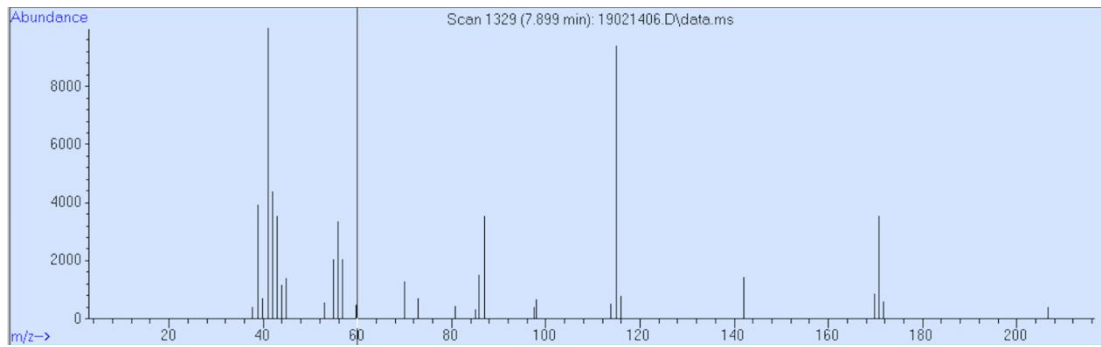


Figura A. 3 - Espectro de massa da impureza da ETA, com RT = 7,899 min

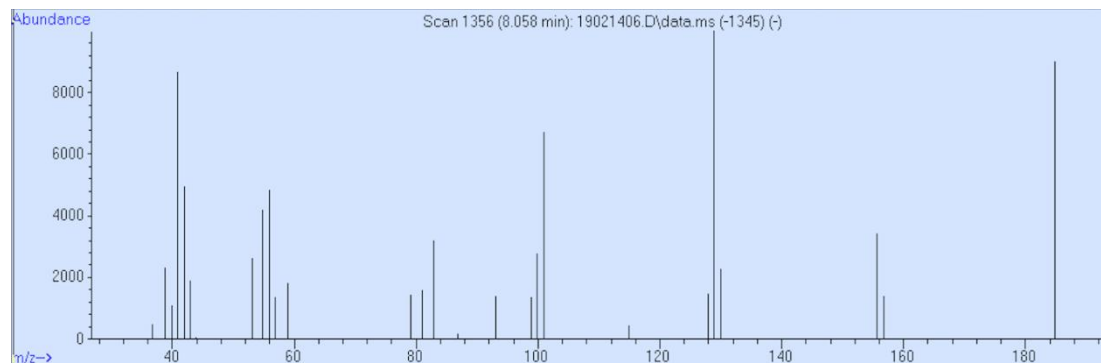


Figura A. 4 - Espectro de massa da impureza da ETA, com RT = 8,058 min

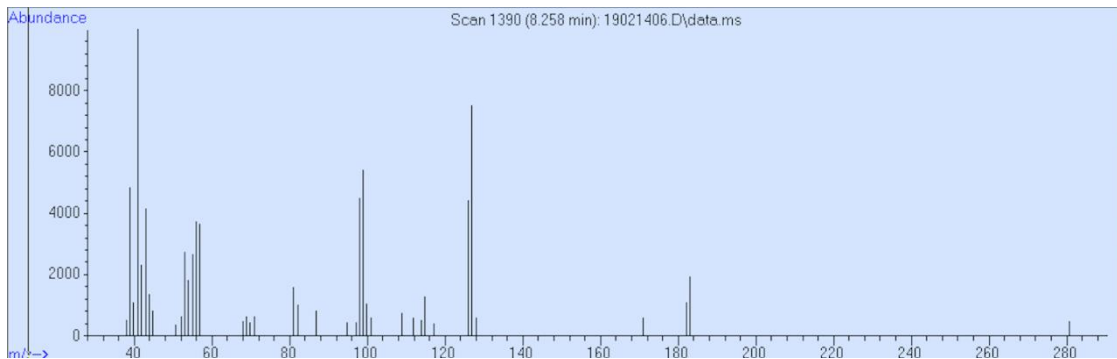


Figura A. 5 - Espectro de massa da impureza da ETA, com RT = 8,258 min

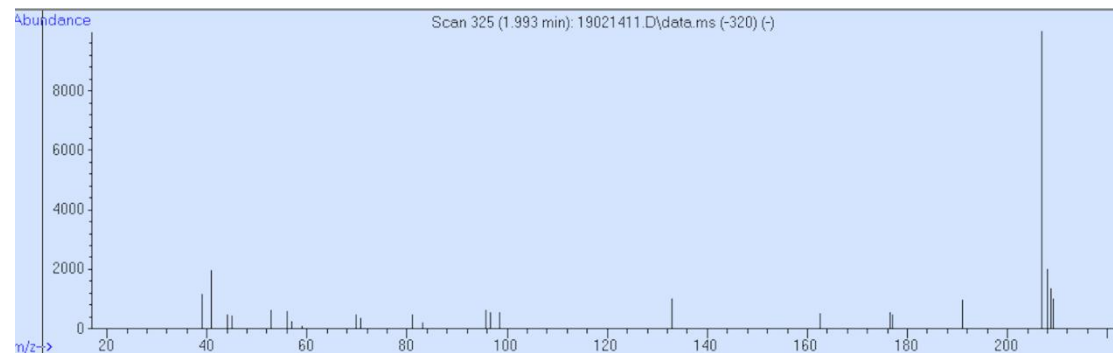


Figura A. 6 - Espectro de massa da impureza da EDA, com RT = 1,993 min

Síntese e caracterização físico-química de solventes eutéticos profundos e comparação da sua capacidade extrativa com a de métodos convencionais

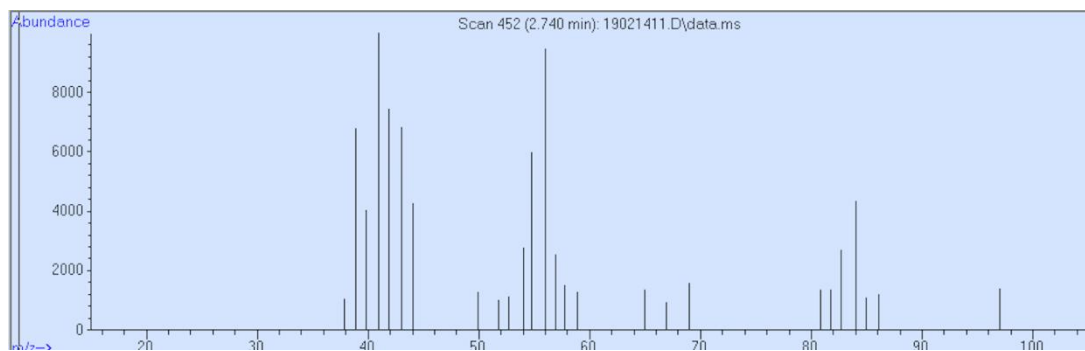


Figura A. 7 - Espetro de massa da impureza da EDA, com RT = 2,740 min

III. Conteúdo em água⁴

Tabela A. 1 – Conteúdo em água nos DES com ETA.

Amostra	Preparação	Fração molar de ETA	% água \pm s
ETA	N/AP	1,000	0,186 \pm 0,012
ETA 1:9	1	0,900	0,249 \pm 0,016
	2	0,901	0,275 \pm 0,004
	3	0,901	0,256 \pm 0,004
	Média	0,901	0,260
ETA 1:6	1 ⁵	0,857	0,863 \pm 0,021
	2	0,861	0,471 \pm 0,015
	3	0,858	0,413 \pm 0,004
	Média	0,860	0,442

Tabela A. 2 – Conteúdo em água nos DES com EDA.

Amostra	Preparação	Fração molar de EDA	% água \pm s
EDA	N/AP	1,000	0,193 \pm 0,022
EDA 1:9	1	0,900	0,412 \pm 0,033
	2	0,901	0,410 \pm 0,012
	3	0,904	0,491 \pm 0,010
	Média	0,902	0,438
EDA 1:6	1	0,855	0,337 \pm 0,020
	2	0,857	0,478 \pm 0,021
	3	0,859	0,457 \pm 0,000
	Média	0,857	0,468
EDA 1:5 ⁶	2	0,835	0,539 \pm 0,020
	3	0,834	0,568 \pm 0,019
	Média	0,835	0,554

⁴ O valor considerado para cada preparação resulta de 5 medidas independentes.

⁵ A primeira preparação não foi considerada para o valor médio, uma vez que apresenta um valor muito discrepante, em relação às outras preparações.

⁶ Foi feita uma primeira preparação para o qual não foi feito o KF.

Síntese e caracterização físico-química de solventes eutéticos profundos e comparação da sua capacidade extrativa com a de métodos convencionais

Tabela A. 2 (cont.) – Conteúdo em água nos DES com EDA.

Amostra	Preparação	Fração molar de EDA	% água \pm s
EDA 1:4 ⁷	1	0,800	1,700 \pm 0,121
	2	0,802	3,449 \pm 0,120

⁷ Não foi considerada a média dos valores, dada a discrepância entre cada um deles

IV. Exemplos de espectros obtidos para as diferentes sondas solvatocrômicas

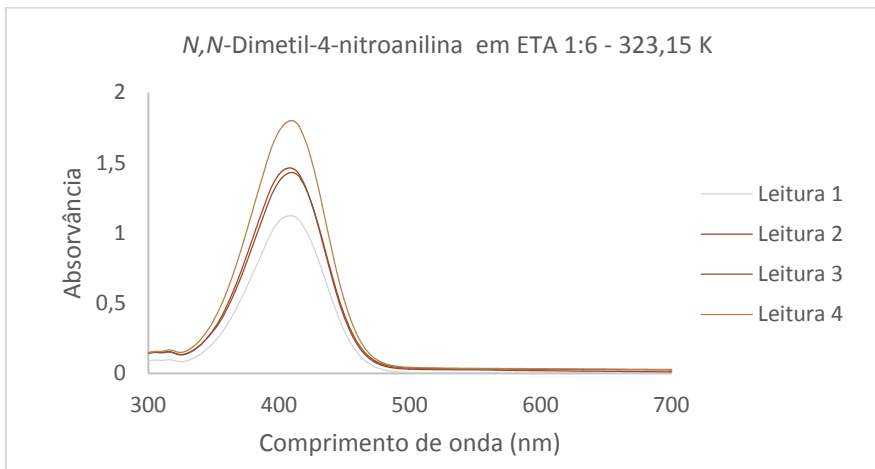


Figura A. 8 - Espectro UV-Vis da sonda betaína (30) em ETA 1:6, a 323,15 K.

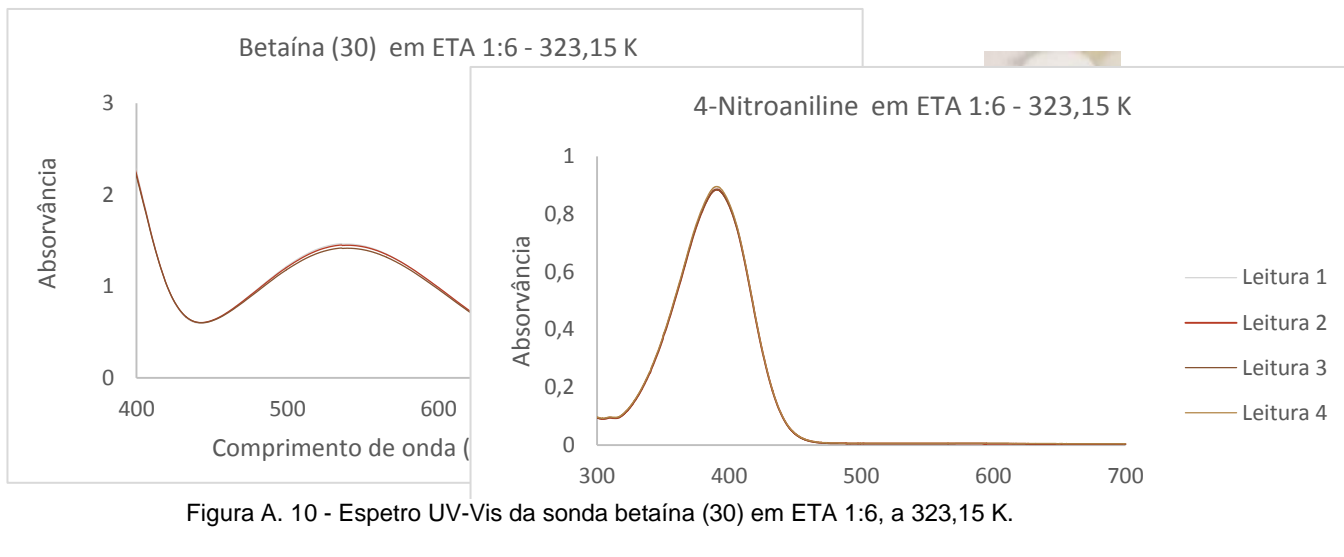


Figura A. 10 - Espectro UV-Vis da sonda betaína (30) em ETA 1:6, a 323,15 K.

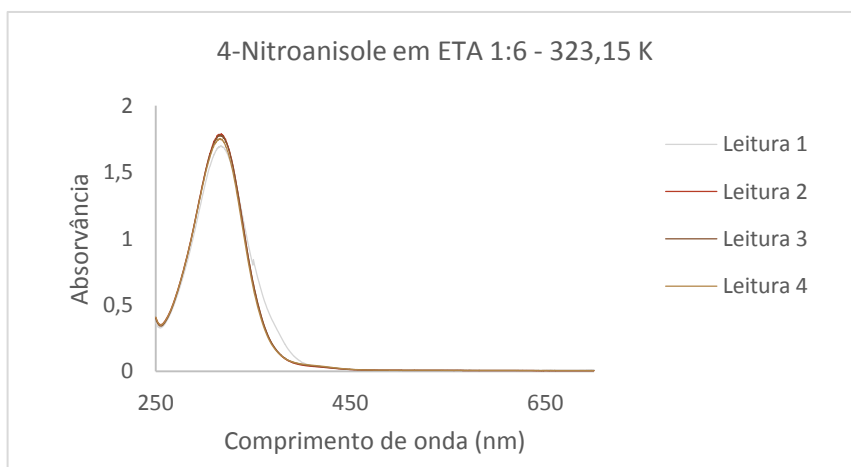


Figura A. 9 - Espectro UV-Vis da sonda 4-nitroanisole em ETA 1:6, a 323,15 K.

Espectro UV-Vis

Síntese e caracterização físico-química de solventes eutéticos profundos e comparação da sua capacidade extrativa com a de métodos convencionais

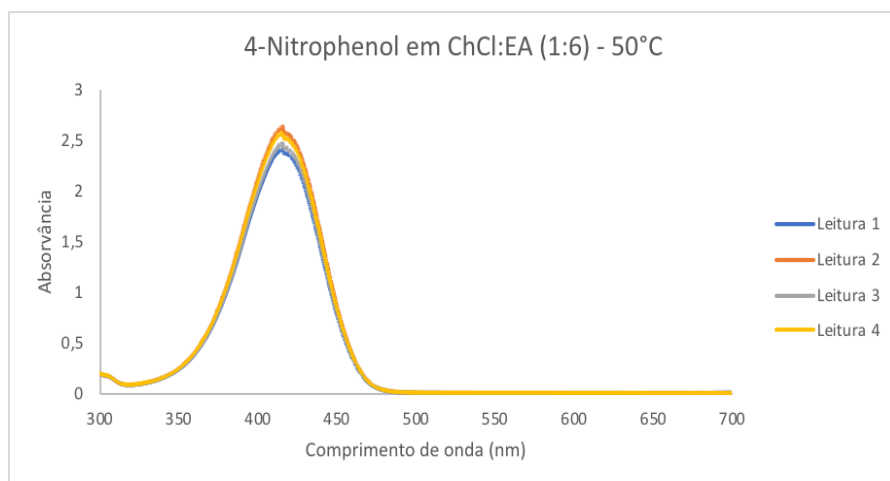


Figura A. 12 -
Espectro UV-Vis
da sonda 4-
nitrofenol em ETA
1:6, a 323,15 K.

4-Nitrofenol

V. Valores de comprimentos de onda obtidos para os diferentes DES

Tabela A. 3 – Valores de λ obtidos para os DES com ETA.

T/K	Indicador	$\lambda \pm s (\lambda)/ \text{nm}$			
		ETA 1:4	ETA 1:5	ETA 1:6	ETA 1:9
298,15	4-Nitroanisole	Sólido	314,58 \pm 0,21	317,13 \pm 0,22	317,40 \pm 0,41
	Betaína (30)	Sólido	533,25 \pm 0,50	534,55 \pm 0,45	537,55 \pm 0,33
	4-Nitroanilina	Sólido	392,08 \pm 0,39	391,95 \pm 0,06	391,80 \pm 0,65
	4-Nitrofenol	Sólido	415,65 \pm 0,10	415,60 \pm 0,14	415,15 \pm 0,17
	<i>N,N</i> -Dimetil-4-nitroanilina	Sólido	410,58 \pm 0,69	410,80 \pm 0,18	408,85 \pm 0,87
323,15	4-Nitroanisole	314,58 \pm 0,21	*	316,43 \pm 0,74	0,00
	Betaína (30)	537,15 \pm 0,57	538,73 \pm 0,54	539,50 \pm 0,36	542,18 \pm 0,34
	4-Nitroanilina	390,78 \pm 0,64	*	390,83 \pm 0,21	391,20 \pm 0,38
	4-Nitrofenol	414,53 \pm 0,05	*	416,33 \pm 0,81	415,70 \pm 0,00
	<i>N,N</i> -Dimetil-4-nitroanilina	411,68 \pm 2,34	*	408,93 \pm 1,01	410,25 \pm 0,10

Tabela A. 4 - Valores de λ obtidos para os DES EDA 1:3, EDA 1:4 e EDA 1:5.

T/ K	Indicador	$\lambda \pm s (\lambda)/ \text{nm}$		
		EDA 1:3	EDA 1:4	EDA 1:5
298,15	4-Nitroanisole	317,48 \pm 0,34	318,60 \pm 0,28	318,08 \pm 0,13
		414,08 \pm 0,34	415,25 \pm 0,07	416,53 \pm 3,20
	Betaína (30)	581,57 \pm 3,91	592,75 \pm 2,33	595,83 \pm 2,22
	4-Nitroanilina	401,38 \pm 0,57	401,00 \pm 0,22	401,13 \pm 0,62
	4-Nitrofenol	430,98 \pm 0,05	431,30 \pm 0,27	432,20 \pm 0,24
	<i>N,N</i> -Dimetil-4-nitroanilina	413,15 \pm 0,87	416,03 \pm 0,83	410,28 \pm 1,23
323,15	4-Nitroanisole	-	-	315,67 \pm 0,35
		412,70 \pm 0,24	410,18 \pm 0,51	411,53 \pm 0,33
	Betaína (30)	594,85 \pm 0,07	632,20 \pm	635,00 \pm 0,28
	4-Nitroanilina	400,05 \pm 0,34	394,45 \pm 0,24	398,83 \pm 0,78
	4-Nitrofenol	430,40 \pm 0,18	428,40 \pm 0,20	431,30 \pm 0,08
	<i>N,N</i> -Dimetil-4-nitroanilina	412,70 \pm 1,51	412,45 \pm 1,24	409,83 \pm 0,61

Síntese e caracterização físico-química de solventes eutéticos profundos e comparação da sua capacidade extrativa com a de métodos convencionais

Tabela A. 5 - Valores de λ obtidos para os DES EDA 1:6 e EDA 1:9.

T/ K	Indicador	$\lambda \pm s(\lambda)$ / nm	
		EDA 1:6	EDA 1:9
298,15	4-Nitroanisole	315,83 \pm 0,15	317,75 \pm 0,96
		411,48 \pm 0,15	-
	Betaína (30)	602,35 \pm 0,21	606,95 \pm 0,49
	4-Nitroanilina	400,40 \pm 0,28	399,25 \pm 0,29
	4-Nitrofenol	432,48 \pm 0,77	432,25 \pm 0,29
	<i>N,N</i> -Dimetil-4-nitroanilina	407,60 \pm 3,20	408,85 \pm 0,13
323,15	4-Nitroanisole	315,88 \pm 0,42	315,67 \pm 1,04
		411,20 \pm 0,16	408,50 \pm 0,71
	Betaína (30)	629,47 \pm 0,21	613,13 \pm 2,59
	4-Nitroanilina	397,45 \pm 0,37	397,63 \pm 0,48
	4-Nitrofenol	431,38 \pm 0,05	431,75 \pm 0,29
	<i>N,N</i> -Dimetil-4-nitroanilina	407,80 \pm 0,59	406,63 \pm 0,75

VI. Parâmetros solvatocrômicos obtidos para os diferentes DES

Tabela A. 6 – Parâmetros solvatocrômicos obtidos para os DES com ETA.

T/ K	Parâmetro	Parâmetro $\pm s$			
		ETA 1:4	ETA 1:5	ETA 1:6	ETA1:9
298,15	π^*_{OMe}	-	1,08 \pm 0,12	1,08 \pm 0,01	1,09 \pm 0,04
	$\pi^*_{\text{NMe}_2}$	-	1,09 \pm 0,04	1,09 \pm 0,01	1,06 \pm 0,05
	β_{OH}	-	4,13 \pm 0,12	4,13 \pm 0,06	4,10 \pm 0,04
	β_{NH_2}	-	0,71 \pm 0,00	0,70 \pm 0,01	0,74 \pm 0,07
	α_{OMe}	-	0,52 \pm 0,12	0,51 \pm 0,02	0,49 \pm 0,03
	α_{NMe_2}	-	0,58 \pm 0,04	0,57 \pm 0,02	0,57 \pm 0,05
	$E_{\text{T}}(30)$	-	53,61 \pm 0,50	53,48 \pm 0,45	53,19 \pm 0,33
	E_{T}^{N}	-	0,71	0,70	0,69
323,15	π^*_{OMe}	0,97 \pm 0,02	-	1,05 \pm 0,09	1,02 \pm 0,08
	$\pi^*_{\text{NMe}_2}$	1,10 \pm 0,14	-	1,06 \pm 0,06	1,08 \pm 0,01
	β_{OH}	4,23 \pm 0,02	-	4,19 \pm 0,10	4,20 \pm 0,08
	β_{NH_2}	0,65 \pm 0,14	-	0,71 \pm 0,06	0,69 \pm 0,03
	α_{OMe}	0,57 \pm 0,03	-	0,50 \pm 0,09	0,51 \pm 0,08
	α_{NMe_2}	0,54 \pm 0,14	-	0,56 \pm 0,06	0,52 \pm 0,01
	$E_{\text{T}}(30)$	53,23 \pm 0,57	53,07 \pm 0,54	52,99 \pm 0,36	52,73 \pm 0,34
	E_{T}^{N}	0,70	0,69	0,69	0,68

Tabela A. 7 - Parâmetros solvatocrômicos obtidos para os DES EDA 1:3, EDA 1:4 e EDA 1:5.

T/ K	Parâmetro	Parâmetro $\pm s$		
		EDA 1:3	EDA 1:4	EDA 1:5
298,15	π^*_{OMe}	4,15 \pm 0,03	4,18 \pm 0,00	1,12 \pm 0,18
	$\pi^*_{\text{NMe}_2}$	1,13 \pm 0,05	1,18 \pm 0,05	1,08 \pm 0,07
	β_{OH}	0,71 \pm 0,06	0,68 \pm 0,00	4,54 \pm 0,18
	β_{NH_2}	0,87 \pm 0,00	0,80 \pm 0,05	0,92 \pm 0,08
	α_{OMe}	-1,95 \pm 0,07	-2,02 \pm 0,07	0,17 \pm 0,19
	α_{NMe_2}	0,26 \pm 0,09	0,16 \pm 0,11	0,22 \pm 0,10
	$E_{\text{T}}(30)$	49,16 \pm 3,91	48,23 \pm 2,33	47,98 \pm 2,22
	E_{T}^{N}	0,57	0,54	0,53

Síntese e caracterização físico-química de solventes eutéticos profundos e comparação da sua capacidade extrativa com a de métodos convencionais

Tabela A. 7 (cont.) - Parâmetros solvatocrômicos obtidos para os DES EDA 1:3, EDA 1:4 e EDA 1:5.

T/ K	Parâmetro	Parâmetro \pm s		
		EDA 1:3	EDA 1:4	EDA 1:5
323,15	π^*_{OMe}	4,12 \pm 0,01	4,06 \pm 0,01	4,09 \pm 0,02
	$\pi^*_{\text{NMe}_2}$	1,12 \pm 0,09	1,12 \pm 0,09	1,07 \pm 0,04
	β_{OH}	0,73 \pm 0,02	0,76 \pm 0,01	0,79 \pm 0,02
	β_{NH_2}	0,85 \pm 0,09	0,72 \pm 0,09	0,88 \pm 0,06
	α_{OMe}	-1,98 \pm 0,01	-2,10 \pm 0,03	-2,13 \pm 0,02
	α_{NMe_2}	0,19 \pm 0,09	0,02 \pm 0,07	0,04 \pm 0,04
	$E_T(30)$	48,06 \pm 0,07	45,22 \pm	45,02 \pm 0,28
	E_T^N	0,54	0,45	0,44

Tabela A. 8 - Parâmetros solvatocrômicos obtidos para os DES EDA 1:6 e EDA 1:9.

T/ K	Parâmetro	Parâmetro \pm s	
		EDA 1:6	EDA 1:9
298,15	π^*_{OMe}	4,09 \pm 0,01	1,10 \pm 0,09
	$\pi^*_{\text{NMe}_2}$	1,04 \pm 0,19	1,06 \pm 0,01
	β_{OH}	0,83 \pm 0,04	4,56 \pm 0,10
	β_{NH_2}	0,96 \pm 0,19	0,91 \pm 0,02
	α_{OMe}	-2,00 \pm 0,05	0,13 \pm 0,10
	α_{NMe_2}	0,23 \pm 0,20	0,19 \pm 0,02
	$E_T(30)$	47,46 \pm 1,64	47,10 \pm 0,49
	E_T^N	0,52	0,51
323,15	π^*_{OMe}	4,08 \pm 0,01	4,02 \pm 0,02
	$\pi^*_{\text{NMe}_2}$	1,04 \pm 0,04	1,02 \pm 0,05
	β_{OH}	0,81 \pm 0,01	0,90 \pm 0,03
	β_{NH_2}	0,89 \pm 0,04	0,92 \pm 0,05
	α_{OMe}	-2,11 \pm 0,01	-1,99 \pm 0,07
	α_{NMe_2}	0,09 \pm 0,04	0,19 \pm 0,08
	$E_T(30)$	45,42 \pm 0,21	46,63 \pm 2,59
	E_T^N	0,45	0,49

VII. Índices de refração obtidos para os diferentes DES

Tabela A. 9 - Índices de refração obtidos para os DES com ETA.

T/ K	$n_D \pm s (n_D)$					
	ETA 1:6			ETA 1:6		
293,15	1,472094	±	0,000005	1,467703	±	0,000019
298,15	1,469915	±	0,000006	1,465975	±	0,000014
303,15	1,468209	±	0,000014	1,464254	±	0,000027
308,15	1,466530	±	0,000023	1,462394	±	0,000032
313,15	1,464669	±	0,000160	1,460524	±	0,000015
318,15	1,462995	±	0,000151	1,458736	±	0,000026
323,15	1,461268	±	0,000117	1,457037	±	0,000019
328,15	1,459587	±	0,000062	1,455258	±	0,000027
333,15	1,457705	±	0,000263	1,453536	±	0,000023

Tabela A. 10 - Índices de refração obtidos para os DES EDA 1:4 e EDA 1:5.

T/ K	$n_D \pm \pm s (n_D)$					
	EDA 1:4			EDA 1:5		
293,15	1,486565	±	0,000020	1,482784	±	0,000093
298,15	1,484732	±	0,000038	1,480561	±	0,000031
303,15	1,482856	±	0,000035	1,478554	±	0,000015
308,15	1,480873	±	0,000019	1,476387	±	0,000024
313,15	1,478976	±	0,000019	1,474333	±	0,000017
318,15	1,477143	±	0,000023	1,472379	±	0,000014
323,15	1,475358	±	0,000025	1,470147	±	0,000020
328,15	1,473846	±	0,000033	1,468303	±	0,000047
333,15	1,471640	±	0,000014	1,466544	±	0,000038

Tabela A. 11 - Índices de refração obtidos para os DES EDA 1:6 e EDA 1:9.

T/K	$n_D \pm s (n_D)$					
	EDA 1:6			EDA 1:9		
293,15	1,480246	±	0,000166	1,473952	±	0,000040
298,15	1,478054	±	0,000033	1,471719	±	0,000023
303,15	1,476085	±	0,000082	1,469455	±	0,000025
308,15	1,473982	±	0,000018	1,467386	±	0,000041

Síntese e caracterização físico-química de solventes eutéticos profundos e comparação da sua capacidade extrativa com a de métodos convencionais

Tabela A. 11 (cont.) - Índices de refração obtidos para os DES EDA 1:6 e EDA 1:9.

T/K	$n_D \pm s(n_D)$			
	EDA 1:6		EDA 1:9	
313,15	1,471657	± 0,000044	1,465383	± 0,000031
318,15	1,469571	± 0,000036	1,463115	± 0,000058
323,15	1,467142	± 0,000039	1,461168	± 0,000035
308,15	1,473982	± 0,000018	1,467386	± 0,000041
313,15	1,471657	± 0,000044	1,465383	± 0,000031
318,15	1,469571	± 0,000036	1,463115	± 0,000058
323,15	1,467142	± 0,000039	1,461168	± 0,000035
328,15	1,465241	± 0,000036	1,459126	± 0,000032
333,15	1,463257	± 0,000022	1,456868	± 0,000036

VIII. Condutâncias e condutividades obtidas para os diferentes DES

Tabela A. 12 - Valores de condutância obtidos para os DES com ETA.

ETA 1:6			ETA 1:9		
T/K	G ± s (G)/ S		T/K	G ± s (G)/ S	
352,42	0,01698	± 0,00091	352,81	0,01451	± 0,00070
347,89	0,01505	± 0,00075	347,97	0,01308	± 0,00061
342,93	0,01340	± 0,00062	342,76	0,01163	± 0,00050
337,96	0,01187	± 0,00050	337,73	0,01028	± 0,00040
332,87	0,01044	± 0,00039	333,24	0,00903	± 0,00031
327,98	0,00905	± 0,00029	328,01	0,00786	± 0,00022
323,15	0,00771	± 0,00020	323,09	0,00676	± 0,00016
318,21	0,00654	± 0,00013	318,19	0,00576	± 0,00010
313,18	0,00548	± 0,00008	313,23	0,00485	± 0,00007
308,33	0,00451	± 0,00004	308,29	0,00402	± 0,00004
303,18	0,00367	± 0,00003	303,40	0,00342	± 0,00018
298,23	0,00294	± 0,00002	298,43	0,00264	± 0,00001
293,34	0,00231	± 0,00002	293,38	0,00207	± 0,00001
288,58	0,00174	± 0,00001	288,63	0,00159	± 0,00000
283,36	0,00132	± 0,00002	283,38	0,00122	± 0,00001
278,58	0,00093	± 0,00001	278,83	0,00089	± 0,00001

Tabela A. 13 – Valores de condutância obtidos para os DES EDA 1:4 e EDA 1:5.

EDA 1:4			EDA 1:5		
T/K	G ± s (G)/ S		T/K	G ± s (G)/ S	
353,12	0,02097	± 0,00119	352,50	0,01927	± 0,00111
348,13	0,01952	± 0,00107	348,18	0,01790	± 0,00099
342,92	0,01804	± 0,00094	343,12	0,01655	± 0,00088
338,06	0,01648	± 0,00080	338,22	0,01520	± 0,00077
332,81	0,01499	± 0,00069	333,02	0,01389	± 0,00066
327,82	0,01355	± 0,00057	327,93	0,01263	± 0,00056
322,79	0,01216	± 0,00046	323,22	0,01136	± 0,00046
318,05	0,01081	± 0,00035	318,17	0,01015	± 0,00036
313,10	0,00952	± 0,00026	313,15	0,00898	± 0,00027
308,03	0,00828	± 0,00018	308,15	0,00786	± 0,00020

Síntese e caracterização físico-química de solventes eutéticos profundos e comparação da sua capacidade extrativa com a de métodos convencionais

Tabela A. 13 (cont.) - Valores de condutância obtidos para os DES EDA 1:4 e EDA 1:5.

EDA 1:4			EDA 1:5		
T/K	G ± s (G)/ S		T/K	G ± s (G)/ S	
303,15	0,00712	± 0,00011	303,15	0,00681	± 0,00014
298,36	0,00605	± 0,00006	298,04	0,00594	± 0,00002
293,39	0,00505	± 0,00002	293,29	0,00492	± 0,00005
288,48	0,00416	± 0,00000	288,42	0,00410	± 0,00002
283,58	0,00339	± 0,00001	283,50	0,00335	± 0,00000
278,77	0,00268	± 0,00002	278,77	0,00270	± 0,00001

Tabela A. 14 - Valores de condutância obtidos para os DES EDA 1:6 e EDA 1:9.

EDA 1:6			EDA 1:9		
T/K	G ± s (G)/ S		T/K	G ± s (G)/ S	
352,72	0,01829	± 0,00123	353,02	0,01480	± 0,00060
347,97	0,01707	± 0,00114	348,13	0,01395	± 0,00057
342,38	0,01578	± 0,00104	343,08	0,01311	± 0,00051
338,06	0,01454	± 0,00095	338,12	0,01225	± 0,00045
332,67	0,01331	± 0,00088	333,36	0,01140	± 0,00040
327,76	0,01210	± 0,00079	328,20	0,01050	± 0,00033
322,68	0,01092	± 0,00071	322,76	0,00964	± 0,00028
318,16	0,00978	± 0,00062	318,07	0,00880	± 0,00023
312,92	0,00868	± 0,00055	313,18	0,00798	± 0,00019
308,07	0,00762	± 0,00047	308,12	0,00717	± 0,00015
302,97	0,00662	± 0,00040	303,16	0,00638	± 0,00011
298,46	0,00571	± 0,00035	298,57	0,00563	± 0,00009
293,20	0,00484	± 0,00031	293,19	0,00483	± 0,00006
288,33	0,00403	± 0,00026	288,59	0,00421	± 0,00005
283,15	0,00325	± 0,00031	283,61	0,00357	± 0,00003
278,58	0,00251	± 0,00025	278,88	0,00297	± 0,00002

Tabela A. 15 - Condutividades obtidas para os DES com ETA.

ETA 1:6			ETA 1:9		
T/ K	$\sigma \pm s (\sigma) / \text{S.m}^{-1}$		T/ K	$\sigma \pm s (\sigma) / \text{S.m}^{-1}$	
352,42	1,83254	± 0,00034	352,81	1,56609	± 0,00019
347,89	1,62423	± 0,00024	347,97	1,41150	± 0,00015
342,93	1,44623	± 0,00017	342,76	1,25556	± 0,00009
337,96	1,28165	± 0,00011	337,73	1,10962	± 0,00004
332,87	1,12674	± 0,00007	333,24	0,97533	± 0,00004
327,98	0,97691	± 0,00008	328,01	0,84856	± 0,00008
323,15	0,83230	± 0,00012	323,09	0,73042	± 0,00011
318,21	0,70599	± 0,00014	318,19	0,62271	± 0,00012
313,18	0,59163	± 0,00015	313,23	0,52387	± 0,00013
308,33	0,48786	± 0,00015	308,29	0,43452	± 0,00012
303,18	0,39655	± 0,00014	303,40	0,37074	± 0,00034
298,23	0,31760	± 0,00013	298,43	0,28562	± 0,00010
293,34	0,24974	± 0,00011	293,38	0,22402	± 0,00009
288,58	0,18848	± 0,00008	288,63	0,17203	± 0,00007
283,36	0,14238	± 0,00007	283,38	0,13211	± 0,00006
278,58	0,10107	± 0,00005	278,83	0,09668	± 0,00004

Tabela A. 16 - Condutividades obtidas para os DES EDA 1:4 e EDA 1:5.

EDA 1:4			EDA 1:5		
T/ K	$\sigma \pm s (\sigma) / \text{S.m}^{-1}$		T/ K	$\sigma \pm s (\sigma) / \text{S.m}^{-1}$	
353,12	2,28775	± 0,00034	352,50	2,10166	± 0,00034
348,13	2,13006	± 0,00028	348,18	1,95336	± 0,00027
342,92	1,96790	± 0,00021	343,12	1,80580	± 0,00020
338,06	1,79812	± 0,00013	338,22	1,65909	± 0,00015
332,81	1,63604	± 0,00006	333,02	1,51534	± 0,00009
327,82	1,47866	± 0,00000	327,93	1,37822	± 0,00004
322,79	1,32703	± 0,00006	323,22	1,24033	± 0,00002
318,05	1,18075	± 0,00011	318,17	1,10834	± 0,00007
313,10	1,03931	± 0,00015	313,15	0,98089	± 0,00011
308,03	0,90468	± 0,00018	308,15	0,85895	± 0,00014
303,15	0,77795	± 0,00020	303,15	0,74446	± 0,00016

Síntese e caracterização físico-química de solventes eutéticos profundos e comparação da sua capacidade extrativa com a de métodos convencionais

Tabela A. 16 (cont.) - Condutividades obtidas para os DES EDA 1:4 e EDA 1:5.

EDA 1:4			EDA 1:5		
T/ K	$\sigma \pm s (\sigma) / \text{S.m}^{-1}$		T/ K	$\sigma \pm s (\sigma) / \text{S.m}^{-1}$	
298,36	0,66087	± 0,00021	298,04	0,64919	± 0,00029
293,39	0,55243	± 0,00020	293,29	0,53811	± 0,00017
288,48	0,45455	± 0,00019	288,42	0,44771	± 0,00017
283,58	0,37094	± 0,00017	283,50	0,36647	± 0,00015
278,77	0,29254	± 0,00014	278,77	0,29506	± 0,00013

Tabela A. 17 - Condutividades obtidas para os DES EDA 1:6 e EDA 1:9.

EDA 1:6			EDA 1:9		
T/ K	$\sigma \pm s (\sigma) / \text{S.m}^{-1}$		T/ K	$\sigma \pm s (\sigma) / \text{S.m}^{-1}$	
352,72	1,99405	± 0,00051	353,02	1,59761	± 0,00031
347,97	1,86200	± 0,00047	348,13	1,50568	± 0,00028
342,38	1,72051	± 0,00042	343,08	1,41520	± 0,00025
338,06	1,58542	± 0,00037	338,12	1,32280	± 0,00022
332,67	1,45102	± 0,00035	333,36	1,23067	± 0,00020
327,76	1,31920	± 0,00031	328,20	1,13356	± 0,00020
322,68	1,19087	± 0,00027	322,76	1,04157	± 0,00019
318,16	1,06707	± 0,00023	318,07	0,95092	± 0,00019
312,92	0,94689	± 0,00020	313,18	0,86159	± 0,00019
308,07	0,83074	± 0,00017	308,12	0,77408	± 0,00019
302,97	0,72241	± 0,00014	303,16	0,68925	± 0,00019
298,46	0,62234	± 0,00012	298,57	0,60824	± 0,00018
293,20	0,52785	± 0,00011	293,19	0,52228	± 0,00017
288,33	0,43947	± 0,00010	288,59	0,45452	± 0,00016
283,15	0,35408	± 0,00019	283,61	0,38564	± 0,00015
278,58	0,27036	± 0,00021	278,88	0,32135	± 0,00013

IX. Velocidade do som dos diferentes DES

Tabela A. 18 – Velocidades do som obtidas para os DES com ETA.

ETA 1:6		ETA 1:9	
$T_{cél}/ K$	$u_{som} \pm s(u_{som})/ m.s^{-1}$	$T_{cél}/ K$	$u_{som} \pm s(u_{som})/ m.s^{-1}$
343,16	1698,714925 \pm 0,024454	343,15	1666,036662 \pm 0,005888
333,15	1728,997111 \pm 0,010381	333,15	1696,877645 \pm 0,001837
323,15	1759,427979 \pm 0,017685	323,15	1727,811401 \pm 0,006891
313,15	1790,037435 \pm 0,016048	313,15	1758,882502 \pm 0,009793
303,15	1820,844726 \pm 0,009782	303,14	1790,123210 \pm 0,015016
293,15	1852,230509 \pm 0,004794	293,15	1821,996785 \pm 0,017267

Tabela A. 19 – Velocidades do som obtidas para os DES EDA 1:4 e EDA 1:5.

EDA 1:4		EDA 1:5	
$T_{cél}/ K$	$u_{som} \pm s(u_{som})/ m.s^{-1}$	$T_{cél}/ K$	$u_{som} \pm s(u_{som})/ m.s^{-1}$
343,15	1674,617615 \pm 0,075009	343,15	1501,268148 \pm 0,006462
333,17	1714,274048 \pm 0,106700	333,15	1540,254802 \pm 0,011326
323,19	1754,231608 \pm 0,011326	323,18	1579,011434 \pm 0,049324
313,19	1794,442415 \pm 0,014617	313,15	1618,415568 \pm 0,035325
303,19	1835,029850 \pm 0,011242	303,18	1657,901164 \pm 0,010322
293,17	1876,039303 \pm 0,019823	293,18	1696,865031 \pm 0,014060

Tabela A. 20 – Velocidades do som obtidas para os DES EDA 1:6 e EDA 1:9.

EDA 1:6		EDA 1:9	
$T_{cél}/ K$	$u_{som} \pm s(u_{som})/ m.s^{-1}$	$T_{cél}/ K$	$u_{som} \pm s(u_{som})/ m.s^{-1}$
343,15	1623,384064 \pm 0,007109	343,15	1571,473511 \pm 0,003193
333,15	1664,627117 \pm 0,022125	333,15	1613,878540 \pm 0,018638
323,15	1706,093994 \pm 0,003958	323,15	1656,366219 \pm 0,020258
313,15	1747,585368 \pm 0,024953	313,15	1698,588137 \pm 0,030863
303,15	1789,274422 \pm 0,020196	303,15	1740,937418 \pm 0,016385
293,15	1831,472809 \pm 0,024910	293,15	1783,502787 \pm 0,121944

Síntese e caracterização físico-química de solventes eutéticos profundos e comparação da sua capacidade extrativa com a de métodos convencionais

X. Densidades obtidas para os diferentes DES

Tabela A. 21 - Densidades obtidas para o DES com ETA.

ETA 1:6		ETA 1:9	
$T_{cél}/ K$	$\rho \pm s (\rho)/ g.cm^{-3}$	$T_{cél}/ K$	$\rho \pm s (\rho)/ g.cm^{-3}$
343,16	1,015258 \pm 0,000005	343,15	1,005553 \pm 0,000001
333,15	1,022423 \pm 0,000000	333,15	1,012933 \pm 0,000002
323,15	1,029415 \pm 0,000002	323,15	1,020132 \pm 0,000003
313,15	1,036662 \pm 0,000001	313,15	1,027569 \pm 0,000002
303,15	1,044016 \pm 0,000000	303,14	1,035102 \pm 0,000000
293,15	1,051276 \pm 0,000001	293,15	1,042526 \pm 0,000001

Tabela A. 22 - Densidades obtidas para o DES EDA 1:4 e EDA 1:5.

EDA 1:4		EDA 1:5	
$T_{cél}/ K$	$\rho \pm s (\rho)/ g.cm^{-3}$	$T_{cél}/ K$	$\rho \pm s (\rho)/ g.cm^{-3}$
343,15	0,953788 \pm 0,000004	343,15	0,923147 \pm 0,000006
333,17	0,961601 \pm 0,000014	333,15	0,931376 \pm 0,000001
323,19	0,969248 \pm 0,000000	323,18	0,939345 \pm 0,000008
313,19	0,977144 \pm 0,000000	313,15	0,947555 \pm 0,000005
303,19	0,985135 \pm 0,000000	303,18	0,955731 \pm 0,000000
293,17	0,993027 \pm 0,000007	293,18	0,963790 \pm 0,000000

Tabela A. 23 - Densidades obtidas para o DES EDA 1:6 e EDA 1:9.

EDA 1:6		EDA 1:9	
$T_{cél}/ K$	$\rho \pm s (\rho)/ g.cm^{-3}$	$T_{cél}/ K$	$\rho \pm s (\rho)/ g.cm^{-3}$
343,15	0,930505 \pm 0,000000	343,15	0,907985 \pm 0,000000
333,15	0,938760 \pm 0,000001	333,15	0,916536 \pm 0,000001
323,15	0,946827 \pm 0,000001	323,15	0,924894 \pm 0,000003
313,15	0,955096 \pm 0,000001	313,15	0,933433 \pm 0,000002
303,15	0,963421 \pm 0,000000	303,15	0,942022 \pm 0,000003
293,15	0,971657 \pm 0,000072	293,15	0,950471 \pm 0,000003

XI. Volumes molares obtidos para os diferentes DES

Tabela A. 24 - Volumes molares obtidos para os DES com ETA.

ETA 1:6		ETA 1:9	
$T_{\text{cél}}/ \text{K}$	$V_m / \text{cm}^{-3} \cdot \text{mol}^{-1}$	$T_{\text{cél}}/ \text{K}$	$V_m / \text{cm}^{-3} \cdot \text{mol}^{-1}$
343,16	498,50	343,15	685,54
333,15	495,00	333,15	680,54
323,15	491,64	323,15	675,74
313,15	488,20	313,15	670,85
303,15	484,77	303,14	665,97
293,15	481,42	293,15	661,22

Tabela A. 25 - Volumes molares obtidos para os DES EDA 1:4 e EDA 1:5.

EDA 1:4		EDA 1:5	
$T_{\text{cél}}/ \text{K}$	$V_m / \text{cm}^{-3} \cdot \text{mol}^{-1}$	$T_{\text{cél}}/ \text{K}$	$V_m / \text{cm}^{-3} \cdot \text{mol}^{-1}$
343,15	398,44	343,15	476,76
333,17	395,20	333,15	472,55
323,19	392,08	323,18	468,54
313,19	388,91	313,15	464,48
303,19	385,76	303,18	460,51
293,17	382,69	293,18	456,66

Tabela A. 26 - Volumes molares obtidos para os DES EDA 1:6 e EDA 1:9.

EDA 1:6		EDA 1:9	
$T_{\text{cél}}/ \text{K}$	$V_m / \text{cm}^{-3} \cdot \text{mol}^{-1}$	$T_{\text{cél}}/ \text{K}$	$V_m / \text{cm}^{-3} \cdot \text{mol}^{-1}$
343,15	537,58	343,15	749,49
333,15	532,85	333,15	742,49
323,15	528,31	323,15	735,78
313,15	523,74	313,15	729,05
303,15	519,22	303,15	722,41
293,15	514,81	293,15	715,99

XII. Compressibilidade isentrópica dos diferentes DES

Tabela A. 27 – Valores de compressibilidade isentrópica obtidos para os DES com ETA.

ETA 1:6		ETA 1:9	
$T_{cél}/ K$	k_s/ Pa^{-1}	$T_{cél}/ K$	k_s/ Pa^{-1}
343,16	3,413E-10	343,15	3,583E-10
333,15	3,272E-10	333,15	3,429E-10
323,15	3,138E-10	323,15	3,284E-10
313,15	3,010E-10	313,15	3,146E-10
303,15	2,889E-10	303,14	3,015E-10
293,15	2,773E-10	293,15	2,889E-10

Tabela A. 28 – Valores de compressibilidade isentrópica obtidos para os DES EDA 1:4 e EDA 1:5.

EDA 1:4		EDA 1:5	
$T_{cél}/ K$	k_s/ Pa^{-1}	$T_{cél}/ K$	k_s/ Pa^{-1}
343,15	3,739E-10	343,15	4,806E-10
333,17	3,539E-10	333,15	4,526E-10
323,19	3,353E-10	323,18	4,270E-10
313,19	3,178E-10	313,15	4,029E-10
303,19	3,015E-10	303,18	3,807E-10
293,17	2,861E-10	293,18	3,603E-10

Tabela A. 29 – Valores de compressibilidade isentrópica obtidos para os DES EDA 1:6 e EDA 1:9.

EDA 1:6		EDA 1:9	
$T_{cél}/ K$	k_s/ Pa^{-1}	$T_{cél}/ K$	k_s/ Pa^{-1}
343,15	4,078E-10	343,15	4,460E-10
333,15	3,844E-10	333,15	4,189E-10
323,15	3,628E-10	323,15	3,941E-10
313,15	3,428E-10	313,15	3,713E-10
303,15	3,242E-10	303,15	3,502E-10
293,15	3,068E-10	293,15	3,308E-10

XIII. Compressão isentrópica molar dos diferentes DES

Tabela A. 30 – Valores de compressão isentrópica molar obtidos para os DES com ETA.

ETA 1:6		ETA 1:9	
$T_{cél}/ K$	$K_{s,m}/ m^3.Pa^{-1}.mol^{-1}$	$T_{cél}/ K$	$K_{s,m}/ m^3.Pa^{-1}.mol^{-1}$
343,16	0,170	343,15	0,246
333,15	0,162	333,15	0,233
323,15	0,154	323,15	0,222
313,15	0,147	313,15	0,211
303,15	0,140	303,14	0,201
293,15	0,133	293,15	0,191

Tabela A. 31 – Valores de compressão isentrópica molar obtidos para os DES EDA 1:4 e EDA 1:5.

EDA 1:4		EDA 1:5	
$T_{cél}/ K$	$K_{s,m}/ m^3.Pa^{-1}.mol^{-1}$	$T_{cél}/ K$	$K_{s,m}/ m^3.Pa^{-1}.mol^{-1}$
343,15	0,149	343,15	0,229
333,17	0,140	333,15	0,214
323,19	0,131	323,18	0,200
313,19	0,124	313,15	0,187
303,19	0,116	303,18	0,175
293,17	0,109	293,18	0,165

Tabela A. 32 – Valores de compressão isentrópica molar obtidos para os DES EDA 1:6 e EDA 1:9.

EDA 1:6		EDA 1:9	
$T_{cél}/ K$	$K_{s,m}/ m^3.Pa^{-1}.mol^{-1}$	$T_{cél}/ K$	$K_{s,m}/ m^3.Pa^{-1}.mol^{-1}$
343,15	0,219	343,15	0,334
333,15	0,205	333,15	0,311
323,15	0,192	323,15	0,290
313,15	0,180	313,15	0,271
303,15	0,168	303,15	0,253
293,15	0,158	293,15	0,237

Síntese e caracterização físico-química de solventes eutéticos profundos e comparação da sua capacidade extrativa com a de métodos convencionais

XIV. Viscosidade obtida para o DES ETA 1:6

Tabela A. 33 – Valores de viscosidade dinâmica e cinemática obtidos para o DES ETA 1:6.

ETA 1:6		
<i>T</i> / K	$\eta_{\text{cinemática}} / \text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	$\eta_{\text{dinâmica}} / \text{Pa} \cdot \text{s}$
283,918	96,317	-
293,779	52,412	0,055
303,793	30,728	0,032
313,848	19,491	0,020
323,871	12,978	0,013
333,888	9,148	0,009
343,881	6,734	0,007

XV. Informação de segurança relativa aos solventes utilizados ^[34]

Acetonitrilo

Pictogramas de perigo: Inflamável; nocivo ou irritante.

Frases H (frases de advertências de perigo): H225; H302 + H312 + H332; H319.

Frases P (recomendações de prudência): P210; P280; P305 + P351 + P338

Ácido acético

Pictogramas de perigo: Inflamável; corrosivo.

Frases H (frases de advertências de perigo): H226; H290; H314.

Frases P (recomendações de prudência): P210; P280; P301 + P330 + P331; P305 + P351 + P338; P308 + P310.

Ácido salicílico

Pictogramas de perigo: Corrosivo; nocivo ou irritante.

Frases H (frases de advertências de perigo): H302; H318.

Frases P (recomendações de prudência): P280; P305 + P351 + P338; P313.

Composite 5

Pictogramas de perigo: Cancerígeno.

Frases H (frases de advertências de perigo): H351; H360D; H373.

Frases P (recomendações de prudência): P260; P280; P284; P308 + P313.

Cloreto de colina

Sinalização de segurança: Sem informação disponível.

Frases H (frases de advertências de perigo): Sem informação disponível.

Frases P (recomendações de prudência): Sem informação disponível.

Etanolamina

Sinalização de segurança: Corrosivo, provoca irritação na pele.

Frases H (frases de advertências de perigo): H302; H312; H332; H314; H335; H412.

Frases P (recomendações de prudência): P280; P305 + P351 + P338; P304 + P340; P310; P301 + P330 + P331; P303 + P361 + P353.

Síntese e caracterização físico-química de solventes eutéticos profundos e comparação da sua capacidade extrativa com a de métodos convencionais

Etilenodiamina

Sinalização de segurança: Inflamável, tóxico, corrosivo, cancerígeno.

Frases H (frases de advertências de perigo): H226; H302; H311; H332; H314; H317; H334; H412.

Frases P (recomendações de prudência): P210; P303 + P361 + P353; P301 + P330 + P331; P280; P305 + P351 + P338; P310.

Hexano

Pictogramas de perigo: Inflamável; cancerígeno; nocivo ou irritante.

Frases H (frases de advertências de perigo): H225; H304; H315; H336; H361f; H373; H411.

Frases P (recomendações de prudência): P201; P210; P273; P301 + P310; P308 + P313; P331.

Metanol

Pictogramas de perigo: Inflamável, tóxico, cancerígeno.

Frases H (frases de advertências de perigo): H225; H301 + H311 + H331; H370.

Frases P (recomendações de prudência): P260; P280; P284; P301 + P330 + P331; P302 + P352; P304 + P340.