

# Estudo Termodinâmico da Volatilidade e de Transições de Fase de Derivados do Benzeno

Bruno Daniel André Pinheiro

Mestrado em Química

Departamento de Química e Bioquímica

2017

## Orientador

Manuel João dos Santos Monte

Professor Associado do Departamento de Química e Bioquímica

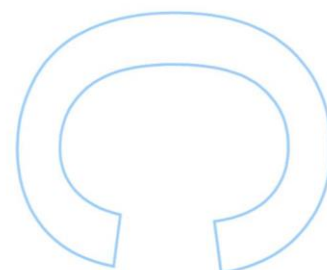
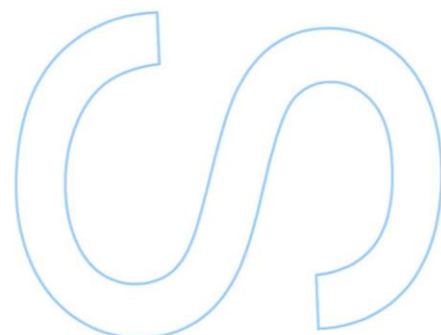
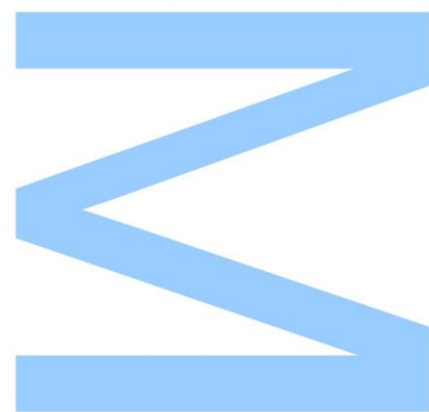
Faculdade de Ciências da Universidade do Porto

## Coorientador

Ana Rita Rocha Pinheiro de Almeida Figueira

Investigadora de Pós-Doutoramento

CIQUP









## Resumo

No âmbito deste trabalho procedeu-se ao estudo da volatilidade e de transições em fases condensadas de 11 benzenos substituídos, no sentido de complementar a base de resultados experimentais que permitiu o desenvolvimento de um método de estimativa de pressões de vapor e de entalpias de sublimação de derivados do benzeno anteriormente publicado. Este método de previsão permite estimar o valor daquelas propriedades, a 298.15 K, com base no conhecimento de temperaturas de fusão e na contribuição de cada um dos 30 diferentes substituintes testados, ligado ao anel benzénico. Este trabalho contribuiu para ampliar a diversidade daqueles grupos substituintes e das suas interações quando em posição *orto*.

Para este efeito determinaram-se pressões de vapor, a diferentes temperaturas, de 11 benzenos substituídos: três fenóis (*o*-cimeno 5-ol, timol e carvacrol), três benzamidas (*o*-, *m*-, *p*- nitrobenzamidas), dois anisóis halogenados (2,4,6-tricloroanisol, 2,4,6-tribromoanisol), uma anilina halogenada (2,4,6-tricloroanilina) e dois benzaldeídos (3,4,5-trimetoxibenzaldeído, 4-(dimetilamino)benzalaldeído). A determinação das pressões de vapor dos compostos estudados foi realizada usando um método estático incorporando manómetros de capacitância e/ou o método de efusão de Knudsen. A determinação das pressões de vapor dos compostos derivados do fenol, anisol e anilina foi efetuada pelo método estático com manómetro de capacitância enquanto o estudo das pressões de vapor das nitrobenzamidas e dos benzaldeídos foi realizado pelo método de efusão de Knudsen. Este método foi também utilizado para complementar a gama de pressões de vapor de sublimação do *o*-cimeno 5-ol.

Antes da determinação experimental das propriedades termodinâmicas, as amostras dos compostos adquiridos comercialmente foram purificadas, quando o grau de pureza original assim o recomendava. A pureza inicial e final das amostras foi verificada por cromatografia em fase gasosa. Cada um dos compostos foi estudado por calorimetria diferencial de varrimento (DSC) tendo em vista a determinação de valores de temperatura e entalpias de fusão e a deteção de transições entre as fases condensadas.

Os resultados obtidos a partir da determinação de pressões de vapor, a diferentes temperaturas, permitiram calcular entalpias, entropias e energias de Gibbs molares de sublimação padrão e/ou de vaporização padrão. Para os cinco compostos em que foram determinadas pressões de vapor em ambas as fases condensadas, os resultados experimentais são também apresentados sob a forma de diagramas de fase na vizinhança do ponto triplo.

Palavras-chave: benzenos substituídos, pressão de vapor, sublimação, vaporização, fusão, volatilidade, estimativa de pressões de vapor, entalpia, entropia.

## Abstract

In this work a thermodynamic study on the volatility and transitions in condensed phase of 11 substituted benzenes was performed in order to enlarge the database that supports a method for predicting vapour pressures and enthalpies of sublimation of substituted benzenes, reported before. This method enables de prediction of those properties, at  $T = 298.15$  K, taking into account the temperatures of fusion of benzene derivatives and the contribution of 30 different substituents attached to the benzene ring. This work represents a contribution to extend the number of those substituent groups and of the interactions between them in *orto* position.

To achieve this goal the vapour pressures of the 11 substituted benzenes were determined at different temperatures: three phenols (*o*-cymen-5-ol, thymol e carvacrol), three benzamides (*o*-, *m*-, *p*- nitrobenzamides), two halogenated anisoles (2,4,6-trichloroanisole, 2,4,6-tribromoanisole), one halogenated aniline (2,4,6-trichloroaniline) and two benzaldehydes (3,4,5-trimethoxybenzaldehyde, 4-(dimethylamino)benzaldehyde). The vapor pressures of phenol, anisole and aniline derivatives were measured using a static method (diaphragm manometer) and the vapor pressures of the substituted benzamides and benzaldehydes were determined using the Knudsen effusion method. This method was also used to enlarge the range of the vapour pressure measurements of *o*-cymen-5-ol.

Prior to the experimental measurements, the samples of the commercially acquired compounds were purified whenever necessary using sublimation under reduced pressure. The initial and final purities of all samples were verified by gas chromatography. Differential scanning calorimetry analysis was performed in order to determine the enthalpies and temperatures of fusion of the compounds studied and also to detect eventual occurrence of transitions between condensed phases.

From the dependence of the vapour pressures on the temperature, the standard molar enthalpies, entropies and Gibbs energies of sublimation and/or of vaporization were derived. The vapour pressures of five of those compounds were measured in both condensed phases enabling phase diagram representations of the  $(p, T)$  experimental results in the neighborhood of the triple point.

Keywords: substituted benzenes, vapour pressure, sublimation, vaporization, fusion, volatility, vapour pressure estimation enthalpy, entropy.

## ÍNDICE GERAL

Resumo .....	I
Abstract .....	II
Índice.....	III
Índice de Tabelas .....	VI
Índice de Figuras .....	IX
<b>1. Introdução .....</b>	<b>1</b>
1.1. Âmbito do trabalho .....	3
1.2. Objetivo do trabalho .....	5
1.3. Compostos estudados.....	5
1.3.1. Derivados da benzamida .....	5
1.3.2. Derivados do fenol.....	6
1.3.3. Derivados halogenados do benzeno.....	7
1.3.3.1. Derivados do anisol .....	7
1.3.3.2. 2,4,6-tricloroanilina .....	7
1.3.4. Derivados do benzaldeído .....	8
Referências.....	10
<b>2. Métodos experimentais.....</b>	<b>13</b>
2.1. Purificação e avaliação do grau de pureza .....	15
2.2. Análise térmica e estudo de transições em fase condensada .....	15
2.2.1. Calorimetria diferencial de varrimento.....	15
2.2.1.1. Condições experimentais .....	16
2.3. Determinação de pressões de vapor .....	17
2.3.1. Introdução .....	17
2.3.2. Equações de pressões de vapor.....	18

2.3.2.1. Equação de Clausius-Clapeyron .....	18
2.3.2.2. Equação de Clarke-Glew .....	21
2.3.3. Efusão de Knudsen por perda de massa .....	22
2.3.3.1. Princípios gerais .....	22
2.3.3.2. Equipamento utilizado na efusão de Knudsen .....	27
2.3.3.3. Modo de procedimento .....	29
2.3.4. O método estático .....	31
2.3.4.1. Princípios gerais .....	31
2.3.4.2. Equipamento utilizado no método estático.....	33
2.3.4.3. Metodologia experimental.....	37
Referências.....	39
<b>3. Resultados experimentais .....</b>	<b>41</b>
3.1. Introdução .....	43
3.1.1. Entalpias de sublimação ou vaporização padrão.....	43
3.2. Derivados da benzamida.....	47
3.2.1. Caracterização e análise de pureza.....	47
3.2.2. Calorimetria diferencial de varrimento (DSC).....	48
3.2.3. Pressões de vapor.....	49
3.3. Derivados do fenol .....	53
3.3.1. Caracterização e análise de pureza.....	53
3.3.2. Calorimetria diferencial de varrimento (DSC).....	54
3.3.3. Pressões de vapor.....	55
3.4. Derivados halogenados do benzeno .....	61
3.4.1. Caracterização e análise de pureza.....	61
3.4.2. Calorimetria diferencial de varrimento (DSC).....	62
3.4.3. Pressões de vapor.....	63

3.5. Derivados do benzaldeído .....	68
3.5.1. Caracterização e análise de pureza.....	68
3.5.2. Calorimetria diferencial de varrimento (DSC).....	69
3.5.3. Pressões de vapor.....	70
Referências.....	73
<b>4. Discussão de resultados e conclusão.....</b>	<b>75</b>
4.1. Introdução .....	77
4.2. Estimativa de propriedades termodinâmicas de sublimação.....	77
4.2.1. Derivados da benzamida.....	77
4.2.2. Derivados do fenol.....	80
4.2.3. Derivados do anisol e derivado da anilina.....	81
4.2.4. Derivados do bezaldeído.....	83
4.3. Contribuição entálpica e entrópica para a volatilidade .....	85
4.3.1. Derivados da benzamida.....	85
4.3.2. Derivados do fenol.....	86
4.3.3. Derivados do anisol e derivado da anilina.....	87
4.3.4. Derivados do benzaldeído.....	88
Conclusão .....	90
Referências.....	91

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1.1	Técnicas experimentais utilizadas na determinação de propriedades termodinâmicas de cada um dos compostos estudados neste trabalho ..	9
Tabela 2.1	Caraterísticas dos orifícios das células de efusão .....	29
Tabela 3.1	Valores de $C_{p,m}^{\circ}$ (g, 298.15 K) determinados por métodos computacionais .....	46
Tabela 3.2	Caracterização, purificação e análise de pureza das nitrobenzamidias ..	47
Tabela 3.3	Temperatura, entalpia e entropia molares de fusão das nitrobenzamidias .....	48
Tabela 3.4	Pressões de vapor de sublimação das nitrobenzamidias, determinadas por efusão de Knudsen .....	49
Tabela 3.5	Propriedades termodinâmicas determinadas por ajuste da equação de Clarke-Glew aos resultados de pressão de vapor das nitrobenzamidias na fase cristalina .....	50
Tabela 3.6	Caracterização, purificação e análise de pureza dos fenóis .....	53
Tabela 3.7	Temperatura, entalpia e entropia molares de fusão dos compostos o-cimeno-5-ol e timol .....	54
Tabela 3.8	Pressões de vapor dos fenóis determinadas pelos métodos de efusão e estático.....	55
Tabela 3.9	Propriedades termodinâmicas determinadas por ajuste da equação de Clarke-Glew aos resultados de pressão de vapor dos fenóis, nas fases cristalina e/ou líquida.....	57
Tabela 3.10	Caracterização, purificação e análise de pureza dos derivados do anisol e da anilina.....	61
Tabela 3.11	Temperatura, entalpia e entropia molares de fusão dos derivados do anisol e anilina.....	62

Tabela 3.12	Pressões de vapor dos compostos derivados do anisol e anilina, determinadas pelo método estático .....	63
Tabela 3.13	Propriedades termodinâmicas determinadas por ajuste da equação de Clarke-Glew aos resultados de pressão de vapor dos compostos derivados do anisol e anilina, nas fases cristalina e líquida. ....	65
Tabela 3.14	Caracterização, purificação e análise de pureza dos benzaldeídos .....	68
Tabela 3.15	Temperatura, entalpia e entropia molares de fusão dos benzaldeídos. ..	69
Tabela 3.16	Pressões de vapor de sublimação dos compostos benzaldeídos, determinadas por efusão de Knudsen .....	70
Tabela 3.17	Propriedades termodinâmicas determinadas por ajuste da equação de Clarke-Glew aos resultados de pressão de vapor dos benzaldeídos, na fase cristalina .....	71
Tabela 4.1	Valores experimentais e estimados de energia de Gibbs e entalpia molares de sublimação padrão, a $T=298.15$ K, das três nitrobenzamididas .....	78
Tabela 4.2	Valores experimentais e estimados de energia de Gibbs e entalpia molares de sublimação padrão, a $T=298.15$ K, do <i>o</i> -cimeno-5-ol e do timol .....	81
Tabela 4.3	Valores experimentais e estimados de energia de Gibbs e entalpia molares de sublimação padrão, a $T=298.15$ K, dos derivados do anisol e da anilina .....	82
Tabela 4.4	Valores experimentais e estimados de energia de Gibbs e entalpia molares de vaporização padrão, a $T=298.15$ K, dos derivados do anisol e da anilina .....	83
Tabela 4.5	Valores experimentais e estimados de energia de Gibbs e entalpia molares de vaporização padrão, a $T=298.15$ K, dos derivados do benzaldeído .	84
Tabela 4.6	Propriedades termodinâmicas de sublimação padrão, a $T = 298.15$ K, dos isómeros da nitrobenzamida.....	85
Tabela 4.7	Propriedades termodinâmicas de sublimação padrão, a $T = 298.15$ K, dos isómeros derivados do fenol.....	87

Tabela 4.8	Propriedades termodinâmicas de sublimação padrão, a $T = 298.15$ K, derivados do anisol e anilina .....	88
Tabela 4.9	Propriedades termodinâmicas de sublimação padrão, a $T = 298.15$ K, dos derivados do benzaldeído .....	89

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1	Compostos derivados da benzamida estudados no presente trabalho.....	6
Figura 1.2	Compostos derivados do fenol estudados no presente trabalho.....	6
Figura 1.3	Benzenos halogenados estudados no presente trabalho.....	7
Figura 1.4	Benzaldeídos estudados no presente trabalho.....	8
Figura 2.1	Esquema de uma célula de efusão.....	28
Figura 2.2	Esquema geral da instalação da efusão de Knudsen.....	29
Figura 2.3	Manómetro de capacitância.....	32
Figura 2.4	Esquema do interior de um manómetro de capacitância.....	32
Figura 2.5	Esquema da instalação do método estático.....	33
Figura 2.6	Representação esquemática da tubagem metálica.....	34
Figura 2.7	Representação esquemática do sistema de vácuo.....	36
Figura 2.8	Representação esquemática da tubagem metálica termostalizada.....	37
Figura 3.1	Representação gráfica de $\ln p$ vs $1/T$ , para os resultados obtidos por efusão para a <i>o</i> -nitrobenzamida.....	51
Figura 3.2	Representação gráfica de $\ln p$ vs $1/T$ , para os resultados obtidos por efusão para a <i>m</i> -nitrobenzamida.....	51
Figura 3.3	Representação gráfica de $\ln p$ vs $1/T$ , para os resultados obtidos por efusão para a <i>p</i> -nitrobenzamida.....	52
Figura 3.4	Diagrama de fases para o 4-isopropil-3-metilfenol.....	59
Figura 3.5	Diagrama de fases $\ln p$ vs $1/T$ para o 2-isopropil-5-metilfenol.....	59
Figura 3.6	Representação gráfica de $\ln p$ vs $1/T$ para o 5-isopropil-2-metilfenol.....	60
Figura 3.7	Diagrama de fases $\ln p$ vs $1/T$ para o 2,4,6-tricloroanisol.....	66
Figura 3.8	Diagrama de fases $\ln p$ vs $1/T$ para o 2,4,6-tribromoanisol.....	66
Figura 3.9	Diagrama de fases $\ln p$ vs $1/T$ para o 2,4,6-tricloroanilina.....	67

Figura 3.10	Representação gráfica de $\ln p$ vs $1/T$ , para os resultados obtidos por efusão para o 4-(dimetilamino)benzaldeído .....	71
Figura 3.11	Representação gráfica de $\ln p$ vs $1/T$ , para os resultados obtidos por efusão para o 3,4,5-trimethoxybenzaldeído .....	72
Figura 4.1	Representação da estrutura cristalina da <i>o</i> -nitrobenzamida, a $T = 298$ K .....	79
Figura 4.2	Representação da estrutura cristalina da <i>p</i> -nitrobenzamida, a $T = 298$ K .....	79
Figura 4.3	Representação da estrutura cristalina do timol, a $T = 298$ K.....	79
Figura 4.4	Valores de $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}}H_{\text{m}}^{\text{o}}$ , $T\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}}S_{\text{m}}^{\text{o}}$ e $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}}G_{\text{m}}^{\text{o}}$ , a $T=298.15$ K, dos três isómeros da nitrobenzamida estudados.....	86
Figura 4.5	Valores de $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}}H_{\text{m}}^{\text{o}}$ , $T\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}}S_{\text{m}}^{\text{o}}$ e $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}}G_{\text{m}}^{\text{o}}$ , a $T=298.15$ K, dos dois isómeros derivados do fenol cristalinos estudados.....	87
Figura 4.6	Valores de $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}}H_{\text{m}}^{\text{o}}$ , $T\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}}S_{\text{m}}^{\text{o}}$ e $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}}G_{\text{m}}^{\text{o}}$ , a $T=298.15$ K, dos dois derivados do anisol e do derivado da anilina estudados .....	88
Figura 4.7	Valores de $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}}H_{\text{m}}^{\text{o}}$ , $T\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}}S_{\text{m}}^{\text{o}}$ e $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}}G_{\text{m}}^{\text{o}}$ , a $T=298.15$ K, dos dois derivados do benzaldeído estudados.....	90

# **1. Introdução**



# 1. Introdução

## 1.1. Âmbito do trabalho

O estudo da volatilidade e transições de fase de compostos químicos contribuiu para a avaliação do destino ambiental de substâncias poluentes, desempenhando também um papel fundamental em importantes aplicações que interessam a outras áreas da ciência, indústria e tecnologia. O conhecimento das condições de transporte, distribuição e destino dos compostos químicos é uma componente importante nas ciências ambientais, já que a mobilidade das substâncias químicas no solo, ar e água depende das suas propriedades físico-químicas das quais a pressão de vapor e a solubilidade integram as mais relevantes.

A entalpia de sublimação, determinada a partir da variação da pressão de vapor com a temperatura, é uma medida da intensidade das interações intermoleculares na fase cristalina. A partir dos valores entálpicos e de energias de Gibbs é possível também determinar entropias de sublimação, permitindo uma melhor racionalização dos parâmetros que afetam a volatilidade dos cristais.

O desenvolvimento de métodos de estimativa de pressões de vapor e entalpias de sublimação assume um papel importante, para casos de estudo em que a determinação experimental não seja possível, ou para clarificar resultados discrepantes entre valores publicados na literatura. Esta discrepância é geralmente mais notória nos compostos orgânicos pouco voláteis, pois do ponto de vista experimental a determinação de pressões de vapor muito pequenas é tecnicamente mais complicada.

Este estudo pretende contribuir para a ampliação da base de resultados experimentais que permitiu o desenvolvimento de um método de estimativa de energias de Gibbs de sublimação padrão e, portanto, de pressões de vapor, e de entalpias de sublimação de compostos derivados do benzeno [1]. Este método de previsão permite estimar o valor daquelas propriedades, a 298.15 K, com base no conhecimento de temperaturas de fusão e na contribuição de cada um dos 30 diferentes substituintes testados, ligados ao anel benzénico. A base de dados que suporta este método de estimativa (contendo inicialmente cerca de 240 benzenos substituídos) foi, entretanto, ampliada com a adição de novos resultados experimentais, permitindo a estimativa da contribuição de dois grupos omissos na base inicial: acetilo,  $-\text{COCH}_3$  [2,3] e acetoxilo,  $-\text{OCOCH}_3$  [3]. Para a estimativa das

propriedades termodinâmicas de sublimação referidas foram propostas as equações 1.1 e 1.2 [1]:

$$\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} G_{\text{m}}^{\text{o}} (298.15 \text{ K}) / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -(11.5 \pm 0.7) + (0.056 \pm 0.003) (T_{\text{fus}} / \text{K}) + \sum n_i \cdot g_i + \sum n_x \cdot x_{(\text{R}_j/\text{R}_k)}^{\text{G}} + \sum n_y \cdot y_{(\text{R}_j/\text{R}_k)}^{\text{G}} \quad (1.1)$$

$$\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^{\text{o}} (298.15 \text{ K}) / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = (40.0 \pm 1.5) + (0.031 \pm 0.005) (T_{\text{fus}} / \text{K}) + \sum n_i \cdot h_i + \sum n_x \cdot x_{(\text{R}_j/\text{R}_k)}^{\text{H}} + \sum n_y \cdot y_{(\text{R}_j/\text{R}_k)}^{\text{H}} \quad (1.2)$$

Nestas equações,  $g_i$  e  $h_i$  representam, respetivamente, as contribuições de cada substituinte  $i$ , para  $[\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} G_{\text{m}}^{\text{o}} (298.15 \text{ K}) - 0.056(T_{\text{fus}}/\text{K})]$  e para  $[\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^{\text{o}} (298.15 \text{ K}) - 0.031(T_{\text{fus}}/\text{K})]$ , e  $n_i$  refere-se ao número de cada substituinte.  $x_{(\text{R}_j/\text{R}_k)}^{\text{G}}$  e  $x_{(\text{R}_j/\text{R}_k)}^{\text{H}}$  simbolizam as contribuições para o valor daquelas propriedades de eventuais interações entre os substituintes  $\text{R}_j$  e  $\text{R}_k$  em posição *orto* (vizinhos) e  $n_x$  diz respeito ao número dessas interações.  $y_{(\text{R}_j/\text{R}_k)}^{\text{G}}$ ,  $y_{(\text{R}_j/\text{R}_k)}^{\text{H}}$  e  $n_y$  têm o mesmo significado para os substituintes em posição *para*. Monte e Almeida referem a ausência de interações significativas entre os substituintes em posição *meta* [1].

Os autores dividiram as interações significativas entre substituintes vizinhos em quatro classes de intensidades distintas: *orto-1*,  $x_{(\text{R}_j/\text{R}_k)}^{\text{G}} = -9.8 \pm 0.4 \text{ kJmol}^{-1}$  e  $x_{(\text{R}_j/\text{R}_k)}^{\text{H}} = -16.9 \pm 0.9 \text{ kJmol}^{-1}$ ; *orto-2*,  $x_{(\text{R}_j/\text{R}_k)}^{\text{G}} = -4.8 \pm 0.3 \text{ kJmol}^{-1}$  e  $x_{(\text{R}_j/\text{R}_k)}^{\text{H}} = -8.5 \pm 0.7 \text{ kJmol}^{-1}$ ; *orto-3*,  $x_{(\text{R}_j/\text{R}_k)}^{\text{G}} = -3.3 \pm 0.3 \text{ kJmol}^{-1}$  e  $x_{(\text{R}_j/\text{R}_k)}^{\text{H}} = -5.6 \pm 0.7 \text{ kJmol}^{-1}$ ; e *orto-4*,  $x_{(\text{R}_j/\text{R}_k)}^{\text{G}} = -1.7 \pm 0.2 \text{ kJmol}^{-1}$  e  $x_{(\text{R}_j/\text{R}_k)}^{\text{H}} = -2.6 \pm 0.4 \text{ kJmol}^{-1}$  [1]. Os efeitos *orto* (sempre negativos) surgem de atrações intramoleculares ou de inibição estereoquímica, diminuindo o potencial de interação de grupos substituintes vizinhos com outras moléculas.

Monte e Almeida [1] consideraram, ainda, ser necessário contabilizar a influência de efeitos de alguns substituintes quando colocados em posição *para*. Foi definido apenas uma classe de interações com as seguintes intensidades:  $y_{(\text{R}_j/\text{R}_k)}^{\text{G}} = 3.88 \pm 0.34 \text{ kJmol}^{-1}$  e  $y_{(\text{R}_j/\text{R}_k)}^{\text{H}} = 5.95 \pm 0.71 \text{ kJmol}^{-1}$ . O sinal positivo indicia que este efeito é uma consequência de forças intermoleculares mais fortes do que as previstas a partir da estimativa tendo em conta, apenas, a contribuição dos substituintes.

Sendo assim, este é um trabalho que pretende contribuir para a ampliação e diversidade daqueles substituintes e também quantificar o efeito que possíveis

interações entre esses substituintes, nas posições *orto* e *para* do benzeno, possam ter nos valores das propriedades termodinâmicas acima referidas.

## 1.2. Objetivo do trabalho

O desenvolvimento do estudo inserido neste trabalho teve como metas:

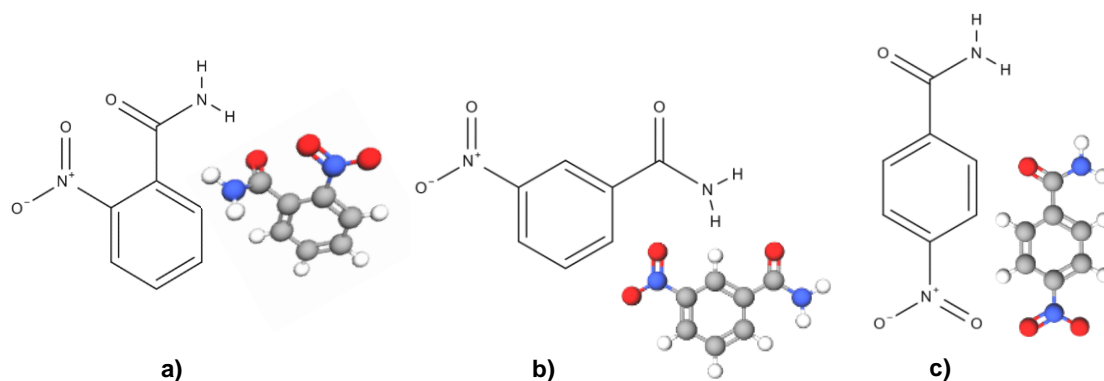
- Determinar propriedades termodinâmicas de transição em fase condensada;
- Determinar pressões de vapor a diferentes temperaturas e consequente determinação de propriedades termodinâmicas de sublimação e também de vaporização (para alguns dos compostos);
- Ampliar a base de dados experimentais que suporta as correlações que permitem a estimativa de propriedades termodinâmicas de sublimação e vaporização de benzenos substituídos.

## 1.3. Compostos estudados

Existe uma grande diversidade de substituintes que podem estar ligados ao anel benzénico, em diferentes posições. A seleção dos compostos para este trabalho (nitrobenzamidas, fenóis, benzenos halogenados e benzaldeídos) teve como objetivo a análise da contribuição dos diferentes substituintes no anel benzénico para propriedades termodinâmicas relacionadas com a transição entre as fases condensadas e a fase gasosa.

### 1.3.1. Derivados da benzamida

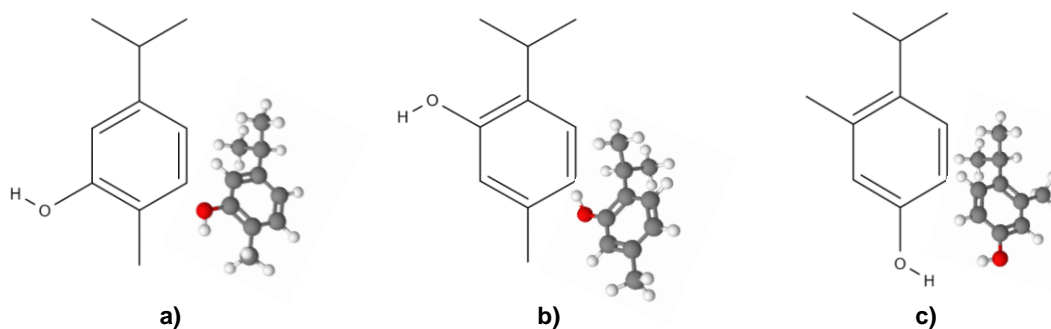
Vários investigadores têm vindo a estudar a atividade biológica desempenhada pela benzamida e por vários dos seus derivados, nomeadamente no campo medicinal e terapêutico. Muitos destes compostos possuem a capacidade de inibir o crescimento tumoral [4,5], exibindo, também, uma importante ação antiviral [6]. As nitrobenzamidas, em particular, apresentam atividade antibacteriana e antifúngica [7] e possuem um papel preponderante nos ramos clínicos da endocrinologia, como inibidores da secreção de insulina e da síntese de ácidos gordos [8,9], e da cardiologia, como agentes antiarrítmicos [8]. São igualmente importantes na clivagem fotoquímica do DNA e no tratamento de distúrbios neurodegenerativos [10].



**Figura 1.1.** Compostos derivados da benzamida estudados no presente trabalho: a) 2-nitrobenzamida; b) 3-nitrobenzamida e c) 4-nitrobenzamida.

### 1.3.2. Derivados do fenol

O fenol e alguns dos seus derivados são vulgarmente utilizados como aditivos antioxidantes para produtos alimentares [11], precursores na síntese de fármacos, intermediários no fabrico de resinas e papel [12], e ainda aplicados em perfumes e cosméticos. No entanto, a utilização prolongada de alguns destes compostos nos diversos processos industriais conduz à contaminação do meio ambiente, acumulando-se no solo e nos meios aquáticos, constituindo uma séria ameaça ambiental [13]. Os derivados fenólicos estudados no presente trabalho são isómeros do isopropil metilfenol, 4-isopropil-3-metilfenol (*o*-cimeno-5-ol), 2-isopropil-5-metilfenol (timol) e 5-isopropil-2-metilfenol (carvacrol). São fenóis monoterpénicos que têm vindo a ser utilizados como fragâncias e conservantes cosméticos [14]. Os dois últimos isómeros são frequentemente utilizados nas indústrias farmacêutica, química e alimentar e, alguns estudos reportam, ainda, a atividade farmacológica e biológica destes compostos, nomeadamente como antioxidantes, anti-inflamatórios, anti-microbianos e fungicidas [15].



**Figura 1.2.** Compostos derivados do fenol estudados no presente trabalho: a) carvacrol; b) timol e c) *o*-cimeno-5-ol.

### 1.3.3. Derivados halogenados do benzeno

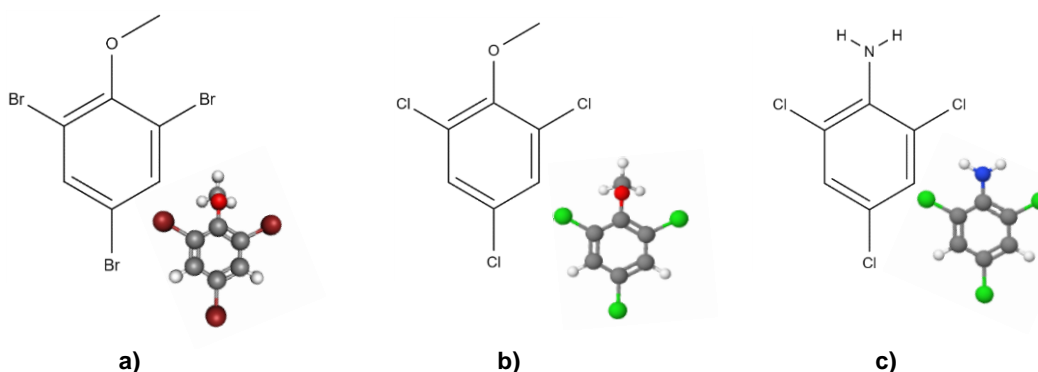
Os benzenos halogenados são substâncias que apresentam diferentes espectros de toxicidade. Estudos demonstram que os benzenos clorados não possuem as mesmas propriedades toxicológicas associadas ao benzeno [16], no entanto, alguns destes compostos apresentam propriedades potencialmente carcinogênicas que em muito dependem do arranjo conformacional do substituinte cloro [17]. A utilização diária de produtos de desinfecção e limpeza como inseticidas, pesticidas e desodorizantes onde é comum encontrar estes halobenzenos agrava os efeitos da toxicidade destas substâncias [16].

#### 1.3.3.1 Derivados do anisol

Os anisóis halogenados estudados no presente trabalho, 2,4,6-tricloroanisol (TCA) e 2,4,6-tribromoanisol (TBA), são uma das principais causas de contaminação da rolha de cortiça que afeta seriamente a qualidade do vinho engarrafado. O TCA pode originar-se a partir do 2,4,6-triclorofenol (TCP) produzido a partir do fenol, que ocorre naturalmente, e do cloro presente nos produtos de higiene e limpeza [18, 19]. O TBA pode ser formado a partir do seu precursor direto, 2,4,6-tribromofenol (TBP), e surge, geralmente, de fontes relacionadas com o ambiente vinícola. [20]. Alguns investigadores têm vindo a quantificar e qualificar a presença destes derivados do anisol no vinho de modo a prevenir ou eliminar a sua existência [21,22].

#### 1.3.3.2. 2,4,6-Tricloroanilina

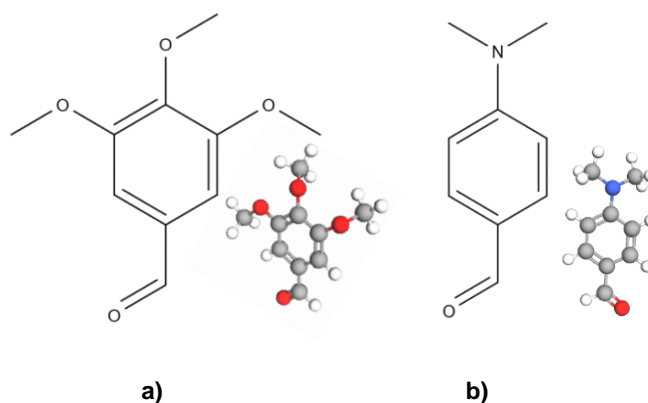
À semelhança da anilina, a 2,4,6-tricloroanilina é usualmente utilizada como intermediário químico na produção de vários derivados do benzeno e de outros compostos orgânicos [23].



**Figura 1.3.** Benzenos halogenados estudados no presente trabalho: a) 2,4,6-tricloroanisol (TCA); b) 2,4,6-tribromoanisol (TBA) e c) 2,4,6-tricloroanilina.

### 1.3.4. Derivados do benzaldeído

O benzaldeído e muitos dos seus derivados apresentam uma diversidade de aplicações comerciais, nomeadamente na área alimentar como aromatizantes e intensificadores de sabor [24]. São frequentemente utilizados como precursores em diversas indústrias químicas, como a farmacêutica, agroquímica, fragâncias e tintas [25]. Muitos compostos derivados do benzaldeído desempenham um papel fundamental na área da saúde e desinfecção, uma vez que funcionam como antifúngicos [26], inseticidas [27], antibacterianos [28], sendo também utilizados no despiste da presença de drogas [29].



**Figura 1.4.** Derivados do benzaldeído estudados no presente trabalho: a) 3,4,5-Trimetoxibenzaldeído e b) 4-(dimetilamino)benzalaldeído.

Os 11 compostos estudados neste trabalho encontram-se listados na tabela 1.1. com as respetivas técnicas de estudo utilizadas

**Tabela 1.1.** Técnicas experimentais utilizadas na determinação de propriedades termodinâmicas de cada um dos compostos estudados neste trabalho

Composto	DSC	PVEK	PVCMD	PVLMD
<b>Derivados da benzamida</b>				
2-Nitrobenzamida	●	●	○	○
3-Nitrobenzamida	●	●	○	○
4-Nitrobenzamida	●	●	○	○
<b>Derivados do anisol</b>				
2,4,6-Tricloroanisol (TCA)	●	○	●	●
2,4,6-Tribromoanisol (TBA)	●	○	●	●
<b>Derivado da anilina</b>				
2,4,6-Tricloroanilina	●	○	●	●
<b>Derivados do benzaldeído</b>				
4-(Dimetilamino)benzaldeído	●	●	○	○
3,4,5-Trimetoxibenzaldeído	●	●	○	○
<b>Derivados do fenol</b>				
Timol	●	○	●	●
Biosol	●	●	●	●
Carvacrol	●	○	○	●

DSC, entalpias e temperaturas de transição em fase condensada, determinadas por calorimetria diferencial de varrimento; PVEK, pressões de vapor da fase cristalina, determinadas pelo método de efusão de Knudsen; PVCMD, pressões de vapor da fase cristalina, determinadas pelo método estático (manómetro de diafragma); PVLMD, pressões de vapor da fase líquida, determinadas pelo método estático (manómetro de diafragma). ●, determinações realizadas; ○, determinações não realizadas.

## Referências

- [1] Monte M. J. S., Almeida A. R. R. P., *Struct. Chem.*, **24**, 2001-2016 (2013)
- [2] Almeida A. R. R. P., Monte M. J. S., *J. Chem. Thermodyn.* **92**, 118-125 (2016).
- [3] Almeida A. R. R. P., Monte M. J. S., *J. Chem. Thermodyn.*, **107**, 42-50 (2017).
- [4] Kun E., Mendeleyev J., Hakam A., Kirsten E., *Mol. Med. Rep.*, **2**, 739-742 (2009)
- [5] Bauer P. I., Mendeleyeva J., Kirsten E., Comstock J. A., Hakam A., Buki K. G., Kun E., *Biochem. Pharmacol.*, **63**, 455-462 (2002)
- [6] Sudo K., Matsumoto Y., Matsushima M., Konno K., Shimotohno K., Shigeta S., Yokota T., *Antivir. Chem. Chemoth.* **8**, 541-544 (1997)
- [7] Jagessar R. C., Rampersaud D., *N. Y. Sci. J.*, **1**, 22-26 (2008)
- [8] Nielsen F. E., Jacobsen P., Worsaae A., *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, **14**, 5727-5730 (2004)
- [9] Ossovskaya V., Sherman B., US 20120004260 A1 (2012)
- [10] Ximello A., Flores H., Rojas A., Camarillo E. A., Amador M. P., *J. Chem. Thermodynamics*, **79**, 33-40 (2014)].
- [11] Rodríguez H., Curiel J. A., Landete J. M., las Rivas B., de Felipe F. L., Gómez-Cordovés C., José Mancheño M., Muñoz R., *Int. J. Food Microbiol.*, **132**, 79-90 (2009)
- [12] González M. D., Vidal T., Tzanov T., *Electroanal.*, **21**, 2249-2257 (2009)
- [13] Michalowicz J., Duda W., *Polish J. of Environ. Stud.*, **16**, 347-362 (2007)
- [14] Escobar A., *Int. J. Toxicol.*, **25**, 29-127 (2006)
- [15] Oliveira C. E. L., Cremasco M. A., *Thermochim. Acta*, **577**, 1-4 (2014)
- [16] Leber A. P., Bus J. S., *Patty's Industrial Hygiene and Toxicology*, **1-6**, 323 (2012)
- [17] National Toxicology Program, 6th Annual Report on Carcinogens, U.S. Public Health Service (1991)

- [18] Simpson R. F., Sefton M. A., *Aust. J. Grape Wine Res.*, **13**, 106–116 (2007).
- [19] Teixeira C. S. S., Ferreira A. C. S., Cerqueira N. M. F. S. A., *ACS Chem. Neurosci.*, **7**, 870–885 (2016).
- [20] Chatonnet P.; Bonnet S., Boutou S., Labadie M. D., *J. Agric. Food. Chem.*, **52**, 1255-1262 (2004).
- [21] Teixeira M. I. V., Romao M. V. S., Bronze M. R., Vilas Boas L., *Ciência Téc Vitiv.*, **21**, 53-65 (2006).
- [22] Riu M., Mestres M., Busto O., Guasch J., *J. Chromatogr. A*, **977**, 1-8 (2002).
- [23] Orloff H. D., Napolitano J. P., *Preparation of 2,4,6 trichloroaniline*, US2675409 A (1954)
- [24] Hagedorn M. L., *J. Agric. Food Chem.*, **40**, 634-637 (1992).
- [25] Almeida A. R. R. P., Monte M. J. S., *J. Chem. Eng. Data*, **62**, 2982–2992 (2017).
- [26] Kim H. J., Chan K. L., Mahoney N., Campbell B. C., *Ann. Clin. Microbiol. Antimicrob.*, **10** (2011)
- [27] Wang Q., Ke L., Xue C., Luo W., Chen Q., *Tsinghua Sci. Technol.*, **12**, 400-404 (2007)
- [28] Ullah I., Khan A., L., Khan A. R., Wagas M., Hussain J., Lee I. J., Shin J. H., *J. Microbiol.*, **53**, 127-133 (2015)
- [29] Adegoke A. O., *Int. J. Pharm. Sci. Ver. Res.*, **11**, 17-29 (2011)



## **2. Métodos Experimentais**



## 2. Métodos Experimentais

### 2.1. Purificação e avaliação do grau de pureza

Os 11 compostos orgânicos estudados foram adquiridos comercialmente com um grau de pureza inicial compreendido entre 98 % e 100 %. As tabelas 3.1, 3.5, 3.9 e 3.12 (capítulo 3) apresentam informação detalhada acerca da origem, processo de purificação e grau de pureza (original e final) de cada um dos compostos selecionados para este estudo.

Os compostos sólidos à temperatura ambiente foram previamente purificados por sublimação a pressão reduzida (cerca de 1 Pa), quando apresentavam um grau de pureza considerado insuficiente para as determinações experimentais rigorosas em vista. O composto líquido à mesma temperatura foi estudado sem purificação prévia, uma vez que foi adquirido com pureza adequada.

O grau de pureza de todos os compostos certificado pelo fornecedor foi confirmado e o grau de pureza das amostras purificadas foi avaliado por cromatografia em fase gasosa utilizando um cromatógrafo Agilent, modelo 4890D, equipado com uma coluna semi-capilar HP-5 (de 15 m de comprimento e 0.53 mm de diâmetro) e com um detetor de ionização de chama (FID, *flame ionization detector*). Utilizou-se azoto como gás arrastador e a dimetilformamida (DMF) como solvente utilizado para solubilizar os vários compostos antes da sua introdução no injetor do cromatógrafo.

### 2.2. Análise térmica e estudo de transições em fase condensada

#### 2.2.1. Calorimetria Diferencial de Varrimento

A calorimetria diferencial de varrimento (DSC) foi a técnica utilizada no presente trabalho para determinar entalpias e temperaturas de fusão e detetar possíveis transições em fase cristalina dos 11 compostos em estudo.

Este método de análise térmica é frequentemente utilizado no estudo da variação de propriedades físicas de uma determinada substância, relacionadas com processos que ocorram com absorção ou libertação de calor, em função da temperatura. Esta técnica calorimétrica pressupõe a utilização de dois cadinhos - um

contendo a amostra e um outro vazio (utilizado como referência) [1]. Os cadinhos são colocados em cada uma das duas câmaras existentes no interior da célula calorimétrica, onde se encontram os termopares (para medição do fluxo térmico entre estas) e as resistências de aquecimento. O sinal emitido pelo calorímetro depende da diferença entre a resposta dos dois sensores relativamente à variação de temperatura imposta [1,2].

Uma curva de DSC, designada por termograma, representa a variação do sinal de linha de base que pode ser definida como o sinal de fluxo de calor em função do tempo ou da temperatura. Desvios positivos ou negativos na linha de base devem-se às transformações exo ou endotérmicas que a amostra vai sofrendo ao longo da execução de um programa de aquecimento e/ou arrefecimento. No calorímetro utilizado neste trabalho, as transformações exotérmicas (como por exemplo a cristalização) detetadas no termograma correspondem a desvios positivos enquanto os processos endotérmicos (como a fusão) correspondem a desvios negativos.

### 2.2.1.1. Condições experimentais

A análise térmica dos compostos estudados foi realizada num calorímetro NETZSCH (modelo DSC 200 F3 Maia) de fluxo de calor, cujo modo de funcionamento detalhado se encontra no manual que acompanha este aparelho [1].

A escolha dos cadinhos a utilizar nas experiências de DSC depende das características da amostra em questão e das propriedades que se pretende determinar. Para o estudo dos 11 benzenos substituídos utilizaram-se cadinhos de alumínio (50  $\mu\text{L}$ ) hermeticamente selados.

Uma vez que o sinal obtido pelo calorímetro depende não só dos processos térmicos, mas também de fatores intrínsecos ao próprio calorímetro (como por exemplo falhas na deteção completa do fluxo térmico e/ou atraso na resposta) é necessário calibrá-lo. Esta calibração deve ser efetuada nas mesmas condições experimentais (de temperatura e potência) em que se realizam os ensaios com as amostras a analisar. Durante a execução experimental deste trabalho o calorímetro utilizado foi calibrado por outros investigadores, à velocidade de varrimento térmico de  $3.3 \times 10^{-2} \text{ K.s}^{-1}$ . As escalas de temperatura e potência foram calibradas através da medição da temperaturas e entalpias de fusão de seis substâncias recomendadas [3,4,5]: índio (Aldrich, 99.999 %),  $T_{\text{fus}} = 429.75 \text{ K}$ ,  $\Delta_{\text{cr}}^{\text{l}} H_{\text{m}} = 3.287 \pm 0.005 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ;

ácido benzóico (NIST, 39j),  $T_{\text{fus}} = 395.50 \text{ K}$ ,  $\Delta_{\text{cr}}^1 H_{\text{m}} = 17.98 \pm 0.04 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ; naftaleno (Aldrich, 99.9 %),  $T_{\text{fus}} = 353.38 \text{ K}$ ,  $\Delta_{\text{cr}}^1 H_{\text{m}} = 18.92 \pm 0.08 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ; estanho (Aldrich, 99 %),  $T_{\text{fus}} = 505.08 \text{ K}$ ,  $\Delta_{\text{cr}}^1 H_{\text{m}} = 7.168 \pm 0.018 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ; *o*-terfenilo (Aldrich, 99.99 %),  $T_{\text{fus}} = 329.40 \text{ K}$ ,  $\Delta_{\text{cr}}^1 H_{\text{m}} = 17.19 \pm 0.01 \text{ kJ.mol}^{-1}$  e perileno (Aldrich, 99.99 %),  $T_{\text{fus}} = 550.90 \text{ K}$ ,  $\Delta_{\text{cr}}^1 H_{\text{m}} = 31.87 \pm 0.08 \text{ kJ.mol}^{-1}$ .

Em cada ensaio de DSC utilizou-se uma amostra fresca e os varrimentos térmicos entre a temperatura inicial,  $T = 253 \text{ K}$  (utilizando como fonte fria azoto líquido), e a temperatura final (aproximadamente 15 a 20 K superior à temperatura de fusão), foram realizados à mesma velocidade de varrimento utilizada na calibração, sob fluxo constante de azoto. Para confirmar a ausência de decomposição realizou-se um segundo varrimento térmico com a mesma amostra depois de arrefecida para todos os compostos. Para cada amostra foram realizadas, pelo menos, quatro ensaios independentes.

## 2.3. Determinação de pressões de vapor

### 2.3.1. Introdução

A pressão de vapor de uma substância pura em equilíbrio termodinâmico com a sua fase cristalina ou líquida, a uma determinada temperatura, depende apenas desta temperatura e da natureza daquela substância. Esta propriedade representa uma medida da volatilidade de um determinado composto, ou seja, da sua tendência para passar para a fase gasosa. O conhecimento da pressão de vapor de compostos sólidos ou líquidos e a sua dependência com a temperatura é essencial em várias áreas científicas e industriais. Uma das principais aplicações do conhecimento da relação  $(p, T)$  é na determinação de entalpias e entropias de sublimação e vaporização que são propriedades fundamentais para a determinação de outros parâmetros termodinâmicos, como por exemplo a entalpia de formação no estado gasoso e energias de Gibbs de formação, em fase gasosa e em fase condensada.

A seleção de uma equação para relacionar os resultados  $(p, T)$  depende da amplitude das pressões medidas e do eventual significado físico das parcelas que a integram. As equações de Clausius-Clapeyron e de Clarke-Glew são duas equações de pressão de vapor que têm sido utilizadas para relacionar os valores de pressão e

temperatura e que permitem a determinação indireta de propriedades termodinâmicas de transição, entre as fases cristalina ou líquida e a fase gasosa [6-9].

## 2.3.2. Equações de pressão de vapor

### 2.3.2.1. Equação de Clausius-Clapeyron

Um sistema constituído por uma substância pura, a temperatura e pressão constantes, diz-se em equilíbrio quando uma das fases condensadas (cristalina ou líquida) se encontra em equilíbrio com a sua fase gasosa. Nestas condições, o potencial químico,  $\mu$ , de cada uma das fases é igual, e uma variação infinitesimal de  $\mu$  numa das fases será compensada por igual variação do potencial químico da outra fase para que o equilíbrio seja restabelecido.

$$d\mu(\text{cr, l}) = d\mu(\text{g}) \quad (2.1)$$

A variação do potencial químico em cada uma das fases é descrita como,

$$d\mu = -S_m dT + V_m dp \quad (2.2)$$

pelo que, tendo em conta a expressão 2.1,

$$-S_m(\text{cr, l})dt + V_m(\text{cr, l})dp = -S_m(\text{g})dt + V_m(\text{g})dp \quad (2.3)$$

onde  $S_m(\text{cr, l})$  e  $S_m(\text{g})$ , representam, respetivamente, a entropia molar das fases condensadas, e da fase gasosa, e  $V_m(\text{cr, l})$  e  $V_m(\text{g})$  representam os respetivos volumes molares.

Esta expressão dá origem à equação de Clapeyron (2.4),

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{\text{cr, l}}^g S_m}{\Delta_{\text{cr, l}}^g V_m} \quad (2.4)$$

onde  $\Delta_{\text{cr, l}}^g S_m$  e  $\Delta_{\text{cr, l}}^g V_m$  representam, respetivamente, as variações molares de entropia e volume de sublimação ou vaporização. Em condições de equilíbrio, a

variação molar da entropia, de sublimação ou vaporização, relaciona-se com a respetiva variação de entalpia molar através da expressão 2.5, pelo que a equação 2.4 pode ser transformada na equação 2.6.

$$\Delta_{cr,l}^g S_m = \frac{\Delta_{cr,l}^g H_m}{T} \quad (2.5)$$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{cr,l}^g H_m}{T \cdot \Delta_{cr,l}^g V_m} \quad (2.6)$$

As expressões 2.7 e 2.8 representam aproximações razoáveis quando são medidos valores de pressão de vapor não muito elevados (inferior a  $10^5$  Pa). Considerando estas aproximações é possível transformar a equação 2.6 na equação 2.9, denominada *equação de Clausius-Clapeyron*, onde R é a constante universal dos gases.

$$\Delta_{cr,l}^g V_m = V_m(g) \quad (2.7)$$

$$V_m(g) = \frac{RT}{p} \quad (2.8)$$

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta_{cr,l}^g H_m}{RT^2} \quad (2.9)$$

De um modo geral, a equação 2.9 pode ser apresentada sob a forma da equação 2.10, que permite determinar entalpias de sublimação ou vaporização, através de uma representação gráfica do tipo  $\ln p = f(1/T)$ .

$$\frac{d \ln p}{d(1/T)} = - \frac{\Delta_{cr,l}^g H_m}{R} \quad (2.10)$$

Para um intervalo de temperaturas limitado, onde a aproximação  $d(\Delta_{cr,l}^g H_m)/dT \approx 0$  seja admissível, é possível obter a equação integrada de Clausius-Clapeyron (2.11), recorrendo à integração da equação 2.10. Nesta equação  $p^0$  é uma pressão de referência.

$$\ln \frac{p}{p^0} = a - \frac{b}{T} \quad (2.11)$$

A equação 2.12, representa a relação do declive  $b$  com a entalpia de sublimação ou vaporização à temperatura média  $\langle T \rangle$  do intervalo experimental. A equação 2.13 descreve a relação entre o parâmetro  $a$  e a entropia molar de sublimação ou vaporização, a pressão  $p^0 = p(\langle T \rangle)$  e à temperatura  $\langle T \rangle$ .

$$b = \Delta_{cr,l}^g H_m(\langle T \rangle) / R \quad (2.12)$$

$$a = \Delta_{cr,l}^g S_m^0[\langle T \rangle, p(\langle T \rangle)] / R. \quad (2.13)$$

Substituindo estes parâmetros na equação 2.11, obtém-se a equação 2.14.

$$R \cdot \ln \frac{p}{p^0} = \Delta_{cr,l}^g S_m^0[\langle T \rangle, p(\langle T \rangle)] - \frac{\Delta_{cr,l}^g H_m^0(\langle T \rangle)}{T} \quad (2.14)$$

Como  $\Delta_{cr,l}^g H_m^0$  varia efetivamente com a temperatura (equação 2.15), a equação de Clausius-Clapeyron, apenas possibilita o cálculo de  $\Delta_{cr,l}^g H_m(T)$  quando o valor do produto  $[\Delta_{cr,l}^g C_{p,m}^0 (T - \langle T \rangle)]$  puder ser desprezado, sempre que comparado com as incertezas das medições experimentais, o que acontece para pequenos intervalos de temperatura.

$$d(\Delta_{cr,l}^g H_m^0 / dT)_p = \Delta_{cr,l}^g C_{p,m}^0, \quad (2.15)$$

O ajuste da entalpia para uma gama de temperaturas afastadas da temperatura média  $\langle T \rangle$  pode ser efetuada utilizando a equação 2.16, onde se admite a independência de  $\Delta_{cr,l}^g C_{p,m}^0$  com a temperatura.

$$\Delta_{cr,l}^g H_m^0(T) = \Delta_{cr,l}^g H_m^0(\langle T \rangle) + \Delta_{cr,l}^g C_{p,m}^0 (T - \langle T \rangle) \quad (2.16)$$

### 2.3.2.2. Equação de Clarke-Glew

A equação de Clarke-Glew, 2.17 tem a vantagem do significado físico dos parâmetros ajustáveis que a integram.

$$R \ln \frac{p}{p^o} = - \frac{\Delta_{cr,l}^g G_m^o(\theta)}{\theta} + \Delta_{cr,l}^g H_m^o(\theta) \left( \frac{1}{\theta} - \frac{1}{T} \right) + \Delta_{cr,l}^g C_{p,m}^o(\theta) \left[ \left( \frac{\theta}{T} \right) - 1 + \ln \left( \frac{T}{\theta} \right) \right] + \frac{\theta}{2} \left( d\Delta_{cr,l}^g C_{p,m}^o / dT \right)_\theta \left[ \left( \frac{T}{\theta} \right) - \left( \frac{\theta}{T} \right) - 2 + \ln \left( \frac{T}{\theta} \right) \right] \quad (2.17)$$

De um modo geral, o valor de  $(d\Delta_{cr,l}^g C_{p,m}^o / dT)_\theta$  é relativamente pequeno, pelo que é comum assumir-se a independência entre  $\Delta_{cr,l}^g C_{p,m}^o(\theta)$  com a temperatura, permitindo anular o último termo da equação 2.17, dando origem à forma truncada da equação de Clarke-Glew, representada pela eq. 2.18. Esta equação permite determinar os valores de  $\Delta_{cr,l}^g H_m^o(\theta)$  e  $\Delta_{cr,l}^g G_m^o(\theta)$ , e possibilita, ainda, o cálculo (através de regressão não linear) de valores de  $\Delta_{cr,l}^g C_{p,m}^o(\theta)$  desde que exista um intervalo experimental de medições suficientemente amplo ( $\Delta T > 50$  K).

$$R \ln \frac{p}{p^o} = - \frac{\Delta_{cr,l}^g G_m^o(\theta)}{\theta} + \Delta_{cr,l}^g H_m^o(\theta) \left( \frac{1}{\theta} - \frac{1}{T} \right) + \Delta_{cr,l}^g C_{p,m}^o(\theta) \left[ \left( \frac{\theta}{T} \right) - 1 + \ln \left( \frac{T}{\theta} \right) \right] \quad (2.18)$$

Quando o intervalo experimental de temperaturas é inferior a 50 K ou a precisão dos resultados é insuficiente, é difícil determinar um valor fidedigno de  $\Delta_{cr,l}^g C_{p,m}^o(\theta)$ . Neste caso, insere-se na equação 2.18 o valor conhecido (ou estimado) de  $\Delta_{cr,l}^g C_{p,m}^o(\theta)$  e o ajuste por regressão considera apenas ajustáveis os parâmetros  $\Delta_{cr,l}^g H_m^o(\theta)$  e  $\Delta_{cr,l}^g G_m^o(\theta)$ .

Esta equação é equivalente à equação de Clausius-Clapeyron (2.9), quando  $\Delta_{cr,l}^g C_{p,m}^o(\theta) = 0$ , ou quando  $T$  é próximo de  $\theta$ .

Para  $T = \theta$ , a equação 2.17 é transformada na equação 2.19, que traduz a bem conhecida relação entre  $\Delta_{cr,l}^g G_m^o(\theta)$  e  $p(\theta)$

$$R \ln \frac{p}{p^o} = - \frac{\Delta_{cr,l}^g G_m^o(\theta)}{\theta} \quad (2.19)$$

### 2.3.3. Efusão de Knudsen por perda de massa

#### 2.3.3.1. Princípios gerais

O método de efusão de Knudsen, tem dado um grande contributo para a determinação de pressões de vapor de compostos orgânicos cristalinos numa gama de pressões de vapor entre 0.1 Pa e 1 Pa [10].

Numa experiência de efusão através do método de Knudsen, em condições ideais, admite-se que o vapor se encontra em equilíbrio com a sua fase cristalina, dentro de uma célula de efusão, a temperatura constante e conhecida. Esta célula, comunica com um sistema de vácuo através de um pequeno orifício, de espessura nula, que se encontra no topo da sua tampa, pelo qual deixa escapar, por efusão o vapor que se encontra dentro da célula. As moléculas que efundem, atravessam o orifício a uma dada velocidade, que corresponde à frequência da colisão dessas mesmas partículas com uma superfície, de área equivalente à do orifício. Esta definição pode ser traduzida através da teoria cinética dos gases, utilizando a equação 2.20,

$$Z_w = \frac{p}{(2\pi m' kT)^{1/2}} \quad (2.20)$$

na qual  $Z_w$  representa o número de colisões por unidade de tempo e de área,  $k$  simboliza a constante de Boltzman,  $m'$  corresponde à massa de cada molécula,  $p$  é a pressão do gás e  $T$  a temperatura termodinâmica. O número de partículas que efundem através de um orifício de área  $A_0$ , por unidade de tempo pode ser determinado a partir da equação 2.21:

$$Z_w A_o = \frac{p A_o}{(2\pi m' kT)^{1/2}} \quad (2.21)$$

Quando uma amostra na fase condensada se encontra em equilíbrio com o seu vapor à pressão  $p$ , no interior de uma célula de efusão, a massa de composto que sublima,  $m$ , num intervalo de tempo  $t$ , pode relacionar-se com a frequência das colisões,  $Z_w$ , das moléculas de vapor, através da equação 2.22.

$$m = Z_w A_o m' t \quad (2.22)$$

Sabendo que  $m' = M/N_A$  e  $k = R/N_A$ , onde  $M$  representa a massa molar do vapor,  $N_A$  é a constante de Avogadro e  $R$  é a constante dos gases, a equação 2.21 pode ser reescrita na equação 2.23, designada por equação de Knudsen

$$p = \frac{m}{A_o t} \left( \frac{2\pi RT}{M} \right)^{1/2} \quad (2.23)$$

permitindo assim calcular a pressão de saturação,  $p$ , através da quantidade de vapor, conhecida, que atravessa o orifício num período de tempo,  $t$ .

Os valores de pressão calculados, através da equação 2.23 podem sofrer um desvio em relação aos valores reais, já que a sua utilização assume a presença de condições ideais, que são difíceis de atingir numa célula de efusão real. Sendo assim é necessária a existência de determinadas condições no sistema célula-amostra, que permitam a utilização da expressão 2.23 sem que os resultados venham afetados com erros:

- orifício de espessura nula;
- vapor saturado em toda a célula;
- célula isotérmica a uma temperatura conhecida, em perfeito equilíbrio térmico com a amostra;
- ausência de reflexão das moléculas que colidem com a superfície da amostra, o que se traduz num coeficiente de condensação unitário;
- inexistência de reações químicas entre a amostra e a célula;
- ausência de fenómenos de difusão superficial;

- colisões aleatórias entre as moléculas e as paredes das células (*Lei de emissão de Lambert*);
- Regime de fluxo molecular através do orifício.

Estes desvios à idealidade suscitaram o interesse de investigadores, que levaram a cabo estudos para compreender o funcionamento dos processos de efusão, em condições reais, na determinação de pressões de vapor. Um desses estudos foi, detalhadamente desenvolvido por M. J. S. Monte [11], e como resultado, concluiu que na sua maioria, os desvios estão relacionados com os parâmetros geométricos dos orifícios. Se estes parâmetros não forem apropriados, ficam criadas condições para a ocorrência de processos secundários como o auto arrefecimento e difusão superficial ou condições de fluxo não molecular. Além disso, a existência, *per si*, de um orifício de efusão torna-se um fator desviante às condições de efusão ideal, já que induz um gradiente de pressão dentro da célula, diretamente proporcional ao tamanho do orifício. Orifício este, que não apresenta espessura nula, influenciando, assim, a probabilidade de transmissão do vapor para o exterior da célula.

- Auto arrefecimento

O auto arrefecimento pode ocorrer quando a velocidade de sublimação da amostra é substancialmente mais rápida que a velocidade de transmissão de calor desde a vizinhança (fonte de calor) até à superfície da amostra. Sendo assim, o contacto térmico entre a célula, a sua vizinhança, e a superfície da amostra deve ser eficiente. Como consequência do auto arrefecimento, a temperatura referente à pressão de vapor calculada é inferior à temperatura da célula, o que provoca erros por defeito nesse cálculo. Com o aumento da temperatura, verifica-se uma maior intensidade do efeito de auto arrefecimento o que provoca erros por defeito nos valores de entalpia de sublimação [11].

- Difusão superficial

A existência de orifícios com área de pequenas dimensões, poderá resultar na obtenção de valores de pressões de vapor positivamente desviados relativamente aos valores reais. Isto verifica-se na medida em que um orifício de área mais reduzida vai tornar mais substancial a existência de pequenas fugas. Os fenómenos de difusão

superficial, que são mais importantes em orifícios pequenos, também desempenham um papel desviante nos valores de pressão de vapor calculados [12].

- Probabilidade de transmissão

Como é óbvio, um orifício real não apresenta espessura nula, pelo que as moléculas que colidem com a sua parede interna podem ser refletidas para o exterior, ou então podem regressar ao interior da célula. Este comportamento não ideal, não é previsto pela equação 2.23, daí a necessidade de inclusão de um novo parâmetro que contabilize a fração de moléculas que regressam ao interior da célula. Este parâmetro,  $w_o$ , quantifica a probabilidade de transmissão de moléculas através do orifício. Sendo assim, a equação 2.23 pode ser reescrita como:

$$p = \frac{m}{tA_o w_o} \left( \frac{2\pi RT}{M} \right)^{1/2} \quad (2.24)$$

O fator  $w_o$  foi definido inicialmente por Dushman [13], através da equação 2.25,

$$w_o = \frac{1}{1 + (3l/8r)} \quad (2.25)$$

na qual  $l$  e  $r$  representam, respetivamente, a espessura e o raio do orifício. Mais tarde, com base em cálculos mais rigorosos, Clausing [14] desenvolveu a expressão, 2.26

$$w_o = \frac{1}{1 + (l/2r)} \quad (2.26)$$

Os valores de  $w_o$  obtidos pelas duas equações, não diferem entre si em mais do que 1%, quando os orifícios das células apresentam uma razão ( $l/r$ ), geralmente inferior a 0.1 (o que foi o caso dos orifícios utilizados nas experiências realizadas).

- Fluxo molecular

A teoria cinética dos gases define livre percurso médio de um gás ideal,  $\lambda$ , à pressão  $p$  e à temperatura  $T$  como

$$\lambda = \frac{kT}{\sqrt{2}\pi\sigma^2 p} \quad (2.29)$$

onde  $\sigma$  representa o diâmetro da colisão molecular e  $k$  é a constante de Boltzmann.

Atendendo à dimensão do tubo (orifício) por onde flui um gás, o livre percurso médio das moléculas apresentará um comportamento distinto, o que vai levar à classificação de diferentes tipos de fluxo: o fluxo molecular, que ocorre a baixas pressões caracterizando-se pela predominância de colisões entre as moléculas e a parede do tubo; o fluxo viscoso que por sua vez ocorre a pressões elevadas com uma predominância de colisões entre moléculas; e ainda um fluxo intermédio que se situa entre os dois fluxos referidos. O número de Knudsen,  $Kn$ , determinado como a razão entre o livre percurso médio e a dimensão característica do tubo (no caso de um tubo cilíndrico é o seu diâmetro) estabelece os limites aceites para os três tipos de regime de fluxo:

- $Kn > 1$ , fluxo molecular;  $1 > Kn > 0.01$ , fluxo de transição;  $Kn < 0.01$ , fluxo viscoso.

Em termos de pressão, o valor da fronteira entre fluxos molecular e de transição não é consensual, no entanto, é comum assumir-se que para valores de pressão de vapor inferiores a 1 Pa, o fluxo de efusão é molecular [11].

- Alteração da massa molar do vapor

De acordo com a equação 2.24, a pressão de vapor depende da massa molar do vapor da amostra em estudo. Para que o valor de pressão de vapor obtido através desta equação seja igual ao valor real de pressão, não podem ocorrer fenómenos de associação ou dissociação em fase gasosa, o que levaria à alteração da massa molar do gás. A ocorrência de fenómenos de dimerização ou de dissociação, em fase gasosa nas condições da experiência, pode ser verificada por comparação das pressões de vapor determinadas por efusão de Knudsen (perda de massa) com

pressões de vapor medidas através de técnicas que não dependam da massa molar do vapor (como por exemplo a torção-efusão ou o método estático).

### 2.3.3.2. Equipamento utilizado na efusão de Knudsen

O equipamento que permitiu determinar pressões de vapor através de efusão de Knudsen encontra-se publicado na literatura [15] e detalhadamente descrito por J. M. S. Fonseca [16] e C. A. D. Sousa [17]. No entanto, importa fazer algumas referências às suas principais características e modo de execução. Para isso a descrição do aparelho vai ser dividida em 4 pontos:

- Sistema de vácuo

O sistema de bombagem é constituído por uma bomba rotativa Edwards, modelo RV12, que é responsável por assegurar o vácuo primário, e por uma bomba difusora de óleo Edwards *Cyro-Cooled Diffstak*, modelo CR160, que se encontra ligada, através de uma linha de vidro, a uma *trap* de azoto líquido com uma capacidade de 6 dm<sup>3</sup>. A pressão no sistema é monitorizada através de três manómetros Edwards. Dois de modelo *Active Pirani* APG-M, que monitorizam as condições de pré vácuo, e um terceiro, *Active Inverted Magnetron* AIM-S, para condições de alto vácuo.

- Câmara de sublimação

A câmara de sublimação é constituída por um tubo cilíndrico de vidro, com 360 mm de diâmetro, 400 mm de altura e com uma parede de espessura de 5 mm e uma tampa de alumínio. De modo a assegurar as junções vidro-alumínio hermeticamente seladas, na tampa e na base, são utilizados vedantes de neopreno lubrificados com Apiezon L. Para facilitar a ligação entre o sistema de bombagem e o sistema que compõe a câmara de sublimação, o primeiro encontra-se sobre uma plataforma deslizante. Esta ligação é feita através de uma *trap* de vidro cujo dedo frio entra na câmara de sublimação através de um orifício existente na tampa. O dedo liga-se ao tubo de vidro através de um esmerilado Quick-Fit, que estabelece ligação à bomba difusora através de um tubo metálico flexível. O dedo apresenta a principal função de evitar a contaminação das bombas com o composto sublimado.

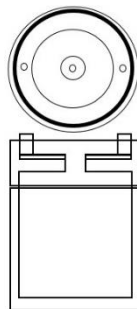
- Medição e controlo de temperatura

O sistema de termostatização é constituído por 3 blocos cilíndricos de alumínio, assentes na base de alumínio já mencionada. Cada forno possui 3 cavidades cilíndricas, simetricamente dispostas, onde são colocadas as células de efusão. Cada bloco possui duas resistências elétricas que os contornam e que se encontram ligadas em paralelo a uma fonte de tensão entre os 40 V e os 60 V, conforme a temperatura pretendida. Existem dois sensores que monitorizam a temperatura: um termómetro de platina Pt-100, que se encontra localizado no interior de cada bloco, perto das resistências, e que esta conectado a um controlador PID Omron, que garante a termostatização de cada forno, com uma estabilidade de  $\pm 0.01$  K; o segundo sensor, também um termómetro de platina Pt-100, classe 1/10, mede a temperatura em cada forno, e por isso, encontra-se colocado perto da base das células.

O sinal lido por cada sensor, é recebido por um sistema de aquisição automática de dados *Agilent 34970A*, que se encontra interfaciado a um computador, o que permite a leitura em tempo real, da temperatura de cada forno com uma resolução de 0.001 K.

- Células de efusão

O equipamento utilizado possibilita a simultânea utilização de nove células de efusão de alumínio. As células são fechadas por uma tampa de alumínio que possui um pequeno orifício de 10 mm de diâmetro, no centro. Cada célula é caracterizada por um diâmetro externo de 23 mm, um diâmetro interno de 20 mm, uma profundidade de 23 mm e uma altura de 27 mm. Na face externa da tampa ainda existe um disco de platina de 0.0125 mm de espessura e 21 mm de diâmetro, com um pequeno orifício de efusão no centro. Os orifícios de efusão efetuados por perfuração a laser dos discos (Goodfellow) são classificados entre pequenos ( $A_1, A_2, A_3$ ), médios ( $B_1, B_2, B_3$ ) e grandes ( $C_1, C_2, C_3$ ).



**Figura 2.1.** Esquema de uma célula de efusão.

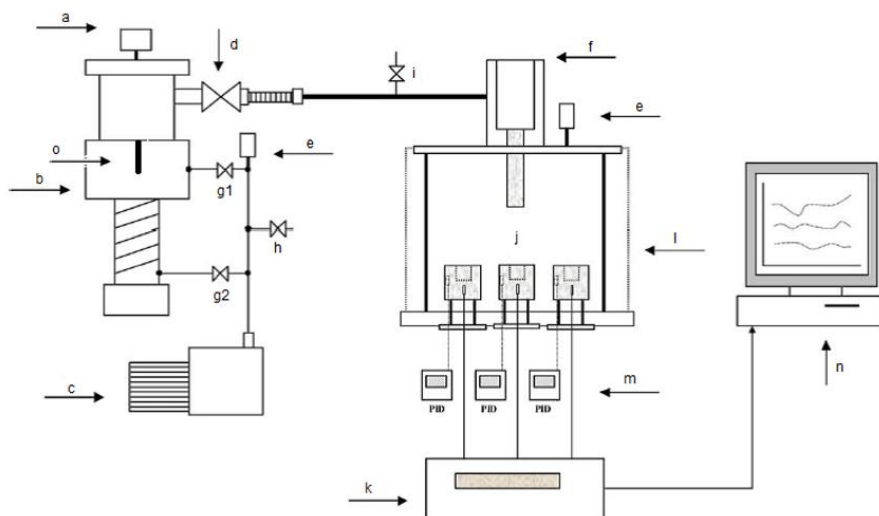
**Tabela 2.1:** Características dos orifícios das células de efusão.

Orifício	Tamanho	Forno	$\phi/\text{mm}$	$A_o/\text{mm}^2$	$W_o^a$
A <sub>1</sub>	Pequeno	1	0.900	0.6362	0.9863
A <sub>2</sub>		2	0.900	0.6362	0.9863
A <sub>3</sub>		3	0.900	0.6362	0.9863
B <sub>4</sub>	Médio	1	1.000	0.7854	0.9877
B <sub>5</sub>		2	1.000	0.7854	0.9877
B <sub>6</sub>		3	1.000	0.7854	0.9877
C <sub>7</sub>	Grande	1	1.120	0.9852	0.9890
C <sub>8</sub>		2	1.120	0.9852	0.9890
C <sub>9</sub>		3	1.120	0.9852	0.9890

<sup>a</sup>Calculado a partir da equação 2.26

### 2.3.3.3. Modo de procedimento

A amostra purificada é pulverizada antes de ser introduzida em cada uma das nove células de efusão. Para garantir um contacto térmico eficiente a amostra é prensada com um pistão de latão, que apresenta um diâmetro ligeiramente inferior ao diâmetro interno da célula. A altura ideal de amostra na célula, depois de prensada, é de cerca de 3 mm, o que garante que a altura útil do interior da célula seja igual ao seu diâmetro interno.



**Figura 2.2.** Esquema geral da instalação de efusão de Knudsen (adaptado da ref. [10]). a, manómetro active inverted magnetron AIM-S; b, bomba difusora de óleo Edwards cryo-cooled

diffstak CR160; c, bomba rotativa Edwards RV12; d, válvula de diafragma Edwards IPV40MKS; e, manómetros active pirani APG-M; f, “trap” de vidro com dedo frio; g1 e g2, válvulas Edwards Speedivalve SP25K; h, válvula de admissão de ar AV10K; i, válvula de admissão de ar em teflon J. Young ALS1; j, blocos de alumínio (fornos); k, sistema de aquisição de dados Agilent 34970A; l, câmara de sublimação e proteção contra implosão; m, controladores de temperatura PID Omron E5CN; n, computador; o, válvula de borboleta.

A bomba rotativa é ligada com as válvulas g1 e g2 fechadas e a válvula h aberta, e de seguida, é ligada a bomba difusora. De acordo com a as temperaturas escolhidas para a experiência seleciona-se a tensão elétrica aplicada às resistências de aquecimento dos fornos; 40 V para  $T < 373$  K e 60 V para  $T > 373$  K. Ligam-se os controladores de temperatura e seleciona-se a temperatura de cada um dos fornos. Inicia-se o sistema de aquisição de dados, onde se encontra instalado o programa Agilent Benchlink Data Logger, e ligam-se os indicadores de pressão dos manómetros.

Antes da colocação das células, já pesadas, nas cavidades dos blocos de alumínio é necessário aplicar uma camada de Apiezon L. para melhorar o contacto térmico – a cada bloco estão associadas três células com diferentes tamanhos de orifício (pequeno, médio e grande).

A câmara de sublimação é fechada através de uma tampa de alumínio e adapta-se a trap de azoto líquido à linha de vidro. Liga-se também a trap à tampa de alumínio através de um O-ring de neopreno, sendo a ligação fixada com uma abraçadeira metálica.

Para garantir o ajuste das partes amovíveis, é realizado um pré-vácuo, abrindo a válvula g1, e em seguida, de forma lenta, abrindo a válvula d. O pré-vácuo é interrompido quando o sistema alcança cerca de 1 Pa, e aí são fechadas as válvulas d e g1, e a válvula i é aberta até a pressão atingir cerca de 100 Pa, para impedir a sublimação do composto antes da experiência.

A experiência inicia-se após a estabilização dos fornos. São abertas as válvulas g1 e d até a pressão do sistema atingir  $10^{-1}$  Pa. A esta pressão, coloca-se azoto na trap de vidro, fecha-se a válvula g1 e abrem-se as válvulas o e g2. Coloca-se azoto líquido na trap que se encontra em contacto com a bomba difusora, e, em simultâneo, dá-se início à contagem do tempo da experiência e o registo da temperatura no software. Depois de acabar o tempo de efusão (estimado através de cálculos prévios), termina-se a aquisição de valores de temperatura, fecham-se as válvulas o e d e abre-se a válvula i para admissão de ar (seco) na câmara de sublimação e interrompe-se a

contagem do tempo. Desliga-se a bomba difusora, os indicadores de pressão, os controladores dos fornos e o sistema de aquisição de dados. São removidas a braçadeira, a *trap*, a tampa da câmara de sublimação e as células de efusão que são deixadas em repouso para arrefecimento. Após arrefecidas, são limpas com papel absorvente ficando prontas para a sua pesagem numa balança analítica, com uma precisão de  $\pm 0.01$  mg. Já com a bomba difusora à temperatura ambiente, desliga-se a sua refrigeração, fecha-se a válvula g2, abre-se a válvula h e desliga-se a bomba rotativa.

#### 2.3.4. Método estático

##### 2.3.4.1. Princípios gerais

Um método estático, baseado em manómetros de diafragma de capacitância, foi utilizado para medir as pressões de vapor de alguns dos compostos estudados, dentro de uma gama de pressões entre 0.5 Pa e  $1.3 \times 10^3$  Pa, e de um intervalo de temperaturas de 243 K a 413 K. Uma das características deste método é a sua elevada sensibilidade a impurezas voláteis ou gases adsorvidos na amostra, o que pode introduzir erros significativos nos valores de pressão de vapor medidos. De modo a evitar este desvio, a amostra é sujeita a uma prolongada desgaseificação antes das determinações, realizada através de ciclos sucessivos de ligação da célula contendo a amostra ao sistema de vácuo. A análise da consistência dos valores de pressão de vapor medidos permite saber se amostra está convenientemente desgaseificada.

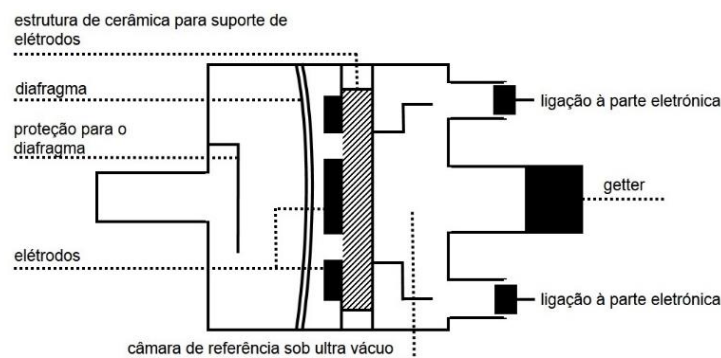
Tal como foi referido na descrição da técnica anterior, a instalação experimental utilizada neste trabalho encontra-se publicada na literatura [18] e detalhadamente descrita por J. M. S. Fonseca [16] e C. A. D. Sousa [17]. Apesar disso serão referidos os aspetos mais relevantes relativos ao seu funcionamento.

Embora existam algumas técnicas baseadas num método estático, as variantes manométricas são as mais utilizadas, principalmente as que se baseiam em manómetros de diafragma. O funcionamento deste tipo de manómetros tem como base a deflexão de um diafragma metálico, por ação da pressão, que é medida através da variação da capacitância de um condensador entre um elétrodo flexível (o próprio diafragma) e um conjunto de dois elétrodos fixos.



**Figura 2.3:** Manómetro de capacitância.

O manómetro de capacitância possui dois compartimentos: um superior e um inferior. No compartimento superior, estão alocados todos os componentes eletrónicos que permitem o seu funcionamento, nomeadamente a captação e tradução do impulso elétrico, referente a cada leitura. Já o compartimento inferior, que se encontra a uma temperatura fixa e controlada, possui duas câmaras: a câmara de referência, que é mantida a uma pressão quase nula ( $p < 10^{-5}$  Pa) e a câmara que entra em contacto com o vapor da amostra. A diferença de pressão entre as duas câmaras é proporcional à deflexão do diafragma metálico que as separa. Para manter o valor da pressão de referência desprezável, a câmara de referência possui um *getter*, responsável pela remoção de eventuais resíduos de gás, por absorção ou adsorção.



**Figura 2.4.** Esquema do interior de um manómetro de capacitância.

### 2.3.4.2. Equipamento utilizado no método estático

A figura 2.5, esquematiza o equipamento experimental utilizado no método estático, que pode ser dividido em:

- Manómetro de diafragma de capacitância;
- Tubagem metálica termostaticada;
- Célula da amostra e banho termostático;
- Sistema de vácuo;
- Sistema de aquisição de dados.

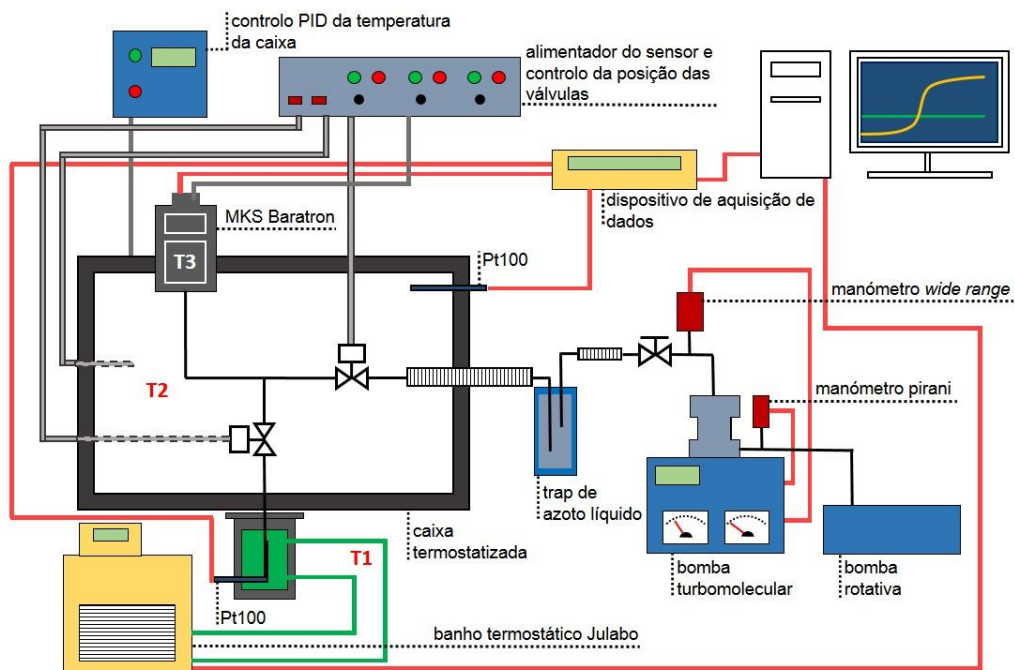


Figura 2.5. Esquema representativo da instalação do método estático.

- Manómetro de diafragma de capacitância

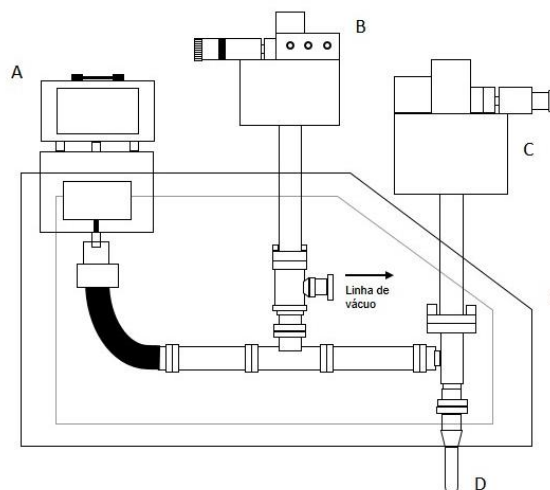
A base do método utilizado assenta na utilização de manómetros de capacitância MKS Baratron do tipo absoluto. Estes manómetros permitem uma leitura direta da pressão de vapor em equilíbrio com a fase condensada a uma determinada temperatura.

Foram utilizados dois modelos de manómetro que operam em diferentes intervalos de pressão:

- MKS Baratron 631A01TBEH, utilizado na determinação de pressões de vapor inferiores a  $1.3 \times 10^2$  Pa, a uma temperatura controlada de 423K;
- MKS Baratron 631A11TBFP, utilizado na determinação de pressões de vapor inferiores a  $1.3 \times 10^3$  Pa, a uma temperatura controlada de 473K.

- Tubagem metálica termostatzada

A célula que contém a amostra comunica com uma tubagem constituída por segmentos de aço inoxidável com diâmetro interno de 17 mm. A junção da tubagem é feita através de ligações *ConFlat* DN 16 F e as ligações à célula e ao sistema de vácuo são efetuadas através de duas válvulas eletropneumáticas VAT série 57, acionadas por ar comprimido.



**Figura 2.6** Representação esquemática da tubagem metálica. A, manómetro de diafragma de capacitância, MKS Baratron; B, válvula de ligação ao sistema de vácuo, VAT série 57; C, válvula de ligação à célula que contém a amostra, VAT série 57; D, célula para a amostra; E, câmara de temperatura controlada.

A tubagem metálica e o manómetro de capacitância estão inseridos numa caixa termostatzada (estufa), a temperatura controlada, ligeiramente superior à temperatura da amostra, para evitar a condensação do vapor na tubagem, e inferior à temperatura do manómetro. Os controladores eletrónicos das válvulas e a parte superior do manómetro não suportam temperaturas superiores a 353 K e 338 K, respetivamente, e

por isso são mantidos na parte exterior da estufa, que apresenta temperaturas variáveis entre 298 K e 473 K.

A estufa é constituída por paredes de aço inoxidável de 2 mm de espessura, separadas por um isolante térmico de 2 cm de espessura. A estufa possui um termómetro com resistência de platina Pt-100 que permite a determinação da sua temperatura, homogeneizada por convecção de ar - através de uma resistência de aquecimento - que é estimulada por uma ventoinha localizada na parte posterior da estufa.

Para agilizar o processo de substituição do manómetro e a montagem e desmontagem da célula que contem a amostra, a estufa possui uma tampa amovível.

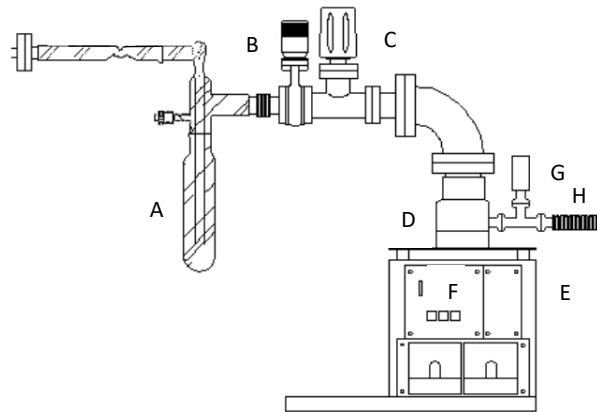
- Célula da amostra e banho termostático

A célula que recebe a amostra, é um tubo em aço inoxidável, fechado na extremidade inferior, com um comprimento de 110 mm, com um diâmetro interno de 9 mm e um diâmetro externo de 12.7 mm. A célula estabelece a ligação à tubagem através de uma das válvulas electropneumáticas e de uma ligação metal-metal 8 VCR. A termostatização da célula, que contém a amostra no fundo, é assegurada por um vaso de paredes duplas com um volume interno de 400 cm<sup>3</sup>. A célula é alojada numa cavidade constituinte do vaso, e o contacto térmico entre as paredes deste e a célula é reforçado pela aplicação de uma pasta de alta condutividade térmica feita à base de silicone e óxidos metálicos.

O vaso ainda é constituído por outra cavidade, na qual é inserido um termómetro de resistência de platina Pt-100, revestido com pasta térmica, que determina a temperatura da célula em equilíbrio térmico com a amostra. Ainda são estabelecidas duas ligações entre o vaso metálico e um bloco que contém o fluido circulante, um óleo Julabo *Thermal H10S* termicamente controlado através de um banho termostático Julabo F33-MW, com uma capacidade de 12 dm<sup>3</sup> e equipado com um sistema de refrigeração, com possibilidade de controlo de temperatura num intervalo entre 253 K e 473 K (estabilidade de  $\pm 0.01$  K).

- Sistema de vácuo

O sistema de bombagem possui um conjunto EXP Combined Outfit, Edwards, que inclui uma bomba turbomolecular Edwards EXT70 e uma bomba rotativa Edwards RV3. A bomba turbomolecular encontra-se instalada sobre uma base Edwards EXPB 1.5, que integra um controlador Edwards EXC120 e dois indicadores de pressão Edwards AGD. À saída da bomba turbomolecular, encontra-se um manómetro Edwards WRG-S e uma válvula VAT série 010 (mini UHV gate valve) que possibilita o isolamento do sistema. Esta válvula comunica com uma linha de vidro, que inclui uma trap para azoto líquido, e que está ligada quer à tubagem metálica quer ao sistema de bombagem por ligações metal-metal.



**Figura 2.7.** Representação esquemática do sistema de vácuo (esquema adaptado da referência [16]). A, trap de azoto líquido; B, válvula VAT série 010; C, manómetro wide range Edwards WRG-S; D, bomba turbomolecular Edwards EXT70; E, base Edwards EXPB1.5; F, controlador Edwards EXC120; G, manómetro tipo Pirani APG-M; H, tubo flexível para ligação à bomba rotativa.

- Sistema de aquisição de dados

O armazenamento e conversão dos sinais emitidos pelos sensores de pressão e temperatura é assegurado pelo sistema de aquisição de dados Keithley 2700. Os dados são monitorizados através de um computador com o programa HP-VEE instalado. Além deste, o computador também tem instalado o software ADAM control (v.1.1), que controla as válvulas de forma automática [19], e o EasyTemp (v2.2) que monitoriza e programa a temperatura do bano termostático Julabo [20]

### 2.3.4.3. Metodologia experimental

A figura 2.7, representa um esquema da tubagem metálica termostaticada.

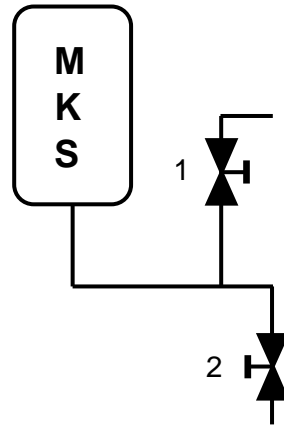


Figura 2.8. Representação esquemática da tubagem metálica termostaticada

Como já foi referido, antes da determinação experimental de pressões de vapor através de um método estático, os compostos estudados são sujeitos a uma desgaseificação. Este é um processo importante, para garantir a eliminação das impurezas voláteis e dos gases adsorvidos ou dissolvidos na amostra, que poderão conduzir a erros, por excesso, na pressão determinada. A linha é evacuada até aproximadamente  $1 \times 10^{-5}$  Pa, fechando a válvula 2 e abrindo a válvula 1. A amostra sólida (pulverizada), ou líquida, é colocada na célula até atingir cerca de 2 cm de altura da célula. A ligação entre esta e a tubagem metálica é assegurada por um gasket 8 VCR, para de seguida ser introduzida na cavidade do vaso termostaticado. A temperatura do processo de desgaseificação deve corresponder a uma pressão de vapor muito baixa, de modo a reduzir perdas de amostra. Os ciclos de desgaseificação processam-se mantendo as válvulas 1 e 2 abertas, durante um curto período de tempo, sendo em seguida fechada apenas a válvula 1, mantendo a válvula 2 aberta. A desgaseificação termina quando os valores de pressão de vapor se tornam concordantes a uma temperatura no alcance das medições.

Depois de desgaseificada a amostra, processo que demora vários dias, são programados o banho e a amostra para a temperatura pretendida, de modo a que a temperatura da estufa seja ligeiramente superior à temperatura da amostra e inferior à temperatura do manómetro utilizado em cerca de 20 °C. Para garantir uma pressão inicial nula na câmara manométrica, é necessária a evacuação da linha antes de cada

medição de modo a preenchê-la com o vapor da amostra. Já com a linha de base definida, procede-se à abertura da válvula 2 e poucos segundos depois é fechada a válvula 1, provocando um aumento repentino nos valores de pressão que continuarão a subir progressivamente até à sua estabilização. Recorrendo ao programa de aquisição de dados, neste ponto, é calculada a diferença entre o valor da pressão manométrica e a da linha de base (quando diferente de zero), que traduz o a pressão de vapor do composto à temperatura da amostra.

Após aquela determinação, procede-se à abertura da válvula 1 e a válvula 2 é fechada, de modo a evacuar novamente a linha até surgir uma linha de base a uma pressão próxima de zero. A partir daqui todo o processo de medição é repetido, à mesma temperatura, até à obtenção de resultados concordantes. Atingida a concordância, são determinados, do mesmo modo, valores de pressão de vapor a outras temperaturas.

## Referências

- [1] NETZSCH DSC 203 F3 Maia, Instrument Manual, NETZSCH-Gerätbau GmbH.
- [2] Laye P. G., em: P. J. Haines (Ed.), *Principles of Thermal Analysis and Calorimetry*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, U.K. (2002).
- [3] della Gatta *et al.*, *Pure Appl. Chem.*, **78**, 1455-1476 (2006).
- [4] Sabbah R. *et al.*, *Thermochimica Acta*, **331**, 93-204 (1999).
- [5] Roux M.V., Templado M., Chickos J.S., Nagano Y., *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **37**, 1855-1996 (2008).
- [6] Almeida A.R.R.P., Monte M.J.S., *J. Chem. Eng. Data*, **55**, 3507–3512 (2010).
- [7] Almeida A.R.R.P., Oliveira, J.A.S.A., Monte, M.J.S., *J. Chem. Thermodyn.*, **82**, 108-115 (2015).
- [8] Almeida A.R.R.P., Monte M.J.S., *J. Chem. Thermodyn.*, **92**, 118-125 (2016).
- [9] Almeida A.R.R.P., Monte M.J.S., *J. Chem. Eng. Data.*, **61**, 1012-1020 (2016).
- [10] Ribeiro da Silva M. A. V., Monte M. J. S., Santos L. M. N. B. F., *J. Chem. Thermodyn.*, **38**, 778-787 (2006).
- [11] Monte M. J. S., “Aplicação de Técnicas de Efusão à Determinação de Entalpias de Sublimação” - Dissertação de Doutoramento, Faculdade de Ciências, Universidade do Porto, (1990).
- [12] Cater E. D., The effusion method at age 69: current state of the art, em: Hastie J. W. (Ed.), 10th Material Research Symposium on Characterization of High Temperature Vapors and Gases, vol.1, National Bureau of Standards, Special Publication 561, Washington (1979);
- [13] Dushman S., *Scientific Foundations of Vacuum Technique*, second edition, Wiley, New York (1989).
- [14] Clausing P., *Ann. Phys.*, **12**, 961–989 (1932).
- [15] Ruzicka K., Fulem M., Ruzicka V., *J. Chem. Eng. Data*, **50**, 1956–1970 (2005).

- [16] Fonseca J. M. S., *Medição de Pressões de Vapor e Estudo Termodinâmico de Transições de Fase de Ácidos Benzóicos Substituídos. Construção e Teste de Um Novo Aparelho Para Medição de Pressões de Vapor*. Dissertação de Mestrado em Química. Faculdade de Ciências da Universidade do Porto (2004).
- [17] Sousa C. A. D., *Estudo Termodinâmico de Transições de Fase em Compostos Orgânicos Cristalinos. Testes à Aplicação de um Novo Aparelho (Manómetro de Diafragma à Medição de Pressões de Vapor)*. Dissertação de Mestrado, Departamento de Química da Faculdade de Ciências da Universidade do Porto, (2005);
- [18] Monte M. J. S., Santos L. M. N. B. F., Fulem M., Fonseca J. M. S., Sousa C. A. D., *J. Chem. Eng. Data*, **51**, 757–766 (2006).
- [19] Santos L. M. N. B. F., ADAM Control, versão 1.1 (2006).
- [20] EasyTemp, versão 2.2.

### **3. Resultados Experimentais**



## 3. Resultados Experimentais

### 3.1. Introdução

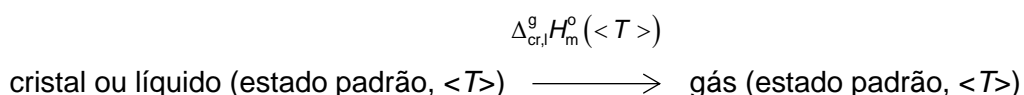
Neste capítulo, além de se apresentar informação detalhada relativa a cada um dos 11 compostos estudados (nomeadamente a sua origem, processo de purificação e análise de pureza) são apresentados os resultados das seguintes propriedades termodinâmicas:

- Temperaturas e entalpias de fusão determinadas por calorimetria diferencial de varrimento (DSC) e, em alguns casos, determinadas de forma indireta através dos resultados de entalpias de sublimação e vaporização;
- Pressões de vapor a diferentes temperaturas (determinadas por um método estático e/ou pelo método de efusão de Knudsen);
- Entalpias, entropias e energias de Gibbs molares padrão ( $p^{\circ} = 10^5$  Pa) de sublimação e, para alguns compostos, de vaporização a diferentes temperaturas de referência.

Descrevem-se, a seguir, as equações relevantes que permitiram a determinação dos resultados acima referidos.

#### 3.1.1. Entalpias de sublimação ou vaporização padrão

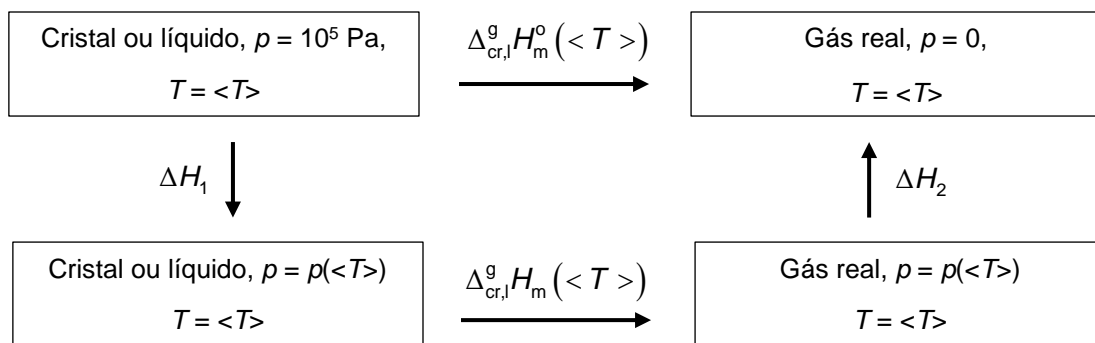
Os resultados experimentais das propriedades termodinâmicas de sublimação ou de vaporização são, normalmente, apresentados à temperatura média,  $\langle T \rangle$ , do intervalo experimental. Sendo assim, a entalpia molar de sublimação ou de vaporização padrão à temperatura  $\langle T \rangle$ ,  $\Delta_{cr,l}^g H_m^{\circ}(\langle T \rangle)$ , é equivalente à variação da entalpia do processo isotérmico representado por:



O estado padrão de um composto puro (cristalino ou um líquido) à temperatura  $\langle T \rangle$ , corresponde à sua forma mais estável àquela temperatura e à pressão  $p = 10^5$  Pa.

O estado padrão de um gás, à temperatura  $\langle T \rangle$ , pode ser descrito como equivalente ao do gás ideal a esta temperatura e à pressão de  $p = 10^5$  Pa. Em termos entálpicos, aquele estado corresponde ao do gás real, a  $p = 0$  e à temperatura  $\langle T \rangle$ .

O ciclo termoquímico a seguir representado, possibilita a dedução da equação 3.1. que permite a determinação da entalpia molar de sublimação ou vaporização padrão,  $\Delta_{\text{cr,l}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^{\circ}(\langle T \rangle)$  a partir do valor desta propriedade, medida em condições de equilíbrio,  $\Delta_{\text{cr,l}}^{\text{g}} H_{\text{m}}(\langle T \rangle)$ , à temperatura  $\langle T \rangle$  e à pressão de vapor  $p = p(\langle T \rangle)$ .



$$\Delta_{\text{cr,l}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^{\circ}(\langle T \rangle) = \Delta H_1 + \Delta_{\text{cr,l}}^{\text{g}} H_{\text{m}}(\langle T \rangle) + \Delta H_2 \quad (3.1)$$

$\Delta H_1$  e  $\Delta H_2$  podem ser determinados através das equações 3.2 e 3.3, onde  $V$  é o volume molar relativo à fase sólida ou líquida (equação 3.2) e à fase gasosa (equação 3.3)

$$\Delta H_1 = \int_{10^5 \text{ Pa}}^{p_v} \left[ -T(\partial V / \partial T)_p + V \right] dp \quad (3.2)$$

$$\Delta H_2 = \int_{p_v}^0 \left[ -T(\partial V / \partial T)_p + V \right] dp \quad (3.3)$$

Uma vez que o valor do integrando na equação 3.2 é cerca de  $10^{-1} \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ , pode considerar-se independente da pressão [1], dando origem a um valor máximo de  $\Delta H_1$  de aproximadamente  $10 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$  para o valor limite  $p_v = 0$ . Na equação 3.3, o

integrando apresenta, para a maior parte dos compostos orgânicos à temperatura de 298.15 K, um valor compreendido entre  $(1 \text{ e } 10) \times 10^{-3} \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$  [1], aproximadamente independente da pressão. Geralmente, os compostos orgânicos (cristalinos ou líquidos pouco voláteis) apresentam pressões de vapor muito inferiores a  $10^5 \text{ Pa}$  (a 298,15 K), e por isso o valor da diferença  $[(p = 0) - (p = p_v)]$  é muito pequeno, originando valores de  $\Delta H_2$  desprezáveis quando comparados com os valores de  $\Delta H_1$ . Portanto, a aproximação  $\Delta_{\text{cr,l}}^g H_m^0(<T>) = \Delta_{\text{cr,l}}^g H_m(<T>)$  é legítima, uma vez que a ordem de grandeza de  $\Delta_{\text{cr,l}}^g H_m(<T>)$  é de  $10^5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$  e a de  $\Delta_1^g H_m(<T>)$  varia entre  $(10^4 \text{ e } 10^5) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ , e a ordem de grandeza da incerteza da sua determinação é, geralmente,  $10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Sendo assim, é comum aceitar-se as aproximações  $\Delta_{\text{cr,l}}^g H_m^0(<T>) = \Delta_{\text{cr,l}}^g H_m(<T>)$  (líquidos pouco voláteis), que também foram usadas neste estudo.

Os resultados experimentais das pressões de vapor do sólido e do líquido determinados neste trabalho foram ajustados independentemente pela forma truncada da equação de Clarke-Glew (eq 2.18). Esta equação permitiu determinar os valores de  $\Delta_{\text{cr,l}}^g H_m^0(\theta)$  e  $\Delta_{\text{cr,l}}^g G_m^0(\theta)$ , e possibilitou o cálculo de  $\Delta_{\text{cr,l}}^g C_{p,m}^0(\theta)$  nos intervalos experimentais de medições suficientemente amplos ( $\Delta T > 50 \text{ K}$ ).

$\Delta_{\text{cr,l}}^g C_{p,m}^0$  é a diferença entre as capacidades caloríficas molares padrão do gás (assumido ideal),  $C_{p,m}^0(\text{g})$ , e do cristal ou do líquido  $C_{p,m}^0(\text{cr,l})$ . Normalmente, a variação de  $\Delta_{\text{cr,l}}^g C_{p,m}^0$  ou de  $\Delta_1^g C_{p,m}^0$  com a temperatura não é conhecida, pelo que é frequentemente substituída por um valor constante  $\overline{\Delta_{\text{cr,l}}^g C_{p,m}^0}$  para o intervalo de temperaturas entre  $<T>$  e  $T$ .

Os valores de  $\overline{\Delta_{\text{cr,l}}^g C_{p,m}^0}$ , podem ser determinados através de valores de  $C_{p,m}^0(\text{g})$  e  $C_{p,m}^0(\text{cr,l})$ , estimados a partir de métodos de grupos [2,3]. O valor de  $C_{p,m}^0(\text{g})$  pode, ainda, ser calculado através de cálculos computacionais, permitindo a obtenção de valores mais fiáveis do que aqueles estimados a partir dos referidos métodos. O valor de  $\overline{\Delta_{\text{cr,l}}^g C_{p,m}^0}$ , assumido idêntico a  $\Delta_{\text{cr,l}}^g C_{p,m}^0(298.15 \text{ K})$ , pode também ser determinado inserindo valores de  $C_{p,m}^0(\text{cr}, 298.15 \text{ K})$  na equação 3.4, desenvolvida por Chickos *et al.*

[4] ou introduzindo na equação 3.5 valores de  $C_{p,m}^{\circ}(\text{g}, 298.15 \text{ K})$ . Esta equação, proposta por Monte *et al.* [5], foi obtida a partir de um rearranjo da equação 3.4.

$$\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} C_{p,m}^{\circ}(298.15 \text{ K}) = -\{0.75 + 0.15 C_{p,m}^{\circ}(\text{cr}, 298.15 \text{ K})\} \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1} \quad (3.4)$$

$$\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} C_{p,m}^{\circ}(298.15 \text{ K}) = -\{0.9 + 0.176 C_{p,m}^{\circ}(\text{g}, 298.15 \text{ K})\} \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1} \quad (3.5)$$

Neste trabalho, os valores de  $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} C_{p,m}^{\circ}(298.15 \text{ K})$  foram estimados introduzindo na equação 3.5 os valores de  $C_{p,m}^{\circ}(\text{g}, 298.15 \text{ K})$  determinados pela coorientadora através de cálculos computacionais (método B3LYP/6-31G(d)).

**Tabela 3.1.** Valores de  $C_{p,m}^{\circ}(\text{g}, 298.15 \text{ K})$  determinados por métodos computacionais

Composto	$C_{p,m}^{\circ}(\text{g}, 298.15 \text{ K}) / \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$
<i>o</i> -nitrobenzamida	170.5
<i>m</i> -nitrobenzamida	171.4
<i>p</i> -nitrobenzamida	171.1
<i>o</i> -cimeno-5-ol	198.8
timol	198.9
2,4,6-tricloroanisol	171.8
2,4,6-tribromoanisol	175.0
2,4,5-tricloroanilina	157.3
4-(dimetilamino)benzaldeído	168.6
3,4,5-trimetoxibenzaldeído	230.7

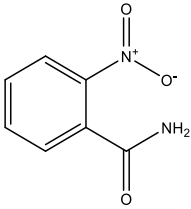
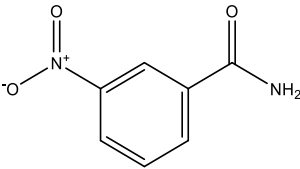
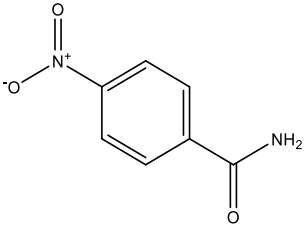
Conhecidos os valores de  $\Delta_{\text{cr},l}^{\text{g}} G_{\text{m}}^{\circ}(298.15 \text{ K})$  e de  $\Delta_{\text{cr},l}^{\text{g}} H_{\text{m}}^{\circ}(298.15 \text{ K})$ , o valor de  $\Delta_{\text{cr},l}^{\text{g}} S_{\text{m}}^{\circ}(298.15 \text{ K})$  pode ser determinado por um simples rearranjo da expressão 3.6.

$$\Delta_{\text{cr},l}^{\text{g}} G_{\text{m}}^{\circ} = \Delta_{\text{cr},l}^{\text{g}} H_{\text{m}}^{\circ} - \theta \Delta_{\text{cr},l}^{\text{g}} S_{\text{m}}^{\circ} \quad (3.6)$$

## 3.2. Derivados da benzamida

### 3.2.1. Caracterização e análise de pureza

Tabela 3.2. Caracterização, purificação e análise de pureza das nitrobenzamidias.

Composto			
<b>Nome</b>	<i>o</i> -nitrobenzamida	<i>m</i> -nitrobenzamida	<i>p</i> -nitrobenzamida
<b>CAS</b>	610-15-1	645-09-0	619-80-7
<b>Origem</b>		<i>Sigma-Aldrich</i>	
<b>Pureza inicial<sup>a</sup></b>	0.98	0.98	0.98
<b>Purificação</b>		Sublimação	
<b>Pureza final<sup>b</sup></b>	0.9988	0.9974	0.9983
<b>Método de análise<sup>c</sup></b>		GC	

<sup>a</sup>Certificado de análise ou grau de pureza mínimo assegurado pelo fabricante. <sup>b</sup>Fração mássica.

<sup>c</sup>cromatografia gasosa.

### 3.2.2. Calorimetria diferencial de varrimento (DSC)

**Tabela 3.3.** Temperatura, entalpia e entropia molares de fusão das nitrobenzamidias.

Exp.	$T_{\text{fus}}(\text{onset})/\text{K}$	$\Delta_{\text{cr}}^1 H_{\text{m}}^0(T_{\text{fus}}) / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta_{\text{cr}}^1 S_{\text{m}}^0(T_{\text{fus}}) / \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$
<i>o</i> -Nitrobenzamida			
1	446.59	26.61	
2	446.42	26.21	
3	446.53	26.48	
4	446.32	26.56	
Média	$446.47 \pm 0.17^a$	$26.46 \pm 0.28^a$	$59.3 \pm 0.6^b$
Lit.	$446.95 \pm 0.14$ [6]	$27.7 \pm 0.1$ [6]	
<i>m</i> -Nitrobenzamida			
1	414.11	24.78	
2	413.96	24.95	
3	413.82	25.09	
4	414.48	24.87	
Média	$414.09 \pm 0.31^a$	$24.93 \pm 0.25^a$	$60.2 \pm 0.6^b$
Lit.	$414.66 \pm 0.14$ [6]	$24.6 \pm 0.1$ [6]	
<i>p</i> -Nitrobenzamida			
1	470.08	29.69	
2	469.70	29.66	
3	469.68	29.93	
4	470.22	29.24	
Média	$469.92 \pm 0.30^a$	$29.63 \pm 0.36^a$	$63.1 \pm 0.8^b$
Lit.	$473.48 \pm 0.39$ [6]	$30.1 \pm 0.1$ [6]	

<sup>a</sup>Incerteza calculada pelo método dos mínimos quadrados, combinando a incerteza da média dos resultados de cada experiência com a incerteza da calibração do DSC;  $u(T/\text{K}) = 0.12$ ;  $u(\Delta_{\text{cr}}^1 H_{\text{m}}^0(T_{\text{fus}}) / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}) = 0.22$ . <sup>b</sup>Incerteza calculada a partir do método dos mínimos quadrados.

### 3.2.3. Pressões de vapor

**Tabela 3.4.** Pressões de vapor de sublimação das nitrobenzamidias determinadas por efusão de Knudsen<sup>a</sup>

$T/K^b$	$t/s$	Orifícios	$m/mg$			$p/Pa^b$			
			$m_p$	$m_m$	$m_g$	$p_p$	$p_m$	$p_g$	$p_{média}$
<i>o</i> -Nitrobenzamida									
373.14	25321	A <sub>1</sub> -B <sub>4</sub> -C <sub>7</sub>	4.18	5.22	6.42	0.090	0.091	0.089	0.090
375.28	25321	A <sub>2</sub> -B <sub>5</sub> -C <sub>8</sub>	5.25	6.45	8.01	0.114	0.113	0.112	0.113
377.20	25321	A <sub>3</sub> -B <sub>6</sub> -C <sub>9</sub>	6.29	7.89	9.85	0.136	0.138	0.138	0.137
379.14	18856	A <sub>1</sub> -B <sub>4</sub> -C <sub>7</sub>	5.80	7.06	8.97	0.169	0.167	0.169	0.168
381.27	18856	A <sub>2</sub> -B <sub>5</sub> -C <sub>8</sub>	7.40	9.14	11.20	0.217	0.216	0.211	0.215
383.20	18856	A <sub>3</sub> -B <sub>6</sub> -C <sub>9</sub>	8.63	10.75	13.58	0.253	0.255	0.257	0.255
385.15	16255	A <sub>1</sub> -B <sub>4</sub> -C <sub>7</sub>	9.09	11.06	13.97	0.310	0.305	0.307	0.307
387.29	16255	A <sub>2</sub> -B <sub>5</sub> -C <sub>8</sub>	11.12	14.05	17.32	0.380	0.389	0.382	0.384
389.19	16255	A <sub>3</sub> -B <sub>6</sub> -C <sub>9</sub>	13.64	16.88	21.17	0.468	0.468	0.468	0.468
391.15	11923	A <sub>1</sub> -B <sub>4</sub> -C <sub>7</sub>	12.41	15.29	19.03	0.582	0.580	0.575	0.579
393.25	11923	A <sub>2</sub> -B <sub>5</sub> -C <sub>8</sub>	15.06	18.57	23.16	0.708	0.706	0.701	0.705
395.19	11923	A <sub>3</sub> -B <sub>6</sub> -C <sub>9</sub>	17.95	22.31	27.71	0.846	0.850	0.841	0.846
<i>m</i> -Nitrobenzamida									
367.15	23974	A <sub>1</sub> -B <sub>4</sub> -C <sub>7</sub>	3.91	4.89	6.08	0.088	0.089	0.088	0.090
369.29	23974	A <sub>2</sub> -B <sub>5</sub> -C <sub>8</sub>	4.95	6.05	7.57	0.112	0.111	0.110	0.111
371.22	23974	A <sub>3</sub> -B <sub>6</sub> -C <sub>9</sub>	6.06	7.41	9.25	0.138	0.136	0.135	0.137
373.15	19498	A <sub>1</sub> -B <sub>4</sub> -C <sub>7</sub>	6.12	7.37	9.43	0.171	0.167	0.170	0.169
375.28	19498	A <sub>2</sub> -B <sub>5</sub> -C <sub>8</sub>	7.49	9.38	11.48	0.210	0.213	0.208	0.210
377.21	19498	A <sub>3</sub> -B <sub>6</sub> -C <sub>9</sub>	9.22	11.37	14.22	0.260	0.259	0.258	0.259
379.15	16782	A <sub>1</sub> -B <sub>4</sub> -C <sub>7</sub>	9.70	12.18	15.12	0.318	0.323	0.319	0.320
381.25	16782	A <sub>2</sub> -B <sub>5</sub> -C <sub>8</sub>	11.78	14.67	18.33	0.387	0.390	0.388	0.388
383.21	16782	A <sub>3</sub> -B <sub>6</sub> -C <sub>9</sub>	14.50	17.76	22.43	0.478	0.474	0.476	0.476
385.16	10774	A <sub>1</sub> -B <sub>4</sub> -C <sub>7</sub>	11.56	14.02	17.77	0.595	0.584	0.589	0.589
387.31	10774	A <sub>2</sub> -B <sub>5</sub> -C <sub>8</sub>	14.00	17.33	21.55	0.723	0.724	0.716	0.721
389.20	10774	A <sub>3</sub> -B <sub>6</sub> -C <sub>9</sub>	16.88	20.80	26.04	0.874	0.871	0.868	0.871

Tabela 3.4 (cont.)

T/K <sup>b</sup>	t/s	Orifícios	m/mg			p/Pa <sup>b</sup>			
			m <sub>p</sub>	m <sub>m</sub>	m <sub>g</sub>	p <sub>p</sub>	p <sub>m</sub>	p <sub>g</sub>	p <sub>média</sub>
<i>p</i> -Nitrobenzamida									
379.14	23809	A <sub>1</sub> -B <sub>4</sub> -C <sub>7</sub>	4.60	5.74	7.01	0.106	0.107	0.104	0.106
381.29	23809	A <sub>2</sub> -B <sub>5</sub> -C <sub>8</sub>	5.62	6.90	8.83	0.130	0.129	0.132	0.130
383.21	23809	A <sub>3</sub> -B <sub>6</sub> -C <sub>9</sub>	6.84	8.65	10.66	0.159	0.163	0.160	0.161
385.15	18742	A <sub>1</sub> -B <sub>4</sub> -C <sub>7</sub>	6.64	8.22	10.12	0.196	0.197	0.193	0.195
387.24	18742	A <sub>2</sub> -B <sub>5</sub> -C <sub>8</sub>	8.11	10.04	12.27	0.241	0.241	0.234	0.239
389.20	18742	A <sub>3</sub> -B <sub>6</sub> -C <sub>9</sub>	9.71	11.98	15.04	0.289	0.288	0.288	0.288
391.17	16629	A <sub>1</sub> -B <sub>4</sub> -C <sub>7</sub>	10.65	13.27	16.33	0.358	0.361	0.353	0.357
393.28	16629	A <sub>2</sub> -B <sub>5</sub> -C <sub>8</sub>	12.86	16.49	19.89	0.433	0.450	0.432	0.438
395.23	16629	A <sub>3</sub> -B <sub>6</sub> -C <sub>9</sub>	15.55	19.21	23.97	0.525	0.525	0.522	0.524
397.16	11280	A <sub>1</sub> -B <sub>4</sub> -C <sub>7</sub>	12.45	15.43	18.96	0.622	0.623	0.610	0.618
399.25	11280	A <sub>2</sub> -B <sub>5</sub> -C <sub>8</sub>	15.07	18.70	23.48	0.754	0.757	0.757	0.756
401.21	11280	A <sub>3</sub> -B <sub>6</sub> -C <sub>9</sub>	18.14	22.51	28.07	0.910	0.914	0.907	0.910

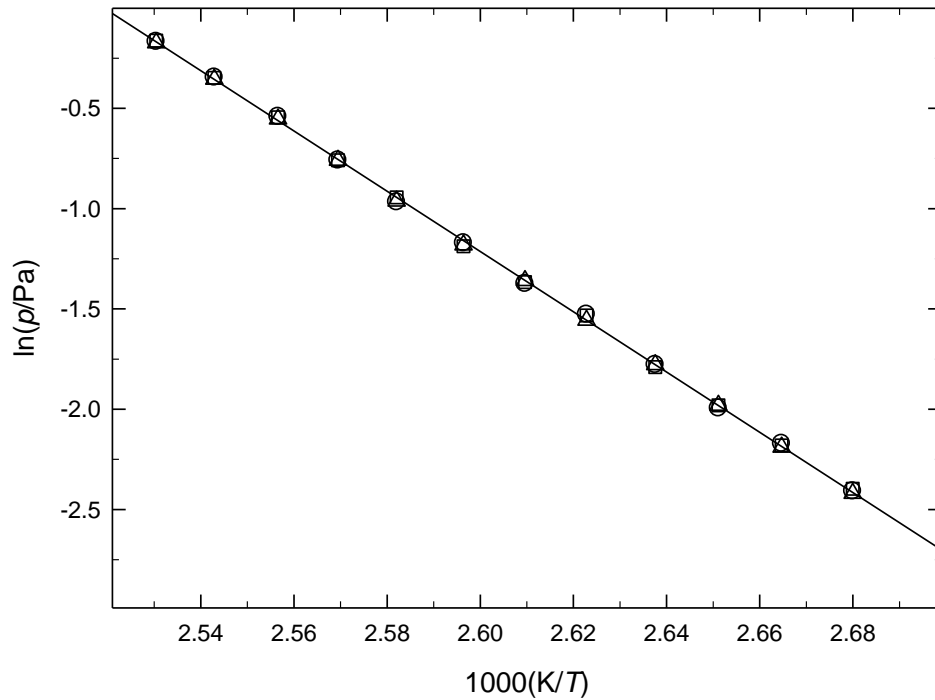
<sup>a</sup>Incertezas estimadas:  $u(T/K) = 0.01$ ;  $u(p/Pa) = 0.01$ . <sup>b</sup>Os índices p, m, g dizem respeito aos resultados relativos aos orifícios de efusão pequenos (A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub>, A<sub>3</sub>), médios (B<sub>4</sub>, B<sub>5</sub>, B<sub>6</sub>) e grandes (C<sub>7</sub>, C<sub>8</sub>, C<sub>9</sub>), respetivamente.

Tabela 3.5. Propriedades termodinâmicas determinadas por ajuste da equação de Clarke-Glew aos resultados de pressão de vapor das nitrobenzamidas na fase cristalina.

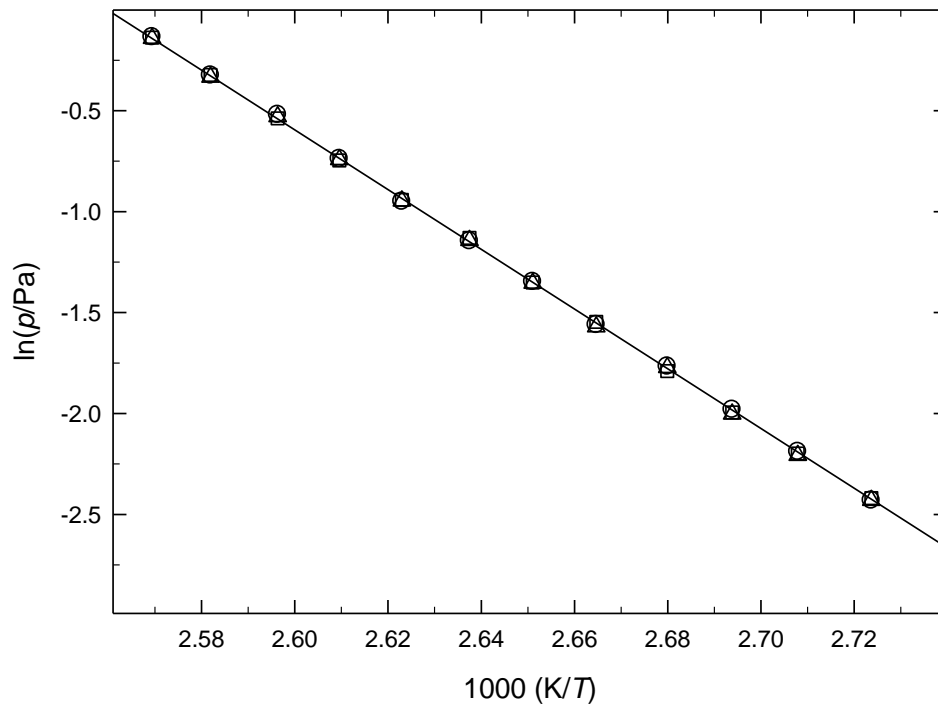
$\Delta T$	$\theta$	$\Delta_{cr}^g G_m^o(\theta)$	$p(\theta)^a$	$\Delta_{cr}^g H_m^o(\theta)$	$\Delta_{cr}^g S_m^o(\theta)^b$	$R^2$	$-\Delta_{cr}^g C_{p,m}^o(\theta)$	$s^c$
K	K	kJ·mol <sup>-1</sup>	Pa	kJ·mol <sup>-1</sup>	J·K <sup>-1</sup> ·mol <sup>-1</sup>		J·K <sup>-1</sup> ·mol <sup>-1</sup>	
<i>o</i> -Nitrobenzamida								
373.1–395.2	298.15	59.95 ± 0.14	3.14×10 <sup>-6</sup>	127.5 ± 0.6	226.6 ± 2.1	0.9997	30.9 <sup>d</sup>	0.0125
	384.16 <sup>e</sup>	40.80 ± 0.01		124.9 ± 0.6				
	298.15 <sup>f</sup>			117.9 ± 2.4				
<i>m</i> -Nitrobenzamida								
367.2–389.2	298.15	57.95 ± 0.10	7.04×10 <sup>-6</sup>	125.5 ± 0.5	226.6 ± 1.7	0.9999	31.1 <sup>d</sup>	0.0096
	378.18 <sup>e</sup>	40.13 ± 0.01		123.0 ± 0.5				
	298.15 <sup>f</sup>			108.8 ± 1.6				
<i>p</i> -Nitrobenzamida								
379.1–401.2	298.15	60.88 ± 0.11	2.16×10 <sup>-6</sup>	126.4 ± 0.5	219.8 ± 1.7	0.9999	31.0 <sup>d</sup>	0.0088
	390.18 <sup>e</sup>	41.04 ± 0.01		123.6 ± 0.5				
	298.15 <sup>f</sup>			114.2 ± 1.5				

<sup>a</sup>Valores calculados através da equação 2.19; <sup>b</sup>Valores calculados através da equação 3.6; <sup>c</sup>Desvio padrão do ajuste (regressão linear pelo método dos mínimos quadrados), definido como  $s = \left[ \sum_{i=1}^n (\ln p - \ln p_{calc})_i^2 / (n-m) \right]^{1/2}$  onde  $n$  é o

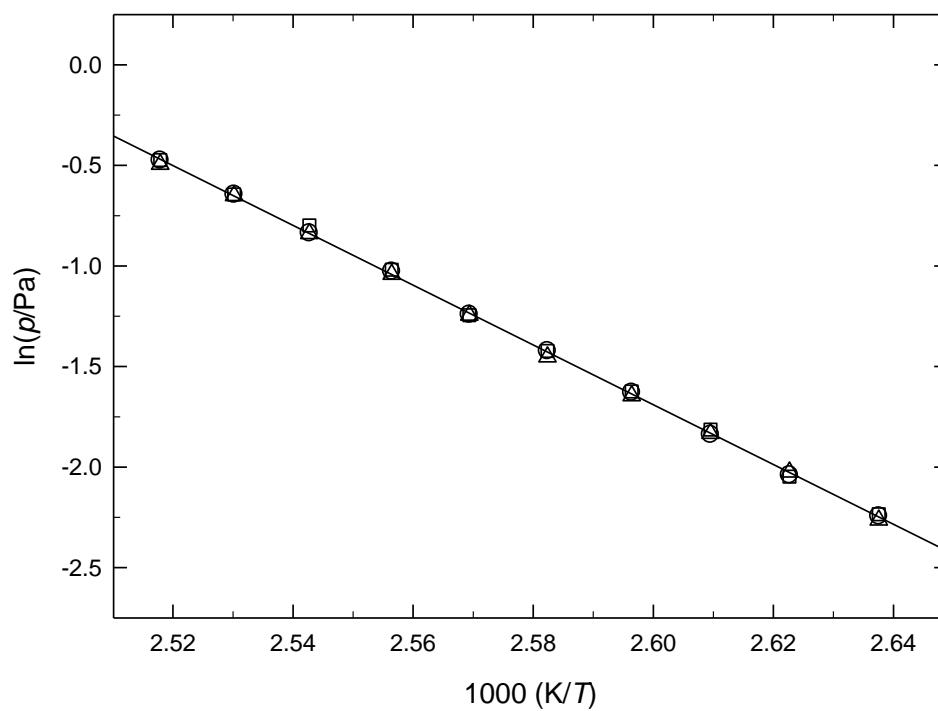
número de ensaios e  $m$  é o número de parâmetros ajustáveis da equação de Clarke-Glew (eq. 2.18);  $\alpha$  Valor estimado através da equação 3.5;  $\theta$  Temperatura média;  $f$  Valores apresentados por Ximello *et al.* [6], calculados a partir  $\Delta_{cr}^g H_m^o(298.15\text{ K}) = \Delta_1^g H_m^o(298.15\text{ K}) + \Delta_{cr}^l H_m^o(298.15\text{ K})$ .



**Figura 3.1.** Representação gráfica de  $\ln p$  vs  $1/T$  para os resultados obtidos para a *o*-nitrobenzamida.  $\circ$ , orifícios pequenos;  $\square$ , orifícios médios;  $\Delta$ , orifícios grandes.



**Figura 3.2.** Representação gráfica de  $\ln p$  vs  $1/T$  para os resultados obtidos para a *m*-nitrobenzamida.  $\circ$ , orifícios pequenos;  $\square$ , orifícios médios;  $\Delta$ , orifícios grandes.

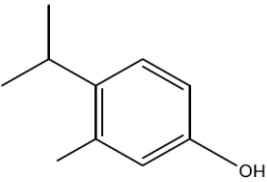
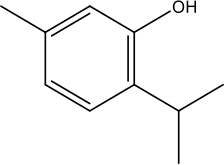
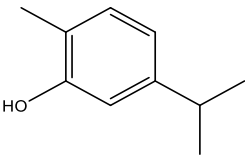


**Figura 3.3.** Representação gráfica de  $\ln p$  vs  $1/T$  para os resultados obtidos para a *p*-nitrobenzamida.  $\circ$ , orifícios pequenos;  $\square$ , orifícios médios;  $\Delta$ , orifícios grandes.

### 3.3. Derivados do fenol

#### 3.3.1. Caracterização e análise de pureza

Tabela 3.6. Caracterização, purificação e análise de pureza dos fenóis.

Composto			
Nome	4-isopropil-3-metil fenol ( <i>o</i> -Cimeno-5-ol)	2-isopropil-5-metil fenol (Timol)	5-isopropil-2-metil fenol (Carvacrol)
CAS	3228-02-2	89-83-8	499-75-2
Origem	<i>Sigma Aldrich</i>		
Pureza inicial <sup>a</sup>	0.99	0.995	0.99
Purificação	Sublimação	--	--
Pureza final <sup>b</sup>	0.9979	0.9984	0.9992
Método de análise <sup>c</sup>	GC		

<sup>a</sup>Certificado de análise ou grau de pureza mínimo assegurado pelo fabricante; <sup>b</sup>Fração mássica;

<sup>c</sup>Cromatografia gasosa

## 3.3.2. Calorimetria diferencial de varrimento (DSC)

Tabela 3.7. Temperatura, entalpia e entropia molares de fusão dos compostos o-cimeno-5-ol e timol.

Exp.	$T_{\text{fus}}(\text{onset})$ K	$\Delta_{\text{cr}}^1 H_{\text{m}}^0(T_{\text{fus}})$ kJ·mol <sup>-1</sup>	$\Delta_{\text{cr}}^1 S_{\text{m}}^0(T_{\text{fus}})$ J·K <sup>-1</sup> ·mol <sup>-1</sup>	$T_{\text{tr}}^a$ K	$\Delta_{\text{cr}}^1 H_{\text{m}}^0(T_{\text{tr}})^b$ kJ·mol <sup>-1</sup>	$\Delta_{\text{cr}}^1 S_{\text{m}}^0(T_{\text{tr}})^c$ J·K <sup>-1</sup> ·mol <sup>-1</sup>
o-Cimeno-5-ol						
1	383.56	27.70				
2	383.56	27.61				
3	383.37	27.62				
4	383.67	26.70				
Média	$383.54 \pm 0.18^d$	$27.66 \pm 0.22^d$	$72.1 \pm 0.6^e$			
Lit.	$386 \pm 2^f$ [7]					
				382.6	$28.2 \pm 0.3$	$73.7 \pm 0.9$
Timol						
1	321.99	19.03				
2	322.20	19.06				
3	322.22	19.00				
4	322.13	19.17				
Média	$322.14 \pm 0.16^d$	$19.07 \pm 0.23^d$	$59.2 \pm 0.7^e$			
Lit.	322.7 [8]	22.1 [8]				
	322.8 [9]	17.54 [9]				
	322.0 [10]	17.4 [10]				
	322.4 [11]	20.99 [11]				
	324.0 [12]	19.12 [12]				
	324.2 [13]	22.18 [13]				
				321.6	$20.7 \pm 0.1$	$64.4 \pm 0.8$

<sup>a</sup>Temperatura do ponto triplo. <sup>b</sup>Calculado a partir dos valores de  $\Delta_{\text{cr}}^g H_{\text{m}}^0(T_{\text{tr}})$  e  $\Delta_{\text{l}}^g H_{\text{m}}^0(T_{\text{tr}})$  apresentados na tabela 3.9. <sup>c</sup>Calculado a partir dos valores de  $\Delta_{\text{cr}}^g S_{\text{m}}^0(T_{\text{tr}})$  e  $\Delta_{\text{l}}^g S_{\text{m}}^0(T_{\text{tr}})$  apresentados na tabela 3.9. <sup>d</sup>Incerteza calculada pelo método dos mínimos quadrados, combinando a incerteza da média dos resultados de cada experiência com a incerteza da calibração do DSC;  $u(T/K) = 0.12$ ;  $u(\Delta_{\text{cr}}^1 H_{\text{m}}^0(T_{\text{fus}}) / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) = 0.22$ . <sup>e</sup>Incerteza calculada a partir do método dos mínimos quadrados. <sup>f</sup>Média de oito valores individuais [7].

As propriedades de fusão do composto 5-isopropil-2-metilfenol (carvacrol), líquido à temperatura ambiente, não foram determinadas uma vez que não foi possível cristalizá-lo.

### 3.3.3. Pressões de vapor

**Tabela 3.8.** Pressões de vapor dos fenóis determinadas pelos métodos de efusão e estático<sup>a</sup>

<i>T</i> /K	<i>p</i> /Pa	100Δ <i>p</i> / <i>p</i> <sup><i>b</i></sup>	<i>T</i> /K	<i>p</i> /Pa	100Δ <i>p</i> / <i>p</i> <sup><i>b</i></sup>	<i>T</i> /K	<i>p</i> /Pa	100Δ <i>p</i> / <i>p</i> <sup><i>b</i></sup>
<b>o-Cimeno-5-ol</b>								
<i>Fase cristalina</i> (método de efusão de Knudsen) <sup><i>c</i></sup>								
293.32	0.065	1.3	301.34	0.181	-2.2	309.25	0.498	0.3
295.37	0.083	-1.9	303.26	0.236	-0.1	311.11	0.625	0.6
297.24	0.110	1.4	305.11	0.301	0.9	313.30	0.804	-0.3
299.12	0.139	0.1	307.32	0.388	-1.1	315.26	1.021	0.6
<i>Fase cristalina</i> (método estático)								
312.95	0.79	1.4	336.70	10.84	-0.5	360.41	105.4	0.3
314.93	0.99	0.3	338.66	13.27	-0.3	362.38	126.0	0.7
316.89	1.25	0.6	340.66	16.33	0.3	364.36	148.7	0.0
318.89	1.58	0.8	342.63	19.81	-0.1	366.32	176.1	0.0
320.86	1.97	0.3	344.61	24.08	0.0	368.27	208.9	0.4
322.84	2.44	-0.7	346.56	29.02	-0.3	370.14	245.4	0.7
324.83	3.04	-0.9	348.57	35.01	-0.9	372.25	289.1	-0.5
326.82	3.79	-0.8	350.51	42.88	1.0	374.14	337.4	-0.6
328.78	4.64	-1.9	352.51	51.75	1.1	376.45	406.2	-0.9
330.76	5.80	-0.9	354.44	61.63	0.6	378.12	465.3	-0.8
332.74	7.18	-0.5	356.45	74.93	1.8	380.04	544.4	-0.4
334.72	8.85	-0.3	358.44	88.95	0.9			
<i>Fase líquida</i> (método estático)								
346.46	70.45 <sup><i>d</i></sup>	-0.2	364.21	229.0 <sup><i>d</i></sup>	0.4	382.03	640.0 <sup><i>d</i></sup>	-1.2
348.46	81.45 <sup><i>d</i></sup>	0.4	366.28	259.0 <sup><i>d</i></sup>	0.0	383.98	724.3	0.5
350.44	92.95 <sup><i>d</i></sup>	0.0	368.28	291.4 <sup><i>d</i></sup>	-0.4	386.06	808.7	0.2
352.37	106.0 <sup><i>d</i></sup>	0.0	370.18	328.2 <sup><i>d</i></sup>	0.1	387.92	893.6	0.3
354.39	121.0 <sup><i>d</i></sup>	-0.3	372.13	369.6 <sup><i>d</i></sup>	0.4	389.98	994.0	0.1
356.28	137.3 <sup><i>d</i></sup>	-0.1	374.11	414.8 <sup><i>d</i></sup>	0.3	391.95	1101	0.0
358.32	156.6 <sup><i>d</i></sup>	-0.2	376.11	464.9 <sup><i>d</i></sup>	0.2	393.91	1217	0.0
360.24	177.6 <sup><i>d</i></sup>	0.0	378.08	519.5 <sup><i>d</i></sup>	0.0	395.81	1340	-0.1
362.27	202.0 <sup><i>d</i></sup>	0.0	380.07	577.8 <sup><i>d</i></sup>	-0.5			

**Tabela 3.8 (cont.)**

<i>T/K</i>	<i>p/Pa</i>	$100\Delta p/p^b$	<i>T/K</i>	<i>p/Pa</i>	$100\Delta p/p^b$	<i>T/K</i>	<i>p/Pa</i>	$100\Delta p/p^b$
Timol								
<i>Fase cristalina (método estático)</i>								
283.14	0.33	-0.6	297.02	1.97	0.8	310.82	9.71	0.7
285.08	0.43	0.0	298.97	2.44	-1.3	312.83	12.05	0.3
287.07	0.56	0.3	300.91	3.07	-1.4	314.79	14.80	-0.3
289.02	0.73	1.5	302.94	3.97	0.5	316.81	18.30	-0.6
291.02	0.93	0.2	304.93	5.03	1.2	318.77	22.51	-0.5
293.05	1.19	-0.7	306.90	6.24	0.3			
295.01	1.51	-1.2	308.83	7.77	0.5			
<i>Fase líquida (método estático)</i>								
302.96	6.43 <sup>d</sup>	1.8	324.76	38.57	-0.6	346.58	182.4	0.2
304.94	7.57 <sup>d</sup>	0.3	326.80	45.39	0.1	348.43	205.2	0.0
306.86	8.96 <sup>d</sup>	0.2	328.76	52.51	0.0	350.54	235.1	0.0
308.86	10.50 <sup>d</sup>	-1.4	330.76	61.08	0.4	352.44	264.3	-0.3
310.82	12.52 <sup>d</sup>	-0.6	332.68	70.08	0.1	354.49	300.4	-0.3
312.79	14.90 <sup>d</sup>	0.2	334.70	81.33	0.5	356.35	338.0	0.1
314.86	17.49 <sup>d</sup>	-1.0	336.66	92.85	-0.1	358.43	380.2	-0.7
316.80	20.61 <sup>d</sup>	-0.5	338.66	107.6	0.7	360.33	428.0	-0.3
318.82	24.19 <sup>d</sup>	-0.8	340.58	122.2	0.2	362.39	485.0	0.1
320.76	28.38 <sup>d</sup>	-0.2	342.62	141.0	0.7			
322.78	33.46	0.4	344.47	159.0	0.4			
Carvacrol								
<i>Fase líquida (método estático)</i>								
300.92	4.00	1.9	324.69	29.52	-0.4	348.44	163.9	1.6
302.89	4.76	1.1	326.65	34.72	0.7	350.40	183.1	-0.1
304.87	5.62	-0.3	328.64	40.37	0.6	352.38	206.2	-0.9
306.85	6.61	-1.8	330.61	46.37	-0.3	354.39	237.3	0.5
308.81	7.95	-0.7	332.63	53.79	-0.3	356.33	266.5	0.0
310.81	9.40	-1.3	334.55	62.42	0.6	358.31	300.5	-0.2
312.80	11.31	0.2	336.57	71.66	-0.1	360.28	340.6	0.4
314.76	13.26	-0.4	338.57	82.68	0.1	362.24	381.0	-0.1
316.76	15.77	0.3	340.58	94.86	-0.2	364.23	424.6	-1.1
318.74	18.46	-0.1	342.50	109.0	0.5	366.19	481.0	0.0
320.77	21.79	0.1	344.52	124.7	0.3			
322.75	25.35	-0.5	346.49	141.6	-0.2			

<sup>a</sup>Incertezas estimadas:  $u(T/K) = 0.01$ ;  $u(p/Pa) = 0.01 + 0.0025 (p/Pa)$  para as pressões de vapor medidas com o manómetro 1;  $u(p/Pa) = 0.1 + 0.0025 (p/Pa)$  para as pressões de vapor medidas com o manómetro 2 e  $u(p/Pa) = 0.01$  para as pressões de vapor determinadas pelo método de efusão. <sup>b</sup> $\Delta p = p - p_{calc.}$ , <sup>c</sup>Valor médio das pressões de vapor determinadas pelo método de efusão de Knudsen, utilizando orifícios pequenos, médios e grandes. <sup>d</sup>Pressões de vapor do líquido sobrearrefecido.

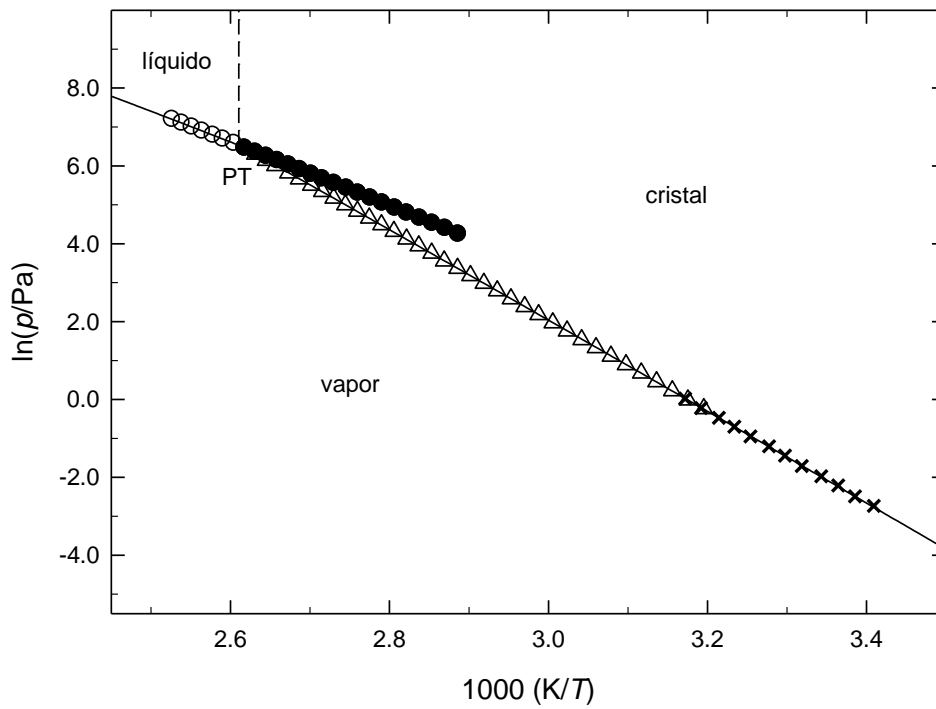
**Tabela 3.9.** Propriedades termodinâmicas determinadas por ajuste da equação de Clarke-Glew aos resultados de pressão de vapor dos fenóis, nas fases cristalina e/ou líquida.

$\Delta T$	$\theta$	$\Delta_{cr,l}^g G_m^o(\theta)$	$p(\theta)^a$	$\Delta_{cr,l}^g H_m^o(\theta)$	$\Delta_{cr,l}^g S_m^o(\theta)^b$	$R^2$	$-\Delta_{cr,l}^g C_{p,m}^o(\theta)$	$s^c$
K	K	kJ·mol <sup>-1</sup>	Pa	kJ·mol <sup>-1</sup>	J·K <sup>-1</sup> ·mol <sup>-1</sup>		J·K <sup>-1</sup> ·mol <sup>-1</sup>	
<b>o-Cimeno-5-ol</b>								
<i>Fase cristalina (método estático)</i>								
	298.15	33.79 ± 0.02	0.120	98.3 ± 0.4	216.4 ± 1.3	1.0000	36.5 ± 7.7 <sup>d</sup>	0.0082
313.0–380.0	346.50 <sup>e</sup>	23.47 ± 0.01		96.5 ± 0.1				
	382.58 <sup>f</sup>	15.93 ± 0.01	668	95.2 ± 0.3	207.2 ± 0.8			
<i>Fase cristalina (método de efusão de Knudsen)</i>								
293.3–315.3	298.15	33.75 ± 0.01	0.122	97.0 ± 0.4	212.1 ± 1.3	0.9998	36.5 ± 7.7 <sup>d</sup>	0.0122
	304.29 <sup>e</sup>	32.45 ± 0.01		96.8 ± 0.4				
<i>Fase líquida<sup>g</sup></i>								
	298.15	28.06 ± 0.06	1.21	74.2 ± 0.6	154.8 ± 2.0	1.0000	86.4 ± 8.3 <sup>d</sup>	0.0036
346.5–395.8	371.14 <sup>e</sup>	17.47 ± 0.01		67.9 ± 0.1				
	382.58 <sup>f</sup>	15.93 ± 0.01	668	67.0 ± 0.1	133.5 ± 0.3			
<b>Timol</b>								
<i>Fase cristalina</i>								
283.1-318.8	298.15	26.54 ± 0.01	2.24	89.0 ± 0.1	209.5 ± 0.3	1.0000	35.9 <sup>h</sup>	0.0085
	300.96 <sup>e</sup>	25.95 ± 0.01		88.9 ± 0.1				
	321.60 <sup>f</sup>	21.66 ± 0.01	30.3	88.2 ± 0.1	206.9 ± 0.3			
273.9-294.7	298.15	26.64 ± 0.01 <sup>i</sup>		74.7 ± 0.3 <sup>j</sup>				
293-323	303 <sup>j</sup>			89.1 ± 4.5				
229-312	270 <sup>k</sup>			69.0				
273-313				91.2 ± 4.1 <sup>l,m</sup>				
283-323	298.15 <sup>m</sup>			91.5				
<i>Fase líquida<sup>g</sup></i>								
303.0–362.4	298.15	25.07 ± 0.01	4.05	69.4 ± 0.2	148.7 ± 0.7	1.0000	84.9 ± 7.2 <sup>d</sup>	0.0061
	332.68 <sup>e</sup>	20.09 ± 0.01		66.5 ± 0.1				
	321.60 <sup>f</sup>	21.66 ± 0.01	30.3	67.5 ± 0.1	142.5 ± 0.7			
333-433	298.15 <sup>n</sup>			70.9				
	298.15 <sup>o</sup>			68.7				
393-433	298.15 <sup>p</sup>			70.5				
337.5-505.0	298.15 <sup>q</sup>	25.07 ± 0.01		69.4 ± 0.1				

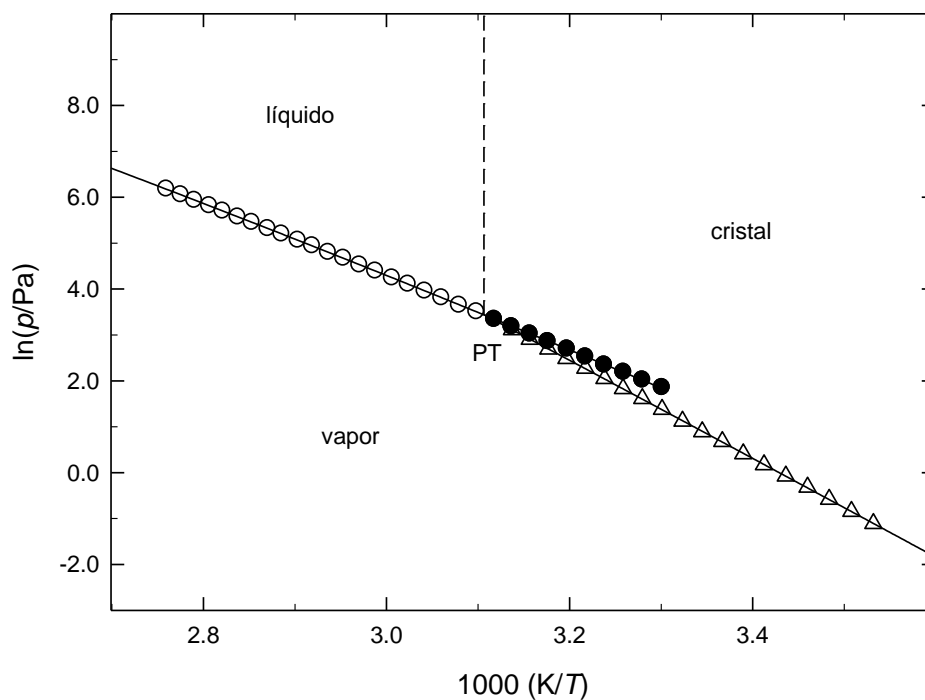
Tabela 3.9. (cont.)

$\Delta T$	$\theta$	$\Delta_{\text{cr,l}}^{\text{g}} G_{\text{m}}^{\text{o}}(\theta)$	$p(\theta)^a$	$\Delta_{\text{cr,l}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^{\text{o}}(\theta)$	$\Delta_{\text{cr,l}}^{\text{g}} S_{\text{m}}^{\text{o}}(\theta)^b$	$R^2$	$-\Delta_{\text{cr,l}}^{\text{g}} C_{\rho,\text{m}}^{\text{o}}(\theta)$	$s^c$
K	K	kJ·mol <sup>-1</sup>	Pa	kJ·mol <sup>-1</sup>	J·K <sup>-1</sup> ·mol <sup>-1</sup>		J·K <sup>-1</sup> ·mol <sup>-1</sup>	
Carvacrol								
<i>Fase líquida</i>								
300.9–366.2	298.15	25.80 ± 0.01	3.02	70.3 ± 0.2	149.3 ± 0.7	1.0000	85.1 ± 7.1 <sup>d</sup>	0.0076
	333.56 <sup>e</sup>	20.68 ± 0.01		67.3 ± 0.1				
330-422	345 <sup>f</sup>			66.2				
	298.15 <sup>g</sup>			68.2				
387-512	402 <sup>t</sup>			59.4				
343-510	298.15 <sup>u</sup>	25.26 ± 0.17		67.7 ± 0.6				

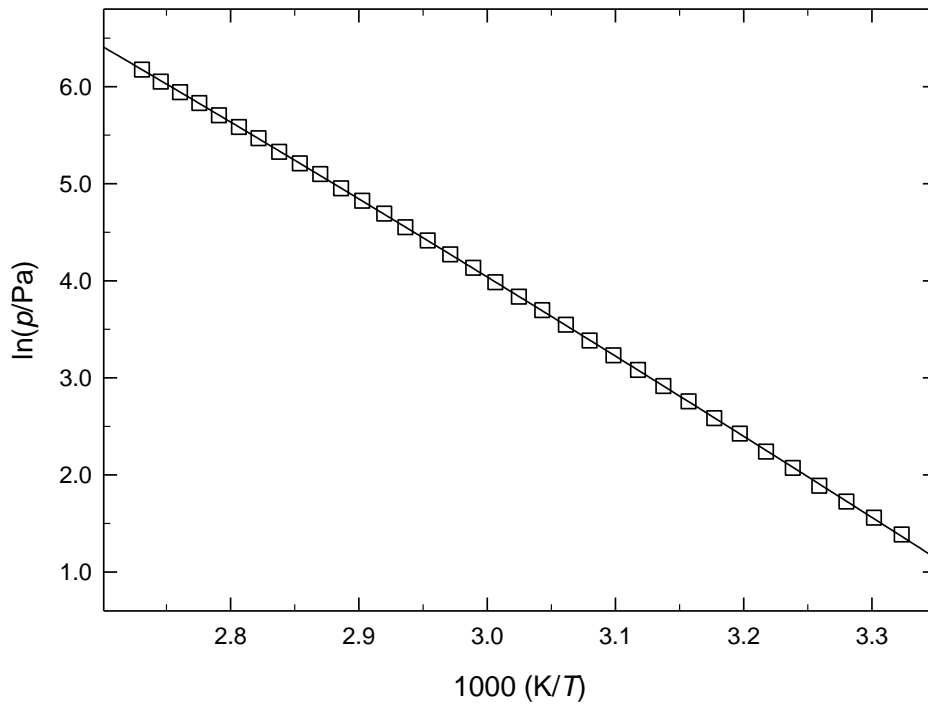
<sup>a</sup>Valores calculados através da equação 2.19; <sup>b</sup>Valores calculados através da equação 3.6; <sup>c</sup>Desvio padrão do ajuste (regressão linear pelo método dos mínimos quadrados), definido como  $s = \left[ \sum_{i=1}^n (\ln p - \ln p_{\text{calc}})_i^2 / (n-m) \right]^{1/2}$  onde  $n$  é o número de ensaios e  $m$  é o número de parâmetros ajustáveis da equação de Clarke-Glew (eq. 2.18); <sup>d</sup>Parâmetro determinado por ajuste da equação de Clarke-Glew (eq. 2.18) aos resultados de pressão de vapor-temperatura; <sup>e</sup>Temperatura média; <sup>f</sup>Temperatura do ponto triplo; <sup>g</sup>Líquido sobrearrefecido; <sup>h</sup>Valor estimado a partir da equação 3.5. <sup>i</sup>Valores calculados neste trabalho a partir de pressões de vapor apresentadas por Aihara [14], utilizando o valor determinado  $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} C_{\rho,\text{m}}^{\text{o}}(298.15 \text{ K}) = -35.9 \text{ J·K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ . <sup>j</sup>Referência [15]. <sup>k</sup>Referência [16]. <sup>l</sup>Referência [17]. <sup>m</sup>Referência [18]. <sup>n</sup>Referência [19]. <sup>o</sup>Referência [20]. <sup>p</sup>Referência [21]. <sup>q</sup>Valores calculados neste trabalho a partir de pressões de vapor apresentadas por Stull [22], utilizando o valor determinado  $\Delta_{\text{l}}^{\text{g}} C_{\rho,\text{m}}^{\text{o}}(298.15 \text{ K}) = -84.9 \pm 7.2 \text{ J·K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ . <sup>r</sup>Referência [23]. <sup>s</sup>Referência [20]. <sup>t</sup>Referência [24]. <sup>u</sup>Valores calculados neste trabalho a partir de pressões de vapor apresentadas por Stull [22], utilizando o valor determinado  $\Delta_{\text{l}}^{\text{g}} C_{\rho,\text{m}}^{\text{o}}(298.15 \text{ K}) = -85.1 \pm 7.1 \text{ J·K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$



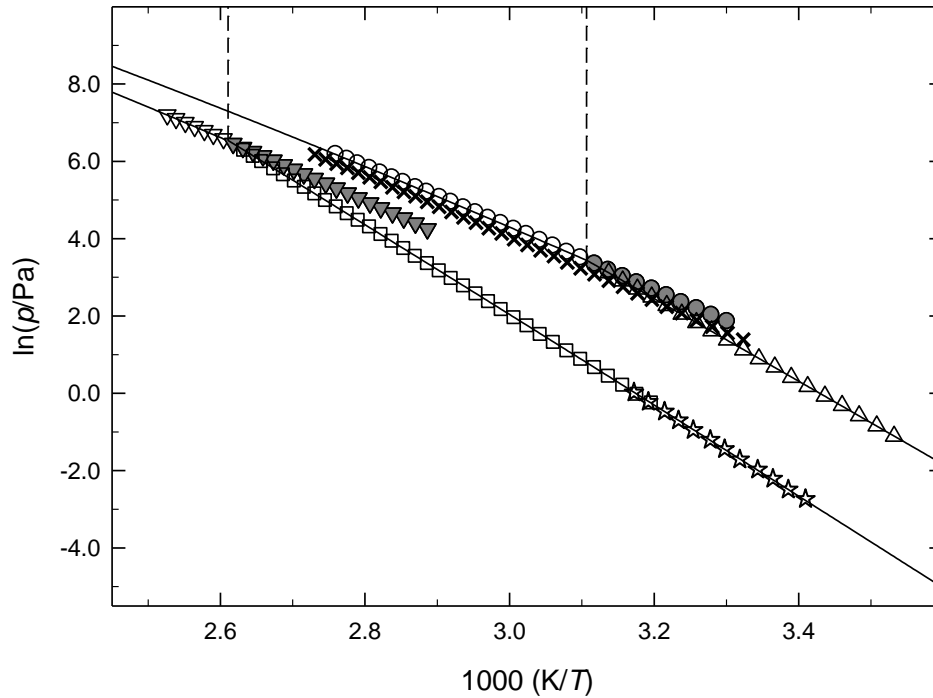
**Figura 3.4.** Diagrama de fases  $\ln p$  vs  $1/T$  para o  $\sigma$ -cimeno-5-ol.  $\circ$ , eq. líquido-vapor;  $\Delta$ , eq. cristal-vapor (método estático);  $\times$ , eq. cristal-vapor (método efusão – valores médios);  $\bullet$ , eq. metaestável líquido sobrearrefecido-vapor; PT, ponto triplo ( $T = 382.6$  K,  $p = 668$  Pa).



**Figura 3.5.** Diagrama de fases  $\ln p$  vs  $1/T$  para o timol.  $\circ$ , eq. líquido-vapor;  $\Delta$ , eq. cristal-vapor;  $\bullet$ , eq. metaestável líquido sobrearrefecido-vapor; PT, ponto triplo ( $T = 321.6$  K,  $p = 30.3$  Pa).



**Figura 3.6.** Representação gráfica de  $\ln p$  vs  $1/T$  para o carvacrol.  $\square$ , eq. líquido-vapor.

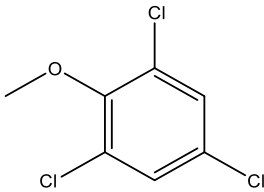
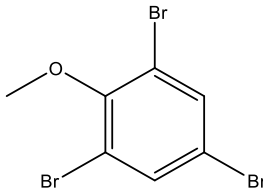
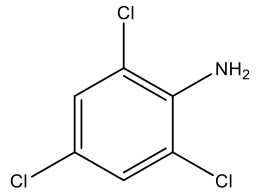


**Figura 3.7.** Representação gráfica de  $\ln p$  vs  $1/T$  para os resultados obtidos para os três fenóis estudados. Timol:  $\circ$ , eq. líquido-vapor;  $\Delta$ , eq. cristal-vapor;  $\bullet$ , eq. metaestável líquido sobrearrefecido-vapor. *o*-Cimeno-5-ol:  $\nabla$ , eq. líquido-vapor;  $\square$ , eq. cristal-vapor (método estático);  $\star$ , eq. cristal-vapor (método efusão);  $\blacktriangledown$ , eq. metaestável líquido sobrearrefecido-vapor. Carvacrol:  $\times$ , eq. líquido-vapor.

### 3.4. Derivados halogenados do benzeno

#### 3.4.1. Caracterização e análise de pureza

**Tabela 3.10.** Caracterização, purificação e análise de pureza dos derivados do anisol e da anilina

<b>Composto</b>			
<b>Nome</b>	2,4,6-tricloroanisol	2,4,6-tribromoanisol	2,4,6-tricloroanilina
<b>CAS</b>	7250-94-4	607-99-8	634-93-5
<b>Origem</b>	<i>Sigma-Aldrich</i>		
<b>Pureza inicial<sup>a</sup></b>	0.999	0.999	≥ 0.98
<b>Purificação</b>			
<b>Pureza final<sup>b</sup></b>	0.9992	0.9998	0.9998
<b>Método de análise<sup>c</sup></b>	GC		

<sup>a</sup>Certificado de análise ou grau de pureza mínimo assegurado pelo fabricante; <sup>b</sup>Fração mássica;

<sup>c</sup>Cromatografia gasosa

### 3.4.2. Calorimetria diferencial de varrimento (DSC)

**Tabela 3.11.** Temperatura, entalpia e entropia molares de fusão dos derivados do anisol e da anilina.

Exp.	$T_{\text{fus}}(\text{onset})$ K	$\Delta_{\text{cr}}^{\text{l}} H_{\text{m}}^{\text{o}}(T_{\text{fus}})$ kJ·mol <sup>-1</sup>	$\Delta_{\text{cr}}^{\text{l}} S_{\text{m}}^{\text{o}}(T_{\text{fus}})$ J·K <sup>-1</sup> ·mol <sup>-1</sup>	$T_{\text{tr}}^{\text{a}}$ K	$\Delta_{\text{cr}}^{\text{l}} H_{\text{m}}^{\text{o}}(T_{\text{tr}})^{\text{b}}$ kJ·mol <sup>-1</sup>	$\Delta_{\text{cr}}^{\text{l}} H_{\text{m}}^{\text{o}}(T_{\text{tr}})^{\text{c}}$ J·K <sup>-1</sup> ·mol <sup>-1</sup>
2,4,6-Tricloroanisol (TCA)						
1	332.45	22.61				
2	332.47	22.08				
3	332.50	22.48				
4	332.47	22.44				
Média	$332.47 \pm 0.13^{\text{d}}$	$22.40 \pm 0.31^{\text{d}}$	$67.4 \pm 0.9^{\text{e}}$			
				332.0	$22.5 \pm 0.2$	$67.8 \pm 0.7$
2,4,6-Tribromoanisol (TBA)						
1	359.47	23.47				
2	359.56	23.43				
3	359.51	24.33				
4	359.23	24.31				
Média	$359.44 \pm 0.19^{\text{d}}$	$23.88 \pm 0.55^{\text{d}}$	$66.4 \pm 1.5^{\text{e}}$			
				360.6	$23.4 \pm 0.2$	$64.9 \pm 0.7$
2,4,6-Tricloroanilina						
1	348.48	22.07				
2	348.54	22.15				
3	348.78	22.35				
4	349.11	22.57				
Média	$348.73 \pm 0.29^{\text{d}}$	$22.28 \pm 0.22^{\text{d}}$	$63.9 \pm 0.6^{\text{e}}$			
				347.8	$23.1 \pm 0.2$	$66.4 \pm 0.7$

<sup>a</sup>Temperatura do ponto triplo. <sup>b</sup>Calculado a partir dos valores de  $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^{\text{o}}(T_{\text{tr}})$  e  $\Delta_{\text{l}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^{\text{o}}(T_{\text{tr}})$  apresentados na tabela 3.13. <sup>c</sup>Calculado a partir dos valores de  $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} S_{\text{m}}^{\text{o}}(T_{\text{tr}})$  e  $\Delta_{\text{l}}^{\text{g}} S_{\text{m}}^{\text{o}}(T_{\text{tr}})$  apresentados na tabela 3.13. <sup>d</sup>Incerteza calculada pelo método dos mínimos quadrados, combinando a incerteza da média dos resultados de cada experiência com a incerteza da calibração do DSC;  $u(T/K) = 0.12$ ;  $u(\Delta_{\text{cr}}^{\text{l}} H_{\text{m}}^{\text{o}}(T_{\text{fus}}) / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) = 0.22$ . <sup>e</sup>Incerteza calculada a partir do método dos mínimos quadrados.

### 3.4.3. Pressões de vapor

**Tabela 3.12.** Pressões de vapor dos compostos derivados do anisol e da anilina determinadas pelo método estático<sup>a</sup>

<i>T/K</i>	<i>p/Pa</i>	$100\Delta p/p^b$	<i>T/K</i>	<i>p/Pa</i>	$100\Delta p/p^b$	<i>T/K</i>	<i>p/Pa</i>	$100\Delta p/p^b$
2,4,6-Tricloroanisol (TCA)								
<i>Fase cristalina</i>								
297.11	2.39	-0.1	309.01	8.77	-0.1	320.87	28.95	-0.2
300.13	3.37	0.2	311.98	11.99	0.3	323.91	39.21	-1.0
303.10	4.62	-1.0	315.20	16.42	-1.0	326.89	51.74	0.8
306.06	6.49	1.0	317.95	21.89	-0.4	329.85	66.47	-1.4
<i>Fase líquida</i>								
319.65	35.51 <sup>c</sup>	0.8	337.68	118.0	-0.2	354.51	322.5	0.2
322.82	43.91 <sup>c</sup>	-0.4	340.63	142.4	0.3	356.47	359.3	0.1
325.77	53.84 <sup>c</sup>	-0.4	343.63	171.2	0.3	359.37	421.4	0.1
328.77	66.11 <sup>c</sup>	-0.2	346.05	197.1	-0.1	362.38	494.3	-0.2
331.73	80.60 <sup>c</sup>	0.0	348.60	229.2	0.0	365.32	580.1	0.3
334.71	97.66	-0.2	351.58	272.4	0.0	368.31	672.9	-0.4
2,4,6-Tribromoanisol (TBA)								
<i>Fase cristalina</i>								
330.66	2.84	0.2	340.54	7.47	0.7	350.42	18.81	-0.1
332.63	3.49	-0.6	342.55	9.15	-0.5	352.40	22.40	0.0
334.50	4.20	-0.4	344.50	10.86	0.6	354.32	26.60	-0.2
336.63	5.10	1.2	346.47	13.17	-0.5	356.37	31.75	-0.1
338.58	6.23	0.0	348.43	15.63	0.4			
<i>Fase líquida</i>								
336.57	8.89 <sup>c</sup>	-0.8	356.36	34.85 <sup>c</sup>	-0.2	376.07	115.2	-0.1
338.61	10.33 <sup>c</sup>	-0.8	358.31	39.46 <sup>c</sup>	-0.1	377.95	127.7	0.3
340.57	11.73 <sup>c</sup>	1.4	360.25	44.72 <sup>c</sup>	-0.3	379.95	142.6	0.4
342.54	13.69 <sup>c</sup>	-0.6	362.27	50.49	0.3	381.85	159.5	-0.3
344.50	15.49 <sup>c</sup>	0.9	364.24	56.78	0.7	383.82	177.0	0.0
346.48	17.86 <sup>c</sup>	0.5	366.22	64.59	-0.1	385.79	195.8	0.5
348.50	20.61 <sup>c</sup>	0.1	368.15	72.57	-0.5	387.78	220.3	-0.7
350.43	23.45 <sup>c</sup>	0.2	370.19	81.97	-0.5	389.79	243.6	-0.2
352.41	26.97 <sup>c</sup>	-0.5	372.11	91.83	-0.7	391.72	267.6	0.5
354.42	30.65 <sup>c</sup>	0.0	374.05	102.3	0.2			

Tabela 3.12 (cont.)

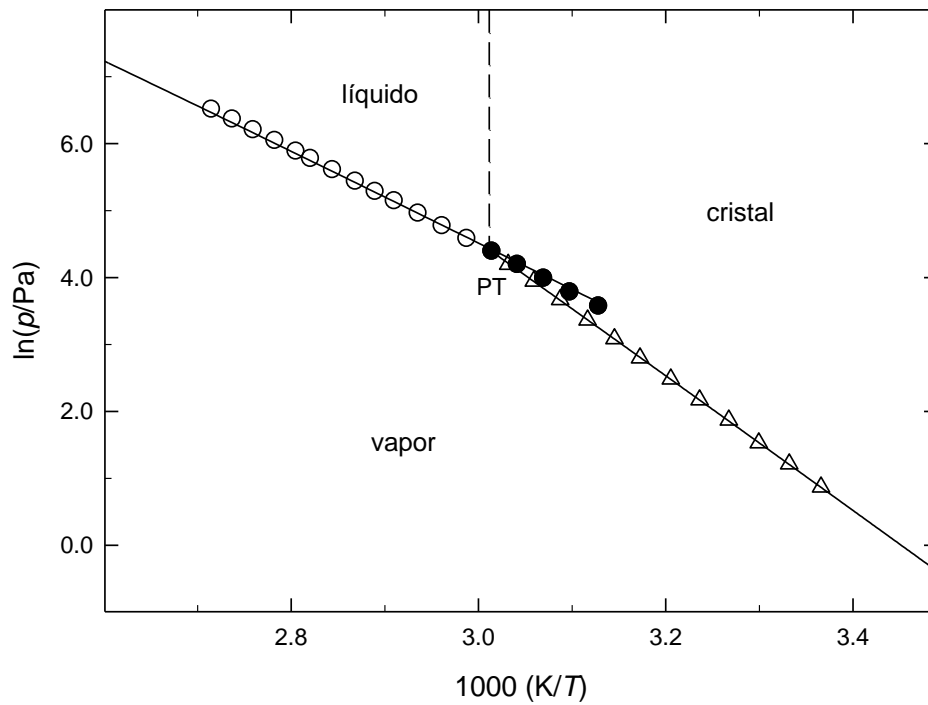
$T/K$	$p/\text{Pa}$	$100\Delta p/p^b$	$T/K$	$p/\text{Pa}$	$100\Delta p/p^b$	$T/K$	$p/\text{Pa}$	$100\Delta p/p^b$
2,4,6-Tricloroanilina								
<i>Fase cristalina</i>								
297.03	0.59	0.9	312.83	3.45	0.4	328.71	17.12	0.6
298.98	0.73	-0.7	314.85	4.24	-0.3	330.73	20.45	-0.8
300.96	0.92	-0.5	316.80	5.19	-0.3	332.66	24.86	0.6
302.89	1.15	-0.3	318.82	6.39	-0.3	334.64	29.75	0.2
304.91	1.45	0.1	320.78	7.81	-0.1	336.63	35.63	0.0
306.86	1.80	0.0	322.76	9.48	-0.5	338.66	42.65	-0.4
308.85	2.25	0.5	324.79	11.66	0.1	340.61	50.95	0.0
310.82	2.78	0.3	326.71	14.11	0.5			
<i>Fase líquida</i>								
348.53	98.78	-0.5	362.30	223.4	0.0	376.11	470.3	0.4
350.42	111.6	0.1	364.14	245.9	-0.6	378.07	517.5	0.0
352.44	125.8	-0.1	366.28	277.5	-0.3	380.05	573.5	0.3
354.40	141.9	0.2	368.26	307.3	-0.9	381.79	626.4	0.5
356.38	159.8	0.4	370.24	343.1	-0.5	383.75	684.8	-0.2
358.30	179.0	0.6	372.20	381.9	-0.1	385.79	755.9	-0.2
360.31	200.9	0.7	374.21	425.8	0.3			

<sup>a</sup>Incertezas estimadas:  $u(T/K) = 0.01$ ;  $u(p/\text{Pa}) = 0.01 + 0.0025 (p/\text{Pa})$  para as pressões de vapor medidas com o manómetro 1;  $u(p/\text{Pa}) = 0.1 + 0.0025 (p/\text{Pa})$  para as pressões de vapor medidas com o manómetro 2. <sup>b</sup> $\Delta p = p - p_{\text{calc.}}$ , <sup>c</sup>Pressões de vapor do líquido sobrearrefecido.

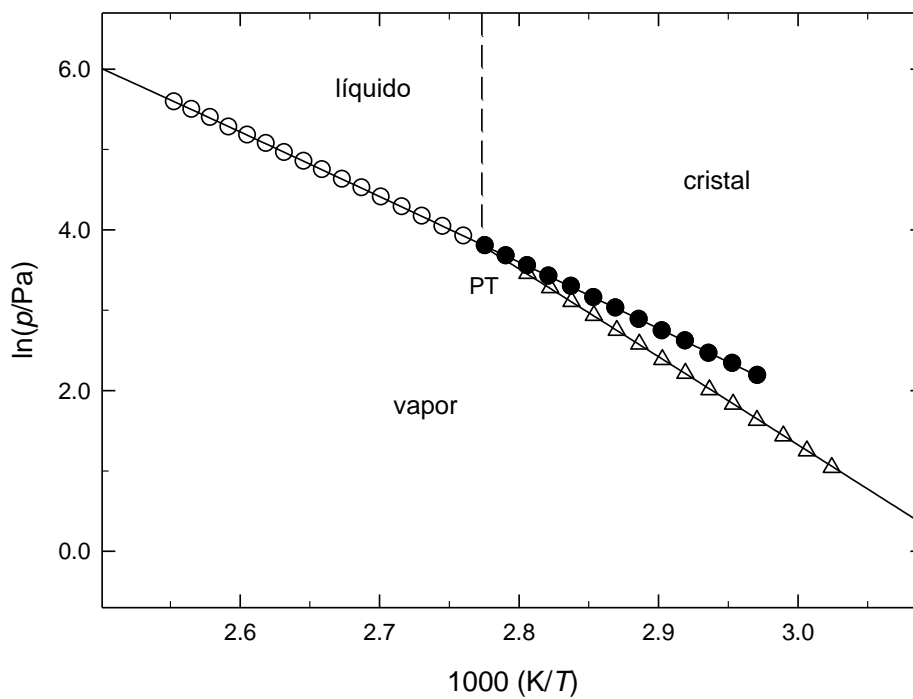
**Tabela 3.13.** Propriedades termodinâmicas determinadas por ajuste da equação de Clarke-Glew aos resultados de pressão de vapor dos compostos derivados do anisol e da anilina nas fases cristalina e líquida.

$\Delta T$	$\theta$	$\Delta_{cr,l}^g G_m^o(\theta)$	$p(\theta)^a$	$\Delta_{cr,l}^g H_m^o(\theta)$	$\Delta_{cr,l}^g S_m^o(\theta)^b$	$R^2$	$-\Delta_{cr,l}^g C_{p,m}^o(\theta)$	$s^c$
K	K	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	Pa	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$		$\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$	
<b>2,4,6-Tricloroanisol</b>								
<i>Fase cristalina</i>								
297.1–329.9	298.15	$26.08 \pm 0.01$	2.70	$83.5 \pm 0.2$	$192.6 \pm 0.7$	0.9999	$31.1^d$	0.0084
	313.48 <sup>e</sup>	$23.14 \pm 0.01$		$83.1 \pm 0.2$				
	332.05 <sup>f</sup>	$19.61 \pm 0.01$	82.3	$82.5 \pm 0.2$	$189.4 \pm 0.6$			
<i>Fase líquida<sup>g</sup></i>								
319.7–368.3	298.15	$23.84 \pm 0.02$	6.66	$62.0 \pm 0.4$	$128.0 \pm 1.3$	1.0000	$57.5 \pm 7.6^h$	0.0032
	343.98 <sup>e</sup>	$18.17 \pm 0.01$		$59.4 \pm 0.1$				
	332.05 <sup>f</sup>	$19.61 \pm 0.01$	82.3	$60.0 \pm 0.1$	$121.6 \pm 0.3$			
<b>2,4,6-Tribromoanisol</b>								
<i>Fase cristalina</i>								
330.7–356.4	298.15	$35.08 \pm 0.02$	$7.15 \times 10^{-2}$	$93.4 \pm 0.2$	$195.6 \pm 0.7$	1.0000	$31.7^d$	0.0055
	343.52 <sup>e</sup>	$26.31 \pm 0.04$		$91.9 \pm 0.2$				
	360.57 <sup>f</sup>	$23.07 \pm 0.01$	45.5	$91.4 \pm 0.2$	$189.5 \pm 0.6$			
<i>Fase líquida<sup>g</sup></i>								
336.6–391.7	298.15	$31.25 \pm 0.05$	0.335	$72.3 \pm 0.5$	$137.7 \pm 1.7$	1.0000	$68.2 \pm 7.7^h$	0.0046
	364.15 <sup>e</sup>	$22.63 \pm 0.01$		$67.8 \pm 0.1$				
	360.57 <sup>f</sup>	$23.07 \pm 0.01$	45.5	$68.0 \pm 0.1$	$124.6 \pm 0.3$			
<b>2,4,6-Tricloroanilina</b>								
<i>Fase cristalina</i>								
297.0–340.6	298.15	$29.54 \pm 0.01$	0.668	$86.8 \pm 0.2$	$192.1 \pm 0.7$	1.0000	$28.1 \pm 10.9^d$	0.0048
	318.82 <sup>e</sup>	$25.59 \pm 0.01$		$86.1 \pm 0.1$				
	347.81 <sup>f</sup>	$20.12 \pm 0.01$	95.2	$85.4 \pm 0.3$	$187.7 \pm 0.9$			
	298.15 <sup>i</sup>			$85.3 \pm 1.9$				
<i>Fase líquida<sup>g</sup></i>								
348.5–385.8	298.15	$26.41 \pm 0.14$	2.36	$65.9 \pm 1.4$	$132.4 \pm 4.7$	1.0000	$71.4 \pm 20.2^h$	0.0046
	367.16 <sup>e</sup>	$17.82 \pm 0.01$		$60.9 \pm 0.1$				
	347.81 <sup>f</sup>	$20.12 \pm 0.01$	95.2	$62.3 \pm 0.4$	$121.3 \pm 1.2$			

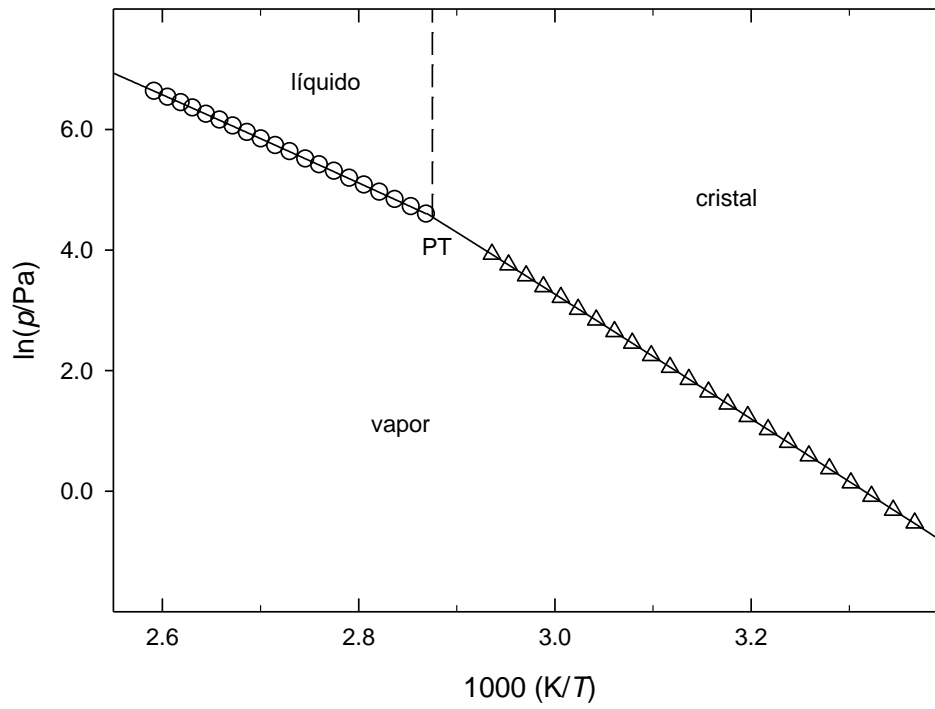
<sup>a</sup>Valores calculados através da equação 2.19; <sup>b</sup>Valores calculados através da equação 3.6; <sup>c</sup>Desvio padrão do ajuste (regressão linear pelo método dos mínimos quadrados), definido como  $s = \left[ \frac{\sum_{i=1}^n (\ln p - \ln p_{\text{calc}})^2}{(n-m)} \right]^{1/2}$  onde  $n$  é o número de ensaios e  $m$  é o número de parâmetros ajustáveis da equação de Clarke-Glew (eq. 2.18); <sup>d</sup>Valor estimado a partir da equação 3.5; <sup>e</sup>Temperatura média; <sup>f</sup>Temperatura do ponto triplo; <sup>g</sup>Líquido sobrearrefecido; <sup>h</sup>Parâmetro determinado por ajuste da equação de Clarke-Glew (eq. 2.18) aos resultados de pressão de vapor-temperatura. <sup>i</sup>Referência [25] (valor calorimétrico). <sup>l</sup>Valores calculados neste trabalho a partir de pressões de vapor apresentadas por Stull [22], utilizando o valor determinado  $\Delta_1^g C_{p,m}^o(298.15 \text{ K}) = -71.4 \pm 20.2 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$



**Figura 3.7.** Diagrama de fases  $\ln p$  vs  $1/T$  para o 2,4,6-tricloroanisol.  $\circ$ , eq. líquido-vapor;  $\Delta$ , eq. cristal-vapor;  $\bullet$ , eq. metaestável líquido sobrearrefecido-vapor; PT, ponto triplo ( $T = 332.0$  K,  $p = 82.3$  Pa).



**Figura 3.8.** Diagrama de fases  $\ln p$  vs  $1/T$  para o 2,4,6-tribromoanisol.  $\circ$ , eq. líquido-vapor;  $\Delta$ , eq. cristal-vapor;  $\bullet$ , eq. metaestável líquido sobrearrefecido-vapor; PT, ponto triplo ( $T = 360.6$  K,  $p = 45.5$  Pa)

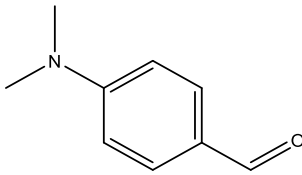
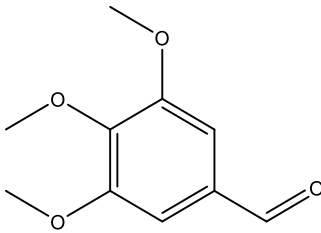


**Figura 3.9.** Diagrama de fases  $\ln p$  vs  $1/T$  para o 2,4,6-tricloroanilina. ○, eq. líquido-vapor; △, eq. cristal-vapor; PT, ponto triplo ( $T = 347.8 \text{ K}$ ,  $p = 95.2 \text{ Pa}$ )

### 3.5. Derivados do Benzaldeído

#### 3.5.1. Caracterização e análise de pureza

Tabela 3.14. Caracterização, purificação e análise de pureza dos benzaldeídos.

<b>Composto</b>		
<b>Nome</b>	4-(Dimetilamino)benzaldeído	3,4,5-Trimetoxibenzaldeído
<b>CAS</b>	100-10-7	86-81-7
<b>Origem</b>	<i>Sigma-Aldrich</i>	
<b>Pureza inicial<sup>a</sup></b>	0.98	0.998
<b>Purificação</b>	Sublimação	
<b>Pureza final<sup>b</sup></b>	0.9996	0.9986
<b>Método de análise<sup>c</sup></b>	GC	

<sup>a</sup>Certificado de análise ou grau de pureza mínimo assegurado pelo fabricante; <sup>b</sup>Fração mássica;

<sup>c</sup>Cromatografia gasosa.

### 3.5.2. Calorimetria diferencial de varrimento (DSC)

**Tabela 3.15.** Temperatura, entalpia e entropia molares de fusão dos benzaldeídos.

Exp.	$T_{\text{fus}}(\text{onset})/\text{K}$	$\Delta_{\text{cr}}^1 H_{\text{m}}^0(T_{\text{fus}}) / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Delta_{\text{cr}}^1 S_{\text{m}}^0(T_{\text{fus}}) / \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
4-(Dimetilamino)benzaldeído			
1	346.04	19.48	
2	345.80	19.50	
3	345.95	19.20	
4	346.06	19.46	
Média	$345.96 \pm 0.17^a$	$19.41 \pm 0.26^a$	$56.1 \pm 0.8^b$
Lit	346.2 [26] 347 [27]	19.07 [26]	
3,4,5-Trimetoxibenzaldeído			
1	347.76	25.88	
2	347.76	25.51	
3	347.54	24.88	
4	347.68	25.31	
Média	$347.69 \pm 0.16^a$	$25.40 \pm 0.47^a$	$73.0 \pm 1.4^b$

<sup>a</sup>Incerteza calculada pelo método dos mínimos quadrados, combinando a incerteza da média dos resultados de cada experiência com a incerteza da calibração do DSC;  $u(T/K) = 0.12$ ;  $u(\Delta_{\text{cr}}^1 H_{\text{m}}^0(T_{\text{fus}}) / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) = 0.22$ . <sup>b</sup>Incerteza calculada a partir do método dos mínimos quadrados.

### 3.5.3. Pressões de vapor

**Tabela 3.16.** Pressões de vapor de sublimação dos benzaldeídos determinadas por efusão de Knudsen<sup>a</sup>

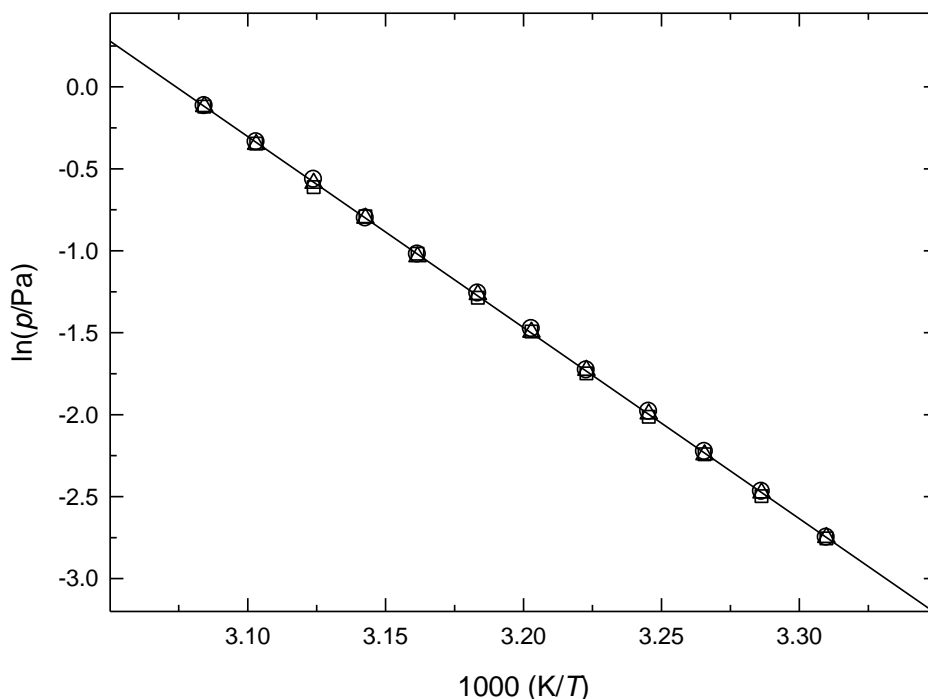
$T/K^b$	$t/s$	Orifícios	$m/mg$			$p/Pa^b$			
			$m_p$	$m_m$	$m_g$	$p_p$	$p_m$	$p_g$	$p_{média}$
4-(Dimetilamino)benzaldeído									
302.13	22992	A <sub>1</sub> -B <sub>4</sub> -C <sub>7</sub>	2.82	3.49	4.43	0.064	0.064	0.064	0.064
304.30	22992	A <sub>2</sub> -B <sub>5</sub> -C <sub>8</sub>	3.74	4.50	5.81	0.085	0.082	0.084	0.084
306.22	22992	A <sub>3</sub> -B <sub>6</sub> -C <sub>9</sub>	4.77	5.79	7.27	0.108	0.106	0.106	0.107
308.13	20528	A <sub>1</sub> -B <sub>4</sub> -C <sub>7</sub>	5.41	6.48	8.30	0.138	0.134	0.136	0.136
310.29	20528	A <sub>2</sub> -B <sub>5</sub> -C <sub>8</sub>	6.94	8.41	10.76	0.178	0.174	0.177	0.176
312.22	20528	A <sub>3</sub> -B <sub>6</sub> -C <sub>9</sub>	8.90	10.83	13.55	0.228	0.225	0.224	0.226
314.13	14609	A <sub>1</sub> -B <sub>4</sub> -C <sub>7</sub>	7.84	9.44	12.09	0.284	0.276	0.282	0.281
316.30	14609	A <sub>2</sub> -B <sub>5</sub> -C <sub>8</sub>	9.92	12.31	15.17	0.360	0.362	0.355	0.359
318.20	14609	A <sub>3</sub> -B <sub>6</sub> -C <sub>9</sub>	12.32	15.41	19.13	0.449	0.454	0.449	0.451
320.11	10855	A <sub>1</sub> -B <sub>4</sub> -C <sub>7</sub>	11.56	13.65	17.54	0.568	0.543	0.555	0.555
322.26	10855	A <sub>2</sub> -B <sub>5</sub> -C <sub>8</sub>	14.48	17.72	22.15	0.714	0.707	0.704	0.708
324.23	10855	A <sub>3</sub> -B <sub>6</sub> -C <sub>9</sub>	18.00	22.16	27.83	0.890	0.887	0.887	0.888
3,4,5-Trimetoxibenzaldeído									
315.15	25247	A <sub>1</sub> -B <sub>4</sub> -C <sub>7</sub>	4.99	6.20	7.69	0.091	0.092	0.091	0.091
317.32	25247	A <sub>2</sub> -B <sub>5</sub> -C <sub>8</sub>	6.66	8.20	10.26	0.122	0.122	0.121	0.122
319.20	25247	A <sub>3</sub> -B <sub>6</sub> -C <sub>9</sub>	8.56	10.44	13.17	0.158	0.155	0.156	0.156
321.15	21729	A <sub>1</sub> -B <sub>4</sub> -C <sub>7</sub>	9.59	11.98	14.63	0.206	0.208	0.202	0.205
323.32	21729	A <sub>2</sub> -B <sub>5</sub> -C <sub>8</sub>	12.28	15.46	19.11	0.264	0.269	0.265	0.266
325.21	21729	A <sub>3</sub> -B <sub>6</sub> -C <sub>9</sub>	15.96	19.65	24.48	0.344	0.343	0.340	0.342
327.15	16274	A <sub>1</sub> -B <sub>4</sub> -C <sub>7</sub>	15.24	18.63	23.28	0.440	0.436	0.433	0.436
329.30	16274	A <sub>2</sub> -B <sub>5</sub> -C <sub>8</sub>	20.15	24.86	30.88	0.584	0.583	0.577	0.581
331.21	16274	A <sub>3</sub> -B <sub>6</sub> -C <sub>9</sub>	25.09	31.54	38.92	0.730	0.742	0.729	0.734
333.14	12027	A <sub>1</sub> -B <sub>4</sub> -C <sub>7</sub>	23.46	28.67	35.41	0.926	0.915	0.900	0.914
335.29	12027	A <sub>2</sub> -B <sub>5</sub> -C <sub>8</sub>	29.77	36.71	46.22	1.179	1.176	1.179	1.178
337.20	12027	A <sub>3</sub> -B <sub>6</sub> -C <sub>9</sub>	37.80	46.95	58.30	1.501	1.508	1.491	1.500

<sup>a</sup>Incertezas estimadas:  $u(T/K) = 0.01$ ;  $u(p/Pa) = 0.01$ . <sup>b</sup>Os índices p, m, g dizem respeito aos resultados relativos aos orifícios de efusão pequenos (A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub>, A<sub>3</sub>), médios (B<sub>4</sub>, B<sub>5</sub>, B<sub>6</sub>) e grandes (C<sub>7</sub>, C<sub>8</sub>, C<sub>9</sub>), respetivamente.

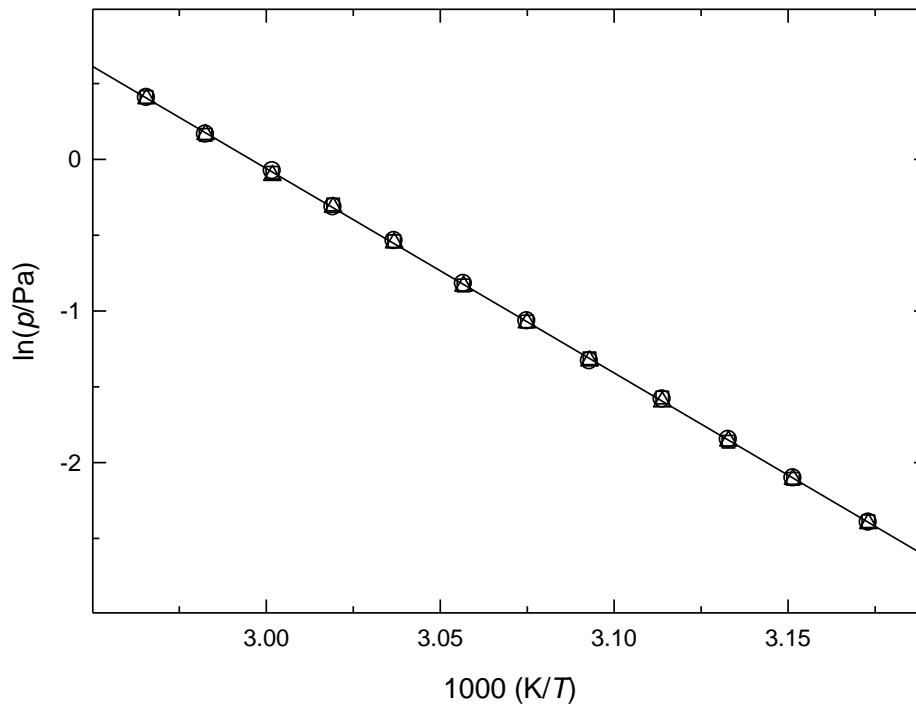
**Tabela 3.17.** Propriedades termodinâmicas determinadas por ajuste da equação de Clarke-Glew aos resultados de pressão de vapor dos benzaldeídos na fase cristalina.

$\Delta T$	$\theta$	$\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} G_{\text{m}}^{\circ}(\theta)$	$p(\theta)^a$	$\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^{\circ}(\theta)$	$\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} S_{\text{m}}^{\circ}(\theta)^b$	$R^2$	$-\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} C_{p,m}^{\circ}(\theta)$	$s^c$
K	K	kJ·mol <sup>-1</sup>	Pa	kJ·mol <sup>-1</sup>	J·K <sup>-1</sup> ·mol <sup>-1</sup>		J·K <sup>-1</sup> ·mol <sup>-1</sup>	
4-(Dimetilamino)benzaldeído								
302.1–324.2	298.15	36.64 ± 0.01	3.81×10 <sup>-2</sup>	97.4 ± 0.2	203.8 ± 0.7	1.0000	32.3 <sup>d</sup>	0.0058
	313.18 <sup>e</sup>	33.59 ± 0.01		96.9 ± 0.2				
3,4,5-Trimetoxibenzaldeído								
315.2–337.2	298.15	40.57 ± 0.03	7.81×10 <sup>-3</sup>	113.3 ± 0.3	243.9 ± 1.0	1.0000	41.5 <sup>d</sup>	0.0086
	326.18 <sup>e</sup>	33.79 ± 0.01		112.1 ± 0.3				

<sup>a</sup>Valores calculados através da equação 2.19; <sup>b</sup>Valores calculados através da equação 3.6; <sup>c</sup>Desvio padrão do ajuste (regressão linear pelo método dos mínimos quadrados), definido como  $s = \left[ \sum_{i=1}^n (\ln p - \ln p_{\text{calc}})_i^2 / (n-m) \right]^{1/2}$  onde  $n$  é o número de ensaios e  $m$  é o número de parâmetros ajustáveis da equação de Clarke-Glew (eq. 2.18); <sup>d</sup>Valor estimado a partir da equação 3.5; <sup>e</sup> Temperatura média.



**Figura 3.10.** Representação gráfica de  $\ln p$  vs  $1/T$ , para os resultados obtidos para o 4-(dimetilamino)benzaldeído.  $\circ$ , orifícios pequenos;  $\square$ , orifícios médios;  $\Delta$ , orifícios grandes.



**Figura 3.11.** Representação gráfica de  $\ln p$  vs  $1/T$ , para os resultados obtidos para o 3,4,5-tri metoxibenzaldeído.  $\circ$ , orifícios pequenos;  $\square$ , orifícios médios;  $\Delta$ , orifícios grandes.

## Referências

- [1] Cox J. D., Pilcher G., *Thermochemistry of Organic and Organometallic Compounds*, Academic Press, London (1970); Monte M. J. S., *Aplicação de técnicas de efusão à determinação de entalpias de sublimação*. Dissertação de Doutoramento, Faculdade de Ciências, Universidade do Porto, (1990).
- [2] Domalsky E. S., Hearing E. D., *J. Phys. Chem., Ref. Data*, **22**, 805–1159 (1993).
- [3] Chickos J. S., Hesse D. G., Liebman J. F., *Struct. Chem.*, **4**, 261–269 (1993).
- [4] Chickos J. S., Hosseini S., Hesse D. G., Liebman J. F., *Struct. Chem.*, **4**, 271–278 (1993).
- [5] Monte M. J. S., Almeida A. R. R. P., Matos M. A. R., *J. Chem. Eng. Data* **55**, 419–423 (2010).
- [6] Ximello A., Flores H., Rojas A, Camarillo E. A., Amador M. Patricia, *J. Chem. Thermodyn.*, **79**, 33-40 (2014).
- [7] Citado em:  
<http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C3228022&Mask=4#Thermo-Phase>
- [8] Zhu P., Chen Y., Fang J., Wang Z., Xie C., Hou B., Chen W., Xu F., *J. Chem. Thermodyn.*, **92**, 198-206 (2015).
- [9] Okuniewski M., Padászyński K., Domańska U., *Fluid Phase Equilib.*, **422**, 66-77 (2016).
- [10] Manic M. S., Villanueva D., Fornari T., Queimada A. J., Macedo E. A., Najdanovic-Visak V., *J Chem Thermodyn.*, **48**, 93-100 (2012).
- [11] Miyako Y., Khalef N., Matsuzaki K., Pinal R., *Int. J. Pharm.*, **393**, 48-54 (2010).
- [12] Sturz L., Witusiewicz V. T., Hecht U., Rex S., *J. Cryst. Growth*, **270**, 273-282 (2004).
- [13] Chickos J. S., Braton C. M., Hesse D. G., *J. Org. Chem.*, **56**, 927-938 (1991).
- [14] Aihara A., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **33**, 194–200 (1960).

- [15] Chickos J. S., *J. Chem. Educ.*, **52**, 134–136 (1975).
- [16] Ashcroft S. J., *Thermochim. Acta*, **2**, 512–514 (1971).
- [17] Jones A. H., *J. Chem. Eng. Data*, **5**, 196–200 (1960).
- [18] Acree W. Jr., Chickos J. S., *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **45**, 033101 (2016).
- [19] Hoskovec M., Grygarová D., Cvačka J., Streinz L., Zima J., Verevkin S. P., Koutek B., *J. Chromatogr. A*, **1083**, 161-172 (2005).
- [20] van Roon A., Parsons J. R., Govers H. A. J., *J. Chromatogr. A*, **955**, 105-115 (2002).
- [21] J. S. Chickos, S. Hosseini, and D. G. Hesse, *Thermochim. Acta*, **249**, 41-62 (1995).
- [22] Stull D. R., *Ind. Eng. Chem.*, **39**, 517–540 (1947).
- [23] Lima de Oliveira C. E., Cremasco M. A., *Thermochim. Acta*, **577**, 1-4 (2014).
- [24] Lamantine R., Perrin R., *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 443–445 (1969).
- [26] Ribeiro da Silva M. A. V., Amaral L. M. P. F., Ferreira I. M. C. L., *J. Chem. Thermodyn.*, **34**, 119-127 (2002).
- [27] S. H. Meng, P. Liang, Z. C. Tan, Y. J. Song, L. Li, and L. Wang, *Thermochim. Acta* **342**, 47 (1999).
- [28] Citado em *NIST webbook*:  
<http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C100107&Mask=4#ref-1>

## **4. Discussão de Resultados e Conclusão**



## 4. Discussão de Resultados e Conclusão

### 4.1. Introdução

Os resultados experimentais dos 11 benzenos substituídos, apresentados no capítulo 3, incluem valores de pressões de vapor a diferentes temperaturas e a consequente determinação de propriedades termodinâmicas de sublimação e/ou vaporização e, ainda, propriedades de transição em fase condensada. Estes resultados possibilitaram o desenvolvimento dos pontos a seguir enunciados, que fazem parte dos objetivos traçados para este trabalho:

- Estimativa de propriedades termodinâmicas de sublimação e vaporização de benzenos substituídos;
- Análise das contribuições entálpicas e entrópicas para a volatilidade dos compostos estudados.

### 4.2. Estimativa de propriedades termodinâmicas de sublimação e vaporização

Como já foi referido no capítulo 1 (Introdução), este estudo pretende contribuir para a ampliação da base de resultados experimentais que possibilitou o desenvolvimento de um método de estimativa de energias de Gibbs e entalpias de sublimação de benzenos substituídos, a 298.15 K [1]. Com o intuito de confirmar as contribuições de alguns substituintes, estimar contribuições de novos grupos e detetar eventuais interações relevantes entre grupos vizinhos (*orto*) e entre grupos em posição *para*, foram selecionados e estudados experimentalmente os 11 benzenos substituídos apresentados neste trabalho.

#### 4.2.1. Derivados da benzamida

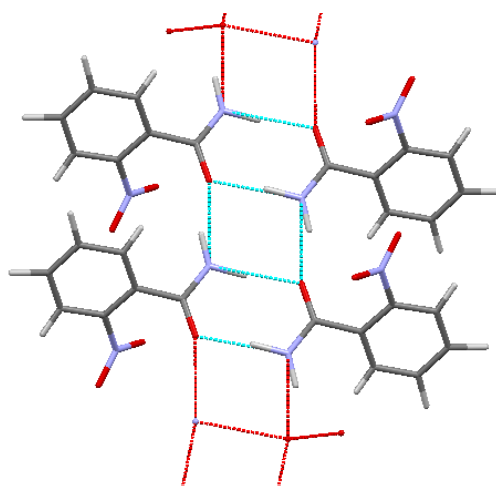
Os compostos *orto*, *meta* e *para* nitrobenzamidás foram selecionados para este estudo com o intuito de confirmar as contribuições  $g_i$  e  $h_i$  anteriormente determinadas para os substituintes nitro (-NO<sub>2</sub>) e amida (-CONH<sub>2</sub>), e também para verificar a eventual existência de interações relevantes entre estes grupos em posição *orto* e *para*. Introduzindo nas equações 4.1 e 4.2, os valores da temperatura de fusão das três nitrobenzamidás e as contribuições (previamente determinadas) para aqueles

substituintes ( $g_i(-\text{NO}_2) = (13.78 \pm 0.30) \text{ kJmol}^{-1}$ ;  $h_i(-\text{NO}_2) = (21.74 \pm 0.61) \text{ kJmol}^{-1}$  e  $g_i(-\text{CONH}_2) = (31.23 \pm 0.60) \text{ kJmol}^{-1}$ ;  $h_i(-\text{CONH}_2) = (50.1 \pm 1.2) \text{ kJmol}^{-1}$  [1]) os valores da energia de Gibbs e da entalpia de sublimação padrão, a  $T = 298.15 \text{ K}$ , foram estimados e comparados com os valores obtidos experimentalmente. A concordância entre os valores estimados e os experimentais (tabela 4.1) permite por um lado confirmar as contribuições,  $g_i$  e  $h_i$ , determinadas inicialmente para os substituintes nitro e amida, e por outro verificar a ausência de interações significativas entre estes dois grupos, nas posições *orto* e *para*, ou seja  $x_{(R_j/R_k)}^G = x_{(R_j/R_k)}^H = 0$  e  $y_{(R_j/R_k)}^G = y_{(R_j/R_k)}^H = 0$ .

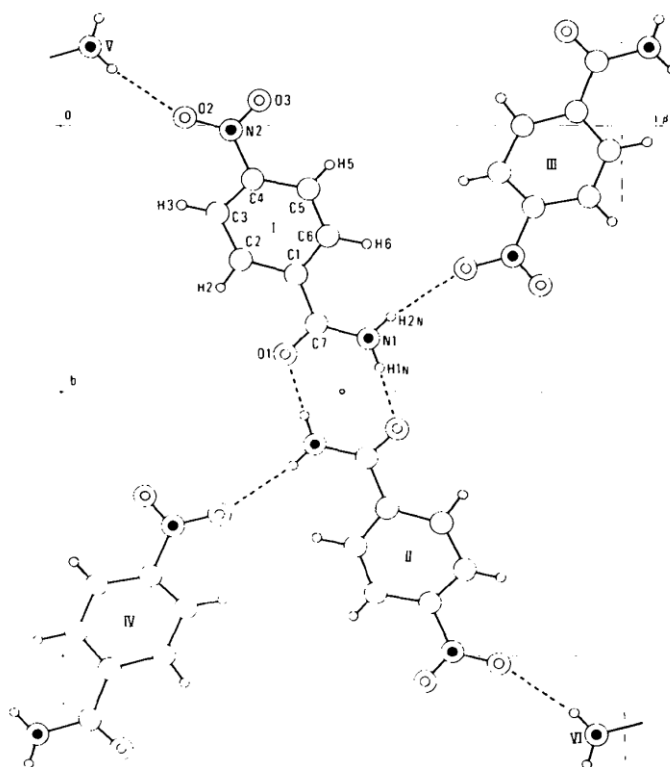
**Tabela 4.1.** Valores experimentais e estimados de energia de Gibbs e entalpia molares de sublimação padrão, a  $T = 298.15 \text{ K}$ , das três nitrobenzamidas.

Composto	$T_{\text{fus}}$	$\Delta_{\text{cr}}^g G_m^o$ (exp.)	$\Delta_{\text{cr}}^g G_m^o$ (est.)	$\Delta_{\text{cr}}^g H_m^o$ (exp.)	$\Delta_{\text{cr}}^g H_m^o$ (est.)
	K	kJ.mol <sup>-1</sup>			
<i>o</i> -nitrobenzamida	446.5 ± 0.2	60.0 ± 0.1	58.5	127.5 ± 0.6	125.7
<i>m</i> -nitrobenzamida	414.1 ± 0.3	58.0 ± 0.1	56.7	125.5 ± 0.5	124.7
<i>p</i> -nitrobenzamida	469.9 ± 0.3	60.9 ± 0.1	59.8	126.4 ± 0.5	126.4

As três nitrobenzamidas possuem um grupo amida primário capaz de estabelecer ligações de hidrogénio intermoleculares, na fase cristalina. No que diz respeito à *orto*-nitrobenzamida, Fujimori et al. referem a existência de duas ligações N-H...O; um primeiro conjunto que forma um dímero em torno do centro de simetria e um segundo que liga os dímeros entre si formando uma cadeia [4]. Os autores mencionam, ainda, que os grupos NO<sub>2</sub> não participam nas ligações de hidrogénio [4]. O esquema relativo à estrutura cristalina deste composto está representado na figura 4.1. Segundo Ximello et al. a *m*-nitrobenzamida apresenta um padrão cristalino semelhante ao descrito para o isómero *orto*. De acordo com Di Rienzo et al. [5] as moléculas da *p*-nitrobenzamida encontram-se unidas por ligações de hidrogénio, em pares de moléculas centrosimétricos, através dos seus grupos amida, como é possível observar no esquema da figura 4.2. O empacotamento destes pares, ao contrário do que é comum encontrar nas amidas primárias, está ligado aos pares adjacentes através de ligações de hidrogénio N-H...O (figura 4.2). Os dois grupos NH<sub>2</sub> de um par ligam-se a dois grupos NO<sub>2</sub> de pares adjacentes.



**Figura 4.1.** Representação da estrutura cristalina da *o*-nitrobenzamida, a  $T = 298$  K [4].



**Figura 4.2.** Representação da estrutura cristalina da *para*-nitrobenzamida, a  $T = 298$  K [5]

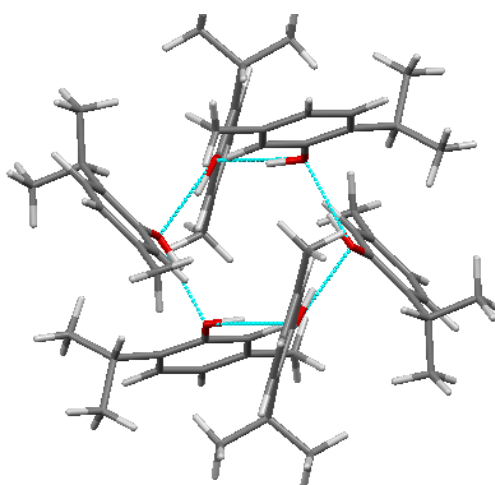
A diferença de empacotamento cristalino entre a *orto* e *para* nitrobenzamidias parece não influenciar a intensidade das ligações intermoleculares dos dois compostos, uma vez que apresentam volatilidade e entalpias de sublimação semelhantes.

#### 4.2.2. Derivados do fenol

Um dos grupos substituintes ausentes na referida base de dados original é o isopropil (-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), que está presente nos três isómeros derivados do fenol selecionados para este trabalho: *o*-cimeno-5-ol, timol e carvacrol. Uma vez que para o carvacrol apenas foi possível determinar as pressões vapor do líquido, as estimativas a seguir descritas consideram apenas os resultados relativos ao *o*-cimeno-5-ol e timol.

As contribuições  $g_i$  e  $h_i$  do grupo isopropil foram estimadas (equações 4.1 e 4.2 respetivamente) considerando os resultados experimentais da energia de Gibbs, entalpia de sublimação e  $T_{fus}$  do *o*-cimeno-5-ol e do timol, e ainda as contribuições relativas aos dois outros substituintes presentes nestes compostos, anteriormente determinadas  $g_i(-CH_3) = (3.17 \pm 0.13) \text{ kJmol}^{-1}$ ;  $h_i(-CH_3) = (5.46 \pm 0.27) \text{ kJmol}^{-1}$  e  $g_i(-OH) = (13.25 \pm 0.31) \text{ kJmol}^{-1}$ ;  $h_i(OH) = (22.99 \pm 0.64) \text{ kJmol}^{-1}$  [1].

A comparação entre os valores experimentais e estimados das propriedades de sublimação referidas, permitiu estimar as contribuições médias para o grupo isopropil,  $g_i(-CH(CH_3)_2) = 7.1 \text{ kJmol}^{-1}$  e  $h_i(-CH(CH_3)_2) = 17.1 \text{ kJmol}^{-1}$ . A comparação sugere, ainda, a existência de um efeito *orto* entre os substituintes -CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> e OH no timol, com uma intensidade semelhante a outras interações estimadas originalmente e agrupadas no grupo designado *orto* 3:  $x_{(Rj/Rk)}^G = -3.3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  e  $x_{(Rj/Rk)}^H = -5.6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  [1]. Não foram detetadas, para nenhum dos compostos, interações relevantes entre os substituintes em posição *para*; isto é  $y_{(Rj/Rk)}^G = y_{(Rj/Rk)}^H = 0$ .



**Figura 4.3.** Representação da estrutura cristalina do timol, a  $T = 298 \text{ K}$  [6]

**Tabela 4.2.** Valores experimentais e estimados de energia de Gibbs e entalpia molares de sublimação padrão, a  $T=298.15$  K, do *o*-cimeno-5-ol e do timol.

Composto	$T_{\text{fus}}$	$\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} G_{\text{m}}^{\text{o}}$ (exp.)	$\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} G_{\text{m}}^{\text{o}}$ (est.)	$\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^{\text{o}}$ (exp.)	$\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^{\text{o}}$ (est.)
	K	kJmol <sup>-1</sup>			
<i>o</i> -Cimeno-5-ol	383.5 ± 0.2	33.79 ± 0.02	33.6	98.3 ± 0.4	97.5
Timol	322.1 ± 0.2	26.54 ± 0.01	26.8	89.0 ± 0.1	89.9

### 4.2.3. Derivados do anisol e derivado da anilina

A base de dados que deu origem ao método de estimativa acima descrito contém os grupos substituintes dos benzenos halogenados estudados no presente trabalho: 30 compostos contêm o grupo metoxi (-OCH<sub>3</sub>), 35 o átomo de cloro (-Cl), 12 possuem bromo (-Br) e 31 contêm o grupo amino (-NH<sub>2</sub>). Para verificar a existência ou não de eventual interações nas posições *orto* e *para* entre os substituintes, a energia de Gibbs e entalpia de sublimação dos respectivos compostos foram estimadas utilizando as equações 4.1 e 4.2 e comparadas com as determinadas experimentalmente. Para o 2,4,6-tricloroanisol a comparação sugere a presença de dois efeitos *orto* (originalmente designado por *orto-4*) entre o grupo metoxi e os dois átomos de cloro adjacentes, correspondendo cada um a  $x_{(\text{R}_j/\text{R}_k)}^{\text{G}} = -(1.7 \pm 0.2) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  e  $x_{(\text{R}_j/\text{R}_k)}^{\text{H}} = -(2.6 \pm 0.4) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Para o 2,4,6-tribromoanisol foram detectados dois efeitos *orto* (*orto-3*) entre o grupo metoxi e os dois átomos de bromo adjacentes, correspondendo cada um deles a  $x_{(\text{R}_j/\text{R}_k)}^{\text{G}} = -(3.3 \pm 0.3) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  e  $x_{(\text{R}_j/\text{R}_k)}^{\text{H}} = -(5.6 \pm 0.7) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Não se observaram efeitos *para* significantes entre o grupo metoxi e qualquer um dos átomos de halogéneo.

No que diz respeito à 2,4,6-tricloroanilina, a comparação entre os valores determinados neste trabalho e os estimados a partir das equações 4.1. e 4.2. indicia a existência de dois efeitos *orto* (*orto-3*) entre o grupo amino e os dois átomos de cloro vizinhos. Esta interação tinha sido anteriormente identificada e agrupada como pertencente ao grupo *orto* 4, pelo que a intensidade desta interação carece de confirmação e portanto é necessário estudar mais benzenos substituídos que possuam estes dois grupos (amino e cloro) em posição *orto*.

**Tabela 4.3.** Valores experimentais e estimados de energia de Gibbs e entalpia molares de sublimação padrão, a  $T=298.15$  K, dos derivados do anisol e da anilina.

Composto	$T_{\text{fus}}$	$\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}}G_{\text{m}}^{\text{o}}$ (exp.)	$\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}}G_{\text{m}}^{\text{o}}$ (est.)	$\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}}H_{\text{m}}^{\text{o}}$ (exp.)	$\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}}H_{\text{m}}^{\text{o}}$ (est.)
	K	kJmol <sup>-1</sup>			
2,4,6-Tricloronisol	332.5 ± 0.1	26.08 ± 0.01	27.1	83.5 ± 0.2	83.6
2,4,6-Tribromoanisol	359.4 ± 0.2	35.08 ± 0.02	33.3	93.4 ± 0.2	94.0
2,4,6-Tricloroanilina	348.7 ± 0.3	29.54 ± 0.01	29.6	86.8 ± 0.2	83.8

Em 2015, Monte *et al.* desenvolveram um método de estimativa de energias de Gibbs (pressões de vapor) e entalpias de vaporização padrão aplicável a qualquer composto mono ou poli halogenado derivado do benzeno (dos cerca de 1500 que podem existir hipoteticamente) [7]. Devido à ausência de interações significativas entre os átomos de halogéneo, independentemente da posição relativa que ocupam no anel benzénico, as equações de previsão daquelas propriedades (4.3 e 4.4, respetivamente) proposta pelos autores requer, apenas, o número de cada halogéneo substituinte e a energia de Gibbs (4.3) e entalpia de vaporização (4.4) do benzeno.

$$\Delta_1^{\text{g}}G_{\text{m}}^{\text{o}}(298.15 \text{ K})/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} = (5.1 \pm 0.2) + n_{\text{F}}\cdot(0.09 \pm 0.06) + n_{\text{Cl}}\cdot(4.9 \pm 0.1) + n_{\text{Br}}\cdot(7.5 \pm 0.1) + n_{\text{I}}\cdot(11.2 \pm 0.1) \quad (4.3)$$

$$\Delta_1^{\text{g}}H_{\text{m}}^{\text{o}}(298.15 \text{ K})/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} = (34.0 \pm 0.4) + n_{\text{F}}\cdot(0.43 \pm 0.13) + n_{\text{Cl}}\cdot(7.0 \pm 0.2) + n_{\text{Br}}\cdot(10.5 \pm 0.2) + n_{\text{I}}\cdot(15.5 \pm 0.3) \quad (4.4)$$

Este método foi testado com sucesso para benzenos líquidos contendo outros substituintes para além dos átomos de halogéneo, substituindo nas equações 4.3 e 4.4 os valores de energia de Gibbs e entalpia de vaporização do benzeno pelo valor destas propriedades dos compostos “base” (benzeno compartilhando o mesmo substituinte, mas com hidrogénios em vez de átomos de halogéneo). Utilizando como compostos

“base” o anisol (para os 2,4,6-haloanisóis) e a anilina (para a 2,4,6-tricloroanilina), estimaram-se as propriedades de vaporização mencionadas (Tabela 4.4)

**Tabela 4.4.** Valores experimentais e estimados de energia de Gibbs e entalpia molares de vaporização padrão, a  $T = 298.15$  K, dos derivados do anisol e da anilina.

Composto	$\Delta_1^g G_m^o$	$\Delta_1^g G_m^o$	$\Delta_1^g H_m^o$	$\Delta_1^g H_m^o$
	(exp.)	(est.)	(exp.)	(est.)
kJmol <sup>-1</sup>				
2,4,6-Tricloronisol	23.84 ± 0.02	24.6	62.0 ± 0.4	62.4
2,4,6-Tribromoanisol	31.25 ± 0.05	29.2	72.3 ± 0.5	66.9
2,4,6-Tricloroanilina	26.41 ± 0.14	25.8	65.9 ± 1.4	65.7

A comparação entre os resultados da energia de Gibbs e da entalpia de vaporização determinados experimentalmente e os estimados pelas equações 4.3 e 4.4, respectivamente, indicia a influência de dois efeitos *orto* entre os grupos metoxi e cloro e amino e cloro com a mesma magnitude das já referidas interações *orto* observadas entre os mesmos grupos na sublimação. No entanto a interação metoxi-bromo parece ser algo menos intensa, como se pode observar na tabela 4.4 onde os resultados estimados incluem os valores para as interações referidas.

#### 4.2.4. Derivados do benzaldeído

A base de resultados experimentais que possibilitou o desenvolvimento do método de estimativa da energia de Gibbs e entalpia de sublimação, a 298.15 K, contém valores das propriedades de sublimação referidas de dois compostos derivados do benzaldeído (*meta* e *para* hidroxibenzaldeído). Assim, as contribuições do grupo formil (-CHO) e a interação -CHO/OH em posição *para* foram determinadas a partir de resultados experimentais de apenas dois benzaldeídos. A energia de Gibbs e a entalpia de sublimação, a 298.15 K, foram, posteriormente, determinadas para o metil *p*-formilbenzoato [8] e apresentaram alguma discrepância entre os valores estimados e os determinados experimentalmente. Por este motivo os valores dos compostos *meta* e *para* hidroxibenzaldeídos foram confirmados e ainda foram determinados os valores do isómero *orto* [9]. Tendo em conta os resultados experimentais dos três isómeros do

hidroxibenzaldeído e do metil *p*-formilbenzoato foram estimadas novas contribuições para o grupo formil:  $g_i(-\text{CHO}) = (12.4 \pm 0.6) \text{ kJmol}^{-1}$  e  $h_i(-\text{CHO}) = (20.2 \pm 1.3) [9]$ .

**Tabela 4.5.** Valores experimentais e estimados de energia de Gibbs e entalpia molares de sublimação padrão, a  $T=298.15 \text{ K}$ , dos derivados do benzaldeído.

Composto	$T_{\text{fus}}$	$\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} G_{\text{m}}^{\text{o}}$ (exp.)	$\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} G_{\text{m}}^{\text{o}}$ (est.)	$\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^{\text{o}}$ (exp.)	$\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^{\text{o}}$ (est.)
	K	kJmol <sup>-1</sup>			
4-(Dimetilamino)benzaldeído	$346.0 \pm 0.2$	$36.64 \pm 0.01$	36.1	$97.4 \pm 0.2$	95.3
3,4,5-Trimetoxibenzaldeído	$347.7 \pm 0.2$	$40.57 \pm 0.03$	42.6	$113.3 \pm 0.3$	111.1

Introduzindo nas equações 4.1 e 4.2, a temperatura de fusão do 4-(dimetilamino)benzaldeído e as contribuições para os grupos (-CHO), acima definida, e (-N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>),  $g_i = (15.86 \pm 0.89) \text{ kJmol}^{-1}$  e  $h_i = (24.4 \pm 1.8) \text{ kJmol}^{-1} [1]$  a energia de Gibbs (eq. 4.1) e a entalpia de sublimação (eq. 4.2) padrão, a  $T = 298.15 \text{ K}$ , foram estimadas e comparadas com os valores obtidos experimentalmente. Não foi detetado nenhum efeito *para* relevante entre os substituintes -N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> e -CHO, ou seja,  $y_{(\text{Rj/Rk})}^{\text{G}} = y_{(\text{Rj/Rk})}^{\text{H}} = 0$ . No que diz respeito ao 3,4,5-trimetoxibenzaldeído, o confronto entre os resultados estimados a partir das equações 4.1 e 4.2 e os resultados obtidos experimentalmente, indicia a existência de dois efeitos *orto* entre os grupos metoxi adjacentes (originalmente designado por *orto-3*),  $x_{(\text{Rj/Rk})}^{\text{G}} = -(3.3 \pm 0.3) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  e  $x_{(\text{Rj/Rk})}^{\text{H}} = -(5.6 \pm 0.7) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} [1]$ .

### 4.3. Contribuição entálpica e entrópica para a volatilidade

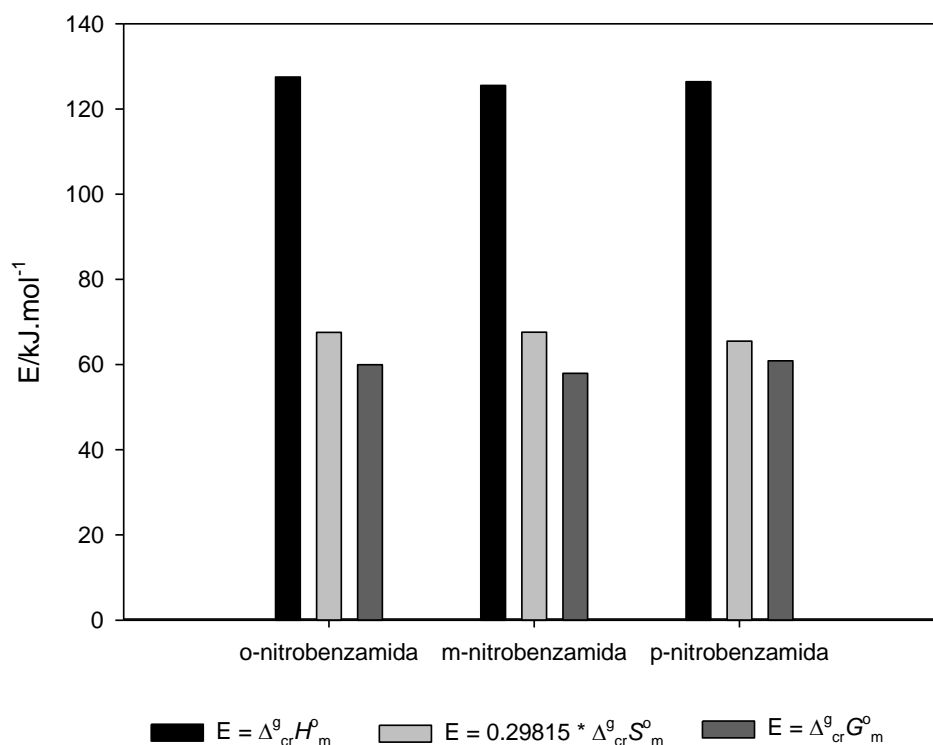
Os valores de entalpia, entropia e energia de Gibbs molares de sublimação padrão dos compostos estudados estão listados nas tabelas, a seguir apresentadas, para uma melhor avaliação da influência dos fatores entálpicos e entrópicos na estabilidade da fase cristalina relativamente à fase gasosa. A contribuição de cada um destes fatores para a volatilidade é também explicitada em figuras.

#### 4.3.1. Derivados da benzamida

De acordo com os valores de  $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}}G_{\text{m}}^{\text{o}}$  determinados no presente trabalho para os três isómeros da nitrobenzamida, a sua volatilidade, embora muito semelhante, pode ser ordenada da seguinte forma: *para* < *orto* < *meta*. Uma vez que a parcela  $T\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}}S_{\text{m}}^{\text{o}}$  é igual nos isómeros *orto* e *meta*, a ligeiramente maior volatilidade do isómero *meta* relativamente ao *orto* deve-se a fatores meramente entálpicos.

**Tabela 4.6.** Propriedades termodinâmicas de sublimação padrão, a  $T = 298.15$  K, dos isómeros da nitrobenzamida.

Composto	$\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}}H_{\text{m}}^{\text{o}}$	$T\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}}S_{\text{m}}^{\text{o}}$	$\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}}G_{\text{m}}^{\text{o}}$
	kJ.mol <sup>-1</sup>		
<i>o</i> -nitrobenzamida	127.5 ± 0.6	67.56 ± 0.62	59.95 ± 0.14
<i>m</i> -nitrobenzamida	125.5 ± 0.5	67.56 ± 0.51	57.95 ± 0.10
<i>p</i> -nitrobenzamida	126.4 ± 0.5	65.53 ± 0.51	60.88 ± 0.11



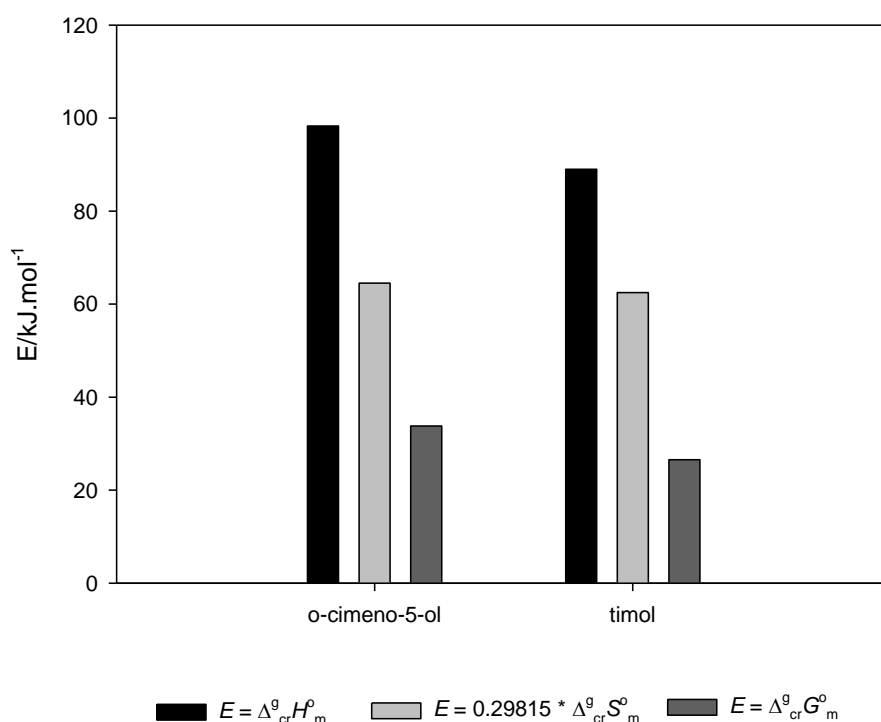
**Figura 4.4.** Valores de  $\Delta_{cr}^g H_m^o$ ,  $T\Delta_{cr}^g S_m^o$  e  $\Delta_{cr}^g G_m^o$ , a  $T = 298.15$  K, dos três isómeros da nitrobenzamida.

### 4.3.2. Derivados do fenol

Os valores de  $\Delta_{cr}^g G_m^o$  dos isómeros *o*-cimeno-5-ol e timol definem a seguinte ordem de volatilidades: *o*-cimeno-5-ol < timol. A maior volatilidade do isómero timol parece ser uma consequência do efeito *orto* existente entre os grupos isopropil (-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) e hidroxil (-OH), referido na secção 4.2.2, contribuindo para um valor inferior de  $\Delta_{cr}^g H_m^o$  e, conseqüentemente, para uma volatilidade superior à dos cristais do outro isómero. Dado que a contribuição entrópica é muito semelhante para volatilidade dos dois compostos, esta é maioritariamente influenciada por fatores entálpicos.

**Tabela 4.7.** Propriedades termodinâmicas de sublimação padrão, a  $T = 298.15$  K, dos isómeros derivados do fenol

Composto	$\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^{\circ}$	$T\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} S_{\text{m}}^{\circ}$	$\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} G_{\text{m}}^{\circ}$
	kJ.mol <sup>-1</sup>		
o-cimeno-5-ol	98.3 ± 0.4	64.5 ± 0.40	33.79 ± 0.02
Timol	89.0 ± 0.1	62.5 ± 0.10	26.54 ± 0.01

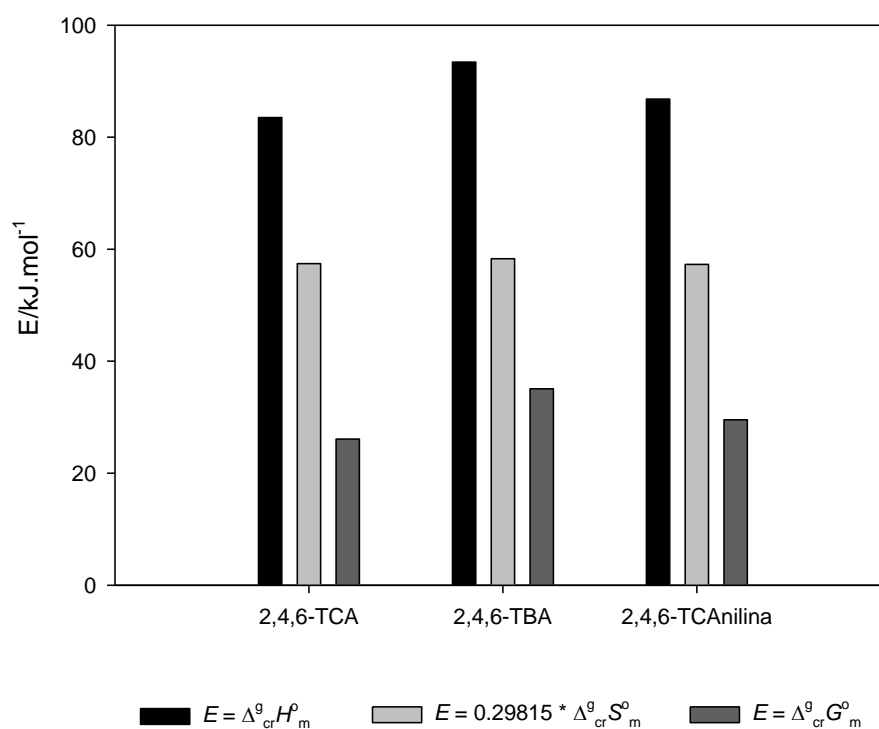
**Figura 4.5.** Valores de  $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^{\circ}$ ,  $T\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} S_{\text{m}}^{\circ}$  e  $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} G_{\text{m}}^{\circ}$ , a  $T=298.15$  K, dos dois isómeros derivados do fenol cristalinos.

### 4.3.3. Derivados do anisol e derivado da anilina

Os valores de  $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} G_{\text{m}}^{\circ}$  destes compostos sugerem a seguinte ordenação de volatilidade: 2,4,6-tribromoanisol < 2,4,6-tricloroanilina < 2,4,6-tricloroanisol. A menor volatilidade e, conseqüentemente, maior estabilidade do 2,4,6-tribromoanisol, em fase cristalina, deve-se, principalmente ao elevado valor da contribuição entálpica. A maior volatilidade do composto 2,4,6-tricloroanisol deve-se, sobretudo, à contribuição entálpica, que é a mais fraca dos três benzenos halogenados analisados.

**Tabela 4.8.** Propriedades termodinâmicas de sublimação padrão, a  $T = 298.15$  K, dos derivados do anisol e da anilina

Composto	$\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}}H_{\text{m}}^{\text{o}}$	$T\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}}S_{\text{m}}^{\text{o}}$	$\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}}G_{\text{m}}^{\text{o}}$
	kJ.mol <sup>-1</sup>		
2,4,6-tricloroanisol	83.5 ± 0.2	57.4 ± 0.20	26.08 ± 0.01
2,4,6-tribromoanisol	93.4 ± 0.2	58.3 ± 0.20	35.08 ± 0.02
2,4,6-tricloroanilina	86.8 ± 0.2	57.3 ± 0.20	29.54 ± 0.01

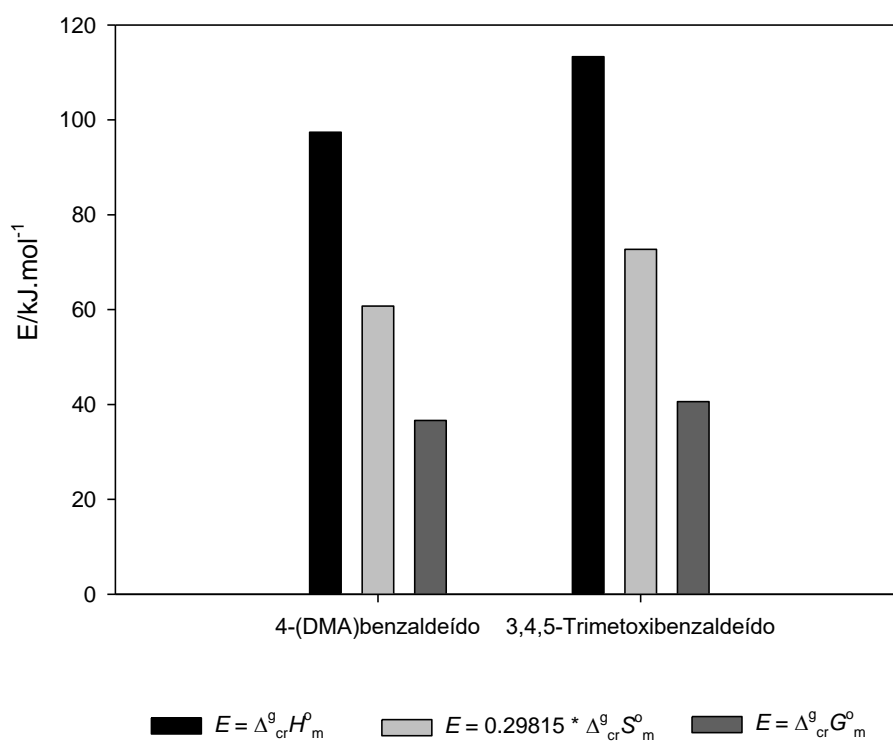
**Figura 4.6.** Valores de  $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}}H_{\text{m}}^{\text{o}}$ ,  $T\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}}S_{\text{m}}^{\text{o}}$  e  $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}}G_{\text{m}}^{\text{o}}$ , a  $T=298.15$  K, dos dois derivados do anisol e do derivado da anilina.

#### 4.3.4. Derivados do benzaldeído

Tendo em conta os valores de  $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}}G_{\text{m}}^{\text{o}}$  determinados para os dois derivados do benzaldeído estudados, verifica-se a seguinte ordenação de volatilidade: 3,4,5-trimetoxibenzaldeído < 4-(dimetilamino)benzaldeído.

**Tabela 4.9.** Propriedades termodinâmicas de sublimação padrão, a  $T = 298.15$  K, dos derivados do benzaldeído estudados no presente trabalho

Composto	$\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^{\circ}$	$T\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} S_{\text{m}}^{\circ}$	$\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} G_{\text{m}}^{\circ}$
	kJ.mol <sup>-1</sup>		
4-(Dimetilamino)benzaldeído	$97.4 \pm 0.2$	$60.8 \pm 0.20$	$36.64 \pm 0.01$
3,4,5-Trimetoxibenzaldeído	$113.3 \pm 0.3$	$72.7 \pm 0.30$	$40.57 \pm 0.03$

**Figura 4.6.** Valores de  $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^{\circ}$ ,  $T\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} S_{\text{m}}^{\circ}$  e  $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} G_{\text{m}}^{\circ}$ , a  $T = 298.15$  K, dos dois derivados do benzaldeído estudados.

## Conclusão

- Este trabalho representa um contributo para expandir a base de resultados experimentais que possibilitou o desenvolvimento de um método de estimativa de pressões de vapor e de entalpias de sublimação de derivados do benzeno, publicado anteriormente [1], estendendo a sua aplicação a mais benzenos substituídos.

Os valores de energias de Gibbs e entalpias de sublimação padrão de 10 benzenos substituídos foram determinados e adicionados à base de dados original. A adição dos novos resultados permitiu a estimativa da contribuição de um grupo omissa naquela base, isopropil ( $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), bem como determinar novas interações relevantes entre grupos substituintes vizinhos:

- $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$  /  $-\text{OH}$
  - $-\text{OCH}_3$  /  $-\text{Cl}$
  - $-\text{OCH}_3$  /  $-\text{Br}$
  - $-\text{NH}_2$  /  $-\text{Cl}$
  - $-\text{OCH}_3$  /  $-\text{OCH}_3$
- Os valores de energias de Gibbs e entalpias de vaporização padrão de três benzenos substituídos foram determinados experimentalmente e comparados com as estimativas fornecidas por aplicação das equações 4.3 e 4.4 adaptadas aos compostos base metoxibenzeno (anisol) e aminobenzeno (anilina) em alternativa ao benzeno que é a base daquelas equações. Esta comparação permitiu quantificar efeitos *orto* significativos entre os seguintes grupos:
    - $-\text{OCH}_3$  /  $\text{Cl}$
    - $-\text{OCH}_3$  /  $\text{Br}$
    - $-\text{NH}_2$  /  $\text{Cl}$

## Referências

- [1] Monte M. J. S., Almeida A. R. R. P., *Struct. Chem.*, **24**, 2001-2016 (2013).
- [2] Almeida A. R. R. P., Monte M. J. S., *J. Chem. Thermodyn.* **92**, 118-125 (2016).
- [3] Almeida A. R. R. P., Monte M. J. S., *J. Chem. Thermodyn.*, **107**, 42-50 (2017).
- [4] Fujimori K., Tsukihara T., Katsube, Y., Yamamoto J., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **45**, 1564-1565 (1972).
- [5] Rienzo F., Domenicano A., Serantoni E. F., *Acta Cryst.*, **B33**, 3854-3858 (1977).
- [6] Thozet A., Perrin M., *Acta Crystallogr. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.*, **36**, 1444-1447 (1980).
- [7] Monte M. J. S., Almeida A. R. R. P., Liebman J. F., *Chemosphere*, **138**, 478-485 (2015).
- [8] Almeida A. R. R. P., Monte M. J. S., *J. Chem. Eng. Data* **61**, 1012-1020 (2016).
- [9] Almeida A. R. R. P., Monte M. J. S., *J. Chem. Eng. Data*, **62**, 2982-2992 (2017).