

Propriedades Viscosimétricas de Sistemas Líquidos Binários Contendo Acetonitrila + C₄-C₅ Álcoois

João Vitor Mateika de Castro¹, Heloisa Emi Hoga², Ricardo Belchior Tôrres³
^{1,3} Engenharia Química, Fundação Educacional Inaciana Pe. Sabóia de Medeiros
 jvimca@gmail.com ; belchior@fei.edu.br

Resumo: O presente estudo tem como objetivo determinar dados experimentais de viscosidade e densidade de sistemas líquidos binários contendo acetonitrila + butan-1-ol, ou + pentan-1-ol, em toda a faixa de composição, nas temperaturas de 288,15; 293,15; 298,15; 303,15 e 308,15 K e à pressão atmosférica. Esses resultados serão usados para determinar o desvio da viscosidade ($\Delta\eta$) e a energia de Gibbs de ativação excesso (ΔG^{*E}), os quais serão correlacionados com um polinômio do tipo Redlich-Kister. Ainda como parte do estudo, os resultados experimentais da viscosidade serão usados para testar a aplicabilidade dos modelos propostos por Grunberg-Nissan [1], Hindd-McLaughling [2], Katti e Chaudhari [3], Heric-Brewer [4], Van der Wyk [5].

1. Introdução

Dados experimentais de viscosidade e, conseqüentemente, de propriedades derivadas dela são importantes para entender teorias do estado líquido, bem como o comportamento interativo das moléculas que compõem um sistema. Além disso, viscosidade de líquidos é muito importante para fixar condições de processos e operação e para determinar grupos adimensionais importantes, como o número de Reynolds e número de Prandtl.

Acetonitrila, álcoois e suas soluções binárias têm encontrados aplicações como solventes em muitos processos [6]. Entretanto, dados experimentais de viscosidade de sistemas líquidos contendo (acetonitrila + álcoois) são escassos na literatura.

2. Metodologia

Os valores da viscosidade e da densidade estão sendo medidos utilizando um Viscosímetro Stabinger da Anton Paar (Modelo SVM 3000). Os reagentes utilizados (acetonitrila, butan-1-ol e pentan-1-ol) são de alto grau de pureza, acima de 99% em massa.

3. Formalismo termodinâmico

O desvio da viscosidade será calculado pela seguinte equação:

$$\Delta\eta = \eta - (x_1\eta_1 + x_2\eta_2), \quad (1)$$

em que η_i e η são as viscosidades dos componentes puros e da solução, respectivamente, e x_i é a composição de cada componente.

A energia de Gibbs de ativação excesso será determinada fazendo uso da equação:

$$\Delta G^{*E} = RT \left[\ln \left(\frac{\eta V}{\eta_1 V_1} \right) - x_1 \ln \left(\frac{\eta_1 V_1}{\eta_2 V_2} \right) \right], \quad (2)$$

em que R é a constante universal dos gases, T é a temperatura absoluta e V , V_1 e V_2 representam os volumes molares da solução e dos componentes puros, respectivamente.

Um polinômio do tipo Redlich-Kister [7] está sendo utilizado para ajustar os valores das grandezas determinadas, conforme a Equação 3:

$$Y_m^E = x_2(1-x_2) \sum_{j=0}^{j=n} A_j(1-2x_2)^j, \quad (3)$$

na qual Y é $\Delta\eta$ ou ΔG^{*E} .

Os modelos para correlação dos dados experimentais de viscosidades estão descritos a seguir.

Grunberg e Nissan [1] propuseram a seguinte expressão:

$$\ln \eta = x_1 \ln \eta_1 + x_2 \ln \eta_2 + x_1 x_2 G_{12}, \quad (5)$$

na qual G_{12} é um parâmetro de interação, o qual representa a força de interação entre as moléculas dos componentes na mistura, e é um parâmetro de interação.

Hind et. al. [2] propuseram a seguinte expressão:

$$\eta = x_1^2 \eta_1 + x_2^2 \eta_2 + 2x_1 x_2 H_{12}, \quad (6)$$

em que H_{12} é um parâmetro de interação.

Katti e Chaudhari [3] derivaram a seguinte equação:

$$\ln(\eta V) = x_1 \ln(\eta_1 V_2) + x_2 \ln(\eta_2 V_2) + \frac{x_1 x_2 W_{12}}{RT}, \quad (7)$$

na qual W_{12} é um termo de interação, e V_i e V são os volumes molares dos componentes puros e da solução, respectivamente.

Heric e Brewer [4] apresentaram a seguinte equação para a viscosidade:

$$\ln(\eta) = x_1 \ln \eta_1 + x_2 \ln \eta_2 + x_1 \ln M_1 + x_2 \ln M_2 - \ln(x_1 M_1 + x_2 M_2) + x_1 x_2 \Delta_{12} \quad (8)$$

em que Δ_{12} é um termo de interação e M_i é a massa molar do componente puro.

Van der Wyk [5] propôs a seguinte relação:

$$\ln(\eta) = x_1^2 \ln \left(\frac{\eta_1 \eta_2}{\eta_{12}^2} \right) + 2x_1 \ln \left(\frac{\eta_{12}}{\eta_2} \right) + \ln(\eta_2), \quad (9)$$

sendo η_{12} um parâmetro de interação, e os outros símbolos representados tendo os mesmos significados físicos das equações anteriores.

3. Resultados e discussões

Com base nos dados de viscosidade obtidos, construiu-se uma curva que demonstra o comportamento da grandeza ao longo da composição (Figura 1).

A partir das equações demonstradas determinou-se o desvio da viscosidade (Figura 2) e de energia de Gibbs de ativação excesso (Figura 3) para o sistema acetonitrila + butan-1-ol, em toda faixa de composição, diferentes temperaturas e à pressão atmosférica. Essas grandezas foram correlacionadas pelo polinômio de Redlich-Kister [7].

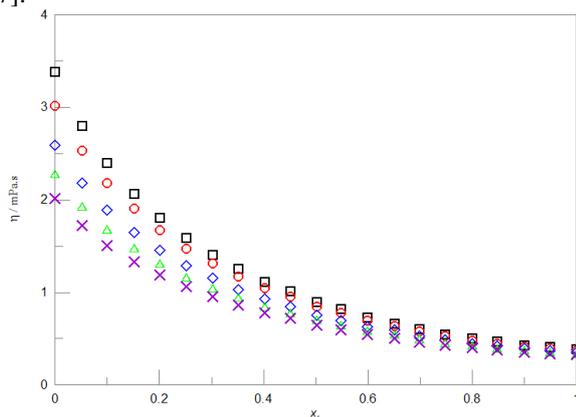


Figura 1 - Viscosidade, em função da composição, para o sistema $\{x_1$ acetonitrila + $(1-x_1)$ butan-1-ol} a diferentes temperaturas e à pressão atmosférica: \square 288,15 K, \circ 293,15 K, \diamond 297,15 K, \triangle 303,15 K, \times 308,15 K.

A partir do gráfico acima percebe-se que os dados coletados apresentaram um bom delineamento, validando o método experimental.

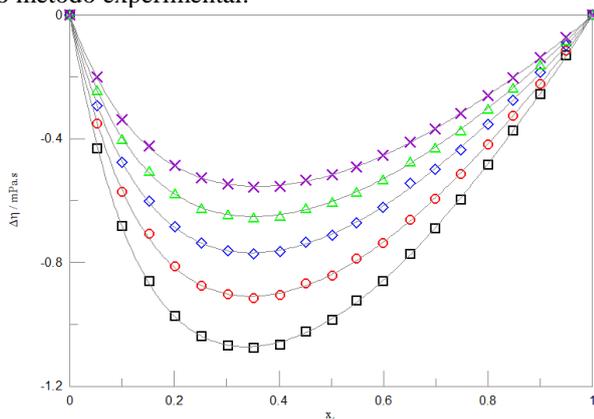


Figura 2 - Desvio da viscosidade, em função da composição, para o sistema $\{x_1$ acetonitrila + $(1-x_1)$ butan-1-ol} a diferentes temperaturas e à pressão atmosférica: \square 288,15 K, \circ 293,15 K, \diamond 297,15 K, \triangle 303,15 K, \times 308,15 K. As linhas sólidas representam a correlação pela equação de Redlich-Kister.

O gráfico contido na figura 2 mostra um bom ajuste do desvio da viscosidade ao polinômio de Redlich-Kister. Além disso, demonstra que o sistema estudado apresenta um desvio negativo da idealidade, que diminui com o aumento da temperatura.

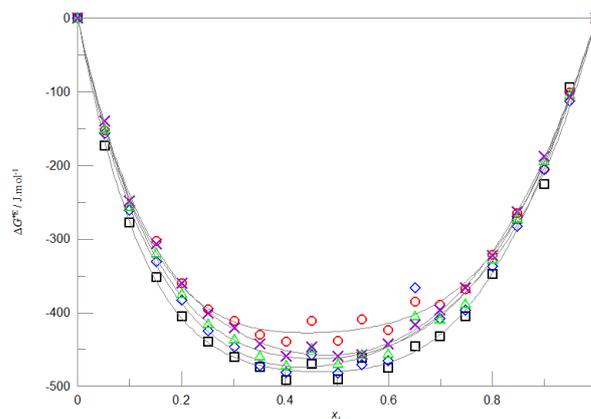


Figura 3 – Energia de Gibbs de ativação excesso, em função da composição, para o sistema $\{x_1$ acetonitrila + $(1-x_1)$ butan-1-ol} a diferentes temperaturas e à pressão atmosférica: \square 288,15 K, \circ 293,15 K, \diamond 298,15 K, \triangle 303,15 K, \times 308,15 K.

A imagem 3 reitera a informação de que o sistema apresenta um desvio negativo à idealidade. No entanto não se pode perceber um comportamento relativo à temperatura, bem como não apresenta um bom ajuste ao polinômio proposto.

4. Conclusões

A partir dos dados analisados pode-se perceber que o sistema binário acetonitrila + butan-1-ol apresenta um desvio negativo da idealidade, que diminui com o aumento da temperatura. A falta de precisão do densímetro utilizado gerou não permitiu um bom ajuste da energia de Gibbs de ativação excesso ao polinômio.

5. Referências

- [1] L. Grunberg, A. H. Nissan, Mixture law for viscosity. *Nature*, **164** (1949) 799-800.
- [2] R. K. Hind, E. McLaughlin, A. R. Ubbelohde, Structure and viscosity of liquids – camphor + pyrene mixtures. *Transactions of the Faraday Society*, **56** (1960) 328-330.
- [3] P. K. Katti, M. M. Chaudhri, Viscosities of binary mixtures of benzyl acetate with dioxane, aniline, and *m*-cresol. *The Journal of Chemical & Engineering Data*, **9** (1964) 4432-443.
- [4] E. L. Heric, J. G. Brewer, Viscosity of some binary liquid nonelectrolyte mixtures. *The Journal of Chemical & Engineering Data*, **12** (1967) 574-583.
- [5] A. J. A. van der Wyk, The viscosity of binary mixtures, *Nature*, **138** (1936) 845.
- [6] J. Barthel, et al., *Topics in Current Chemistry*; Springer: New York, 1983; Vol. III, p 33.
- [7] O. Redlich, A. T. Kister, Algebraic representation of thermodynamic properties and the classification of solutions. *Industrial and Engineering Chemistry*, **40** (1948) 345-348.

Agradecimentos

À FEI pelo auxílio financeiro e por toda a infraestrutura necessária para a realização do Projeto.

¹ Aluno de IC do Centro Universitário FEI (PBIC da FEI). Projeto com vigência de 04/17 a 03/18.