Propriedades termodinâmicas e espectroscópicas do sistema líquido binário contendo dietil malonato + dimetil formamida

Daniele Mesquita[1], Heloisa Emi Hoga
Departamento de Engenharia Química, Centro Universitário FEI
daniele.mq@hotmail.com, heloisa.hoga@gmail.com

Resumo: Este trabalho tem como objetivo a determinação experimental de dados de densidade do sistema líquido binário {dietil malonato (DEM) + dimetil formamida (DMF)}, em toda faixa de composição a diferentes temperaturas e à pressão atmosférica. Os dados experimentais obtidos foram utilizados para calcular o volume molar excesso. Outras propriedades volumétricas foram calculadas, e foram verificadas possíveis interações intermoleculares existentes entre as espécies químicas por análise de FT-IR.

1. Introdução

O conhecimento do comportamento de grandezas termodinâmicas de soluções na fase líquida é de grande importância dentro da indústria química devido à frequência com que elas são usadas nos projetos de processos químicos. As grandezas excesso de misturas líquidas são esperadas como sendo consequência de vários fatores, e dentre essas grandezas, o volume molar excesso (V_m^E) é calculada a partir das medidas de densidade e também é uma das mais importantes, tendo em vista que o seu comportamento está associado não somente às forças de interação, mas também aos efeitos estruturais. Essas dificuldades aumentam quando os componentes presentes na solução apresentam auto-associações e associações cruzadas (solvatação). Logo, as propriedades termodinâmicas de misturas liquidas tem um grande valor pois ajudam a identificar e entender as interações intermoleculares e a enriquecer o conhecimento sobre as forças que agem entre as moléculas da mistura [1, 2].

Dietil malonato ou DEM (Figura 1), é um dos mais importantes malonatos - compostos derivados do ácido malônico. Trata-se de um líquido incolor, fracamente solúvel em água, mas miscível em dietil éter e álcoois [3].

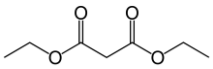

Figura 1. Fórmula estrutural do dietil malonato

N,N-Dimetil formamida ou DMF (Figura 2), é um solvente com baixa taxa de evaporação, que pode ser usado como solventes de sais e compostos com alto peso molecular, devido seu tamanho pequeno e habilidade de formar complexos [4].

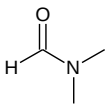

Figura 2. Fórmula estrutural do dimetil formamida

2. Metodologia

A densidade dos componentes puros e das soluções foram medidas usando um densímetro Anton Paar (modelo DMA 4500), calibrado com água deionizada. Foram utilizados como reagentes o dietil malonato (Sigma Aldrich, pureza > 99,0 %) e dimetil formamida (Merck, pureza > 99%).

As medidas de espectroscopias serão realizadas utilizando um Espectrômetro de Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR) (Modelo Thermo Scientific Nicolet 6700 FT-IR).

O volume molar em excesso ($V_{\mathrm{m}}^{\mathrm{E}}$) foi calculado a partir da densidade dos componentes puros e das respectivas soluções, usando a seguinte equação:

$$V_{\mathrm{m}}^{\mathrm{E}} = x_1 M_1 \left(\frac{1}{\rho} - \frac{1}{\rho_1}\right) + x_2 M_2 \left(\frac{1}{\rho} - \frac{1}{\rho_2}\right), \quad (1)$$

onde x_i, ρ_i, M_i representam, respectivamente, a fração molar, a densidade e a massa molar do componente i, e ρ é a densidade da solução.

Os valores experimentais do volume molar excesso foram ajustados fazendo uso de um polinômio do tipo Redlich-Kister [5], utilizando-se a equação abaixo:

$$V_{\mathrm{m}}^{\mathrm{E}} = x_1(1-x_1)\sum_{j=0}^{j=n} A_j (1-2x_1)^j, \quad (2)$$

As outras propriedades volumétricas, sendo estas, os volumes molares aparentes, os volumes parciais molares e os volumes parciais molares excesso à diluição infinita foram calculadas a partir da derivada da equação (2).

3. Resultados

O volume molar excesso foi calculado usando a equação (1) – citada na metodologia – e o comportamento dessa grandeza pode ser observado na Figura 3.

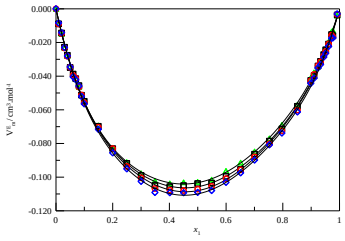

Figura 3 - Volume molar excesso, em função da composição, para o sistema {(x_1) dietil malonato + $(1-x_1)$ dimetil formamida} a diferentes temperaturas e à pressão atmosférica: ▲288,15 K, □293,15 K, ○298,15 K e ♦303,15 K.

As figuras 4 e 5 representam os espectros de FT-IR a fim de verificar as interações do grupo carbonila do DEM e o grupo amida do DMF

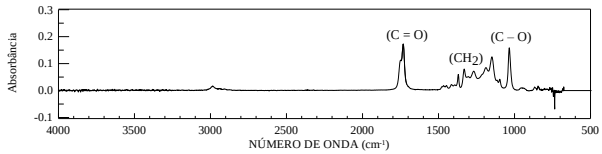

Figura 4 - Espectro de FT-IR do dietil malonato puro

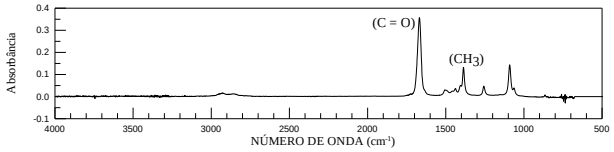

Figura 5 - Espectro de FT-IR do dimetil formamida puro

4. Conclusões

Para o sistema dietil malonato (DEM) + dimetil formamida (DMF) verificou-se um perfil negativo no ajuste do V_m^E , sendo que este comportamento pode ser consequência principalmente dos efeitos estruturais, concluindo que como a molécula de dimetil formamida é bem menor do que o dietil malonato, resultando assim uma redução de volume, comprovando assim o desvio da idealidade. Nos resultados analisados nos espectros de FT-IR pode-se observar a intensidade das principais bandas de éster no composto dietil malonato e a intensidade da principal banda de amida no composto dimetil formamida, validando assim o comportamento dessas substâncias puras.

5. Referências

[1] RAFIEE, H. R. Volumetric properties for binary and ternary mixtures containing benzyl alcohol, ethyl butyrate and diethyl malonate at T = (293.15–313.15) K and p = 0.087 MPa. J. Solution Chem. 46 (2017) 663-681.

[2] RATHNAM, M. V.; MOHITE, S.; KUMAR. M. S. Volumetric, viscometric and optical study of molecular interactions in binary mixtures of diethyl malonate with ketones at 303.15, 308.15 and 313.15 K. J. Serb. Chem. Soc. 77 (2012) 507-521.

[3] GERHARTZ, W.; ULLMANN, F. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry: VCH 2011.

[4] LOUVIS, Aline R.; SILVA, Nayane A. A. e. N,N-DIMETILFORMAMIDA. Revista Virtual de Química: Métodos de Preparação Industrial de Solventes e Reagentes Químicos, Niterói, v. 8, n. 5, p.1764-1785, 06 ago. 2016.

[5] REDLICH., O.; KISTER, A. Algebraic representation of thermodynamic properties and the classification of solutions. Ind. Eng. Chem. 40 (1948) 345-348.

Agradecimentos

À Fundação Educacional Inaciana “Padre Sabóia de Medeiros” (FEI) pela Bolsa de Estudo e a Drª. Heloísa Emi Hoga pelo incentivo e confiança, suporte ao desenvolvimento deste projeto.

[1] Aluno de IC do Centro Universitário FEI (PIBIC). Projeto com vigência de 09/18 a 09/19.