

# PROPRIEDADES VISCOSIMÉTRICAS DOS SISTEMAS (DIMETIL CARBONATO + 1-BUTANOL E 1-PENTANOL)

Tamires Paizam das Mercês<sup>1</sup>, Heloisa Emi Hoga<sup>2</sup>, Ricardo Belchior Tôrres<sup>3</sup>  
<sup>1,2,3</sup> Departamento de Engenharia Química, Centro Universitário da FEI  
 tamires.pmerces@gmail.com; belchior@fei.edu.br

**Resumo:** O presente estudo tem como objetivo estudar as propriedades viscosimétricas dos sistemas líquidos binários {Dimetil Carbonato (DMC) + 1-Butanol ou 1-Pentanol} em toda a faixa de composição, nas temperaturas de 288.15 K, 293.15 K, 298.15 K, 303.15 K e 308.15 K e à pressão atmosférica. Os dados serão utilizados para calcular o desvio de viscosidade ( $\Delta\eta$ ) e a energia de Gibbs de ativação excesso ( $\Delta G^*E$ ), usando um polinômio de Redlich-Kister [3], e para testar a aplicabilidade de cinco diferentes equações empíricas.

## 1. Introdução

Medidas de propriedades físico-químicas, tais como, viscosidade e grandezas derivadas dela, de componentes puros e de soluções binárias são usadas intensamente como uma ferramenta de investigação das naturezas de interações intermoleculares entre espécies químicas presentes em soluções líquidas. Além disso, as funções excesso são importantes parâmetros para entender interações intermoleculares. [1]

O dimetil carbonato (DMC) é um composto ambientalmente amigável – sua síntese é realizada através de um processo ecologicamente limpo – que é utilizado na substituição de produtos químicos perigosos. Um aumento do uso do DMC pode ser observado na sua aplicação como agente de metilação no lugar do dimetilsulfato e halogenetos de metila, e como agente de carbonilação em substituição ao fosfagênio para a produção de policarbonatos e poliuretanos.

O estudo de propriedades de sistemas líquidos contendo carbonato de dialquilas e álcoois, além da aplicação em síntese da indústria química [2], é de interesse para compreender como o número e a posição dos grupamentos hidroxila, bem como a variação do comprimento da cadeia carbônica dos álcoois, podem influenciar as propriedades termofísicas das soluções contendo essas espécies químicas.

## 2. Metodologia

Os reagentes utilizados foram Dimetil Carbonato (Sigma Aldrich, pureza  $\geq 99,0\%$ ), 1-Butanol (Merck, pureza  $\geq 99,9\%$ ) e 1-Pentanol (Merck, pureza  $\geq 99,9\%$ ). O equipamento utilizado foi um Viscosímetro Stabinger, da marca Anton Paar, modelo SVM 3000.

As amostras foram feitas em volumes de 5mL cada, para toda a faixa de composição molar das misturas {Dimetil Carbonato (DMC) + 1-Butanol} e {Dimetil Carbonato (DMC) + 1-Pentanol}.

## 3. Resultados

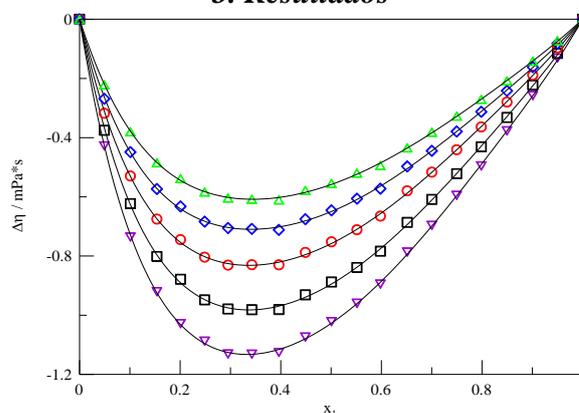


Figura 1 – Desvio de viscosidade em função do dimetil carbonato para o sistema {DMC + 1-Butanol} a diferentes temperaturas e a pressão atmosférica:  $\nabla$  288,15 K,  $\square$  293,15 K,  $\circ$  298,15 K,  $\diamond$  303,15 K e  $\triangle$  308,15 K.

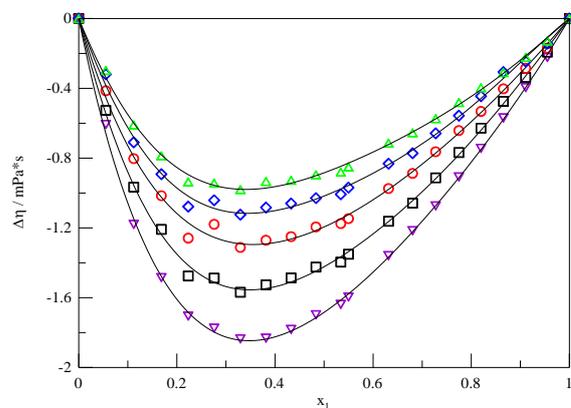


Figura 2 – Desvio de viscosidade em função do dimetil carbonato para o sistema {DMC + 1-pentanol} a diferentes temperaturas e a pressão atmosférica:  $\nabla$  288,15 K,  $\square$  293,15 K,  $\circ$  298,15 K,  $\diamond$  303,15 K e  $\triangle$  308,15 K.

O desvio da viscosidade foi calculado pela seguinte equação:

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

Em que  $\eta_i$  e  $\eta$  são as viscosidades dos componentes puros e da solução, respectivamente, e  $x_i$  é a composição de cada componente.

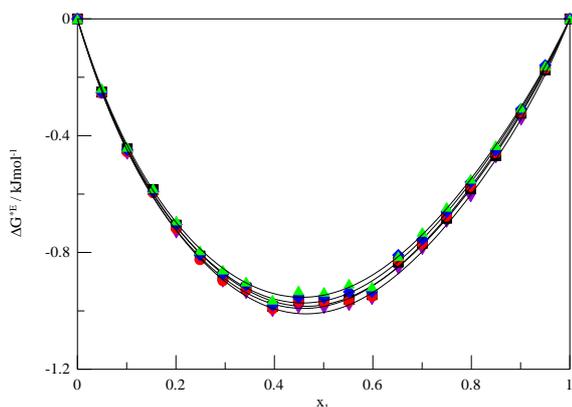


Figura 3 - Energia de Gibbs de ativação excessiva em função do dimetil carbonato para o sistema {DMC + 1-butanol} a diferentes temperaturas e a pressão atmosférica: ▼ 288,15 K, ■ 293,15 K, ● 298,15 K, ◆ 303,15 K e ▲ 308,15 K.

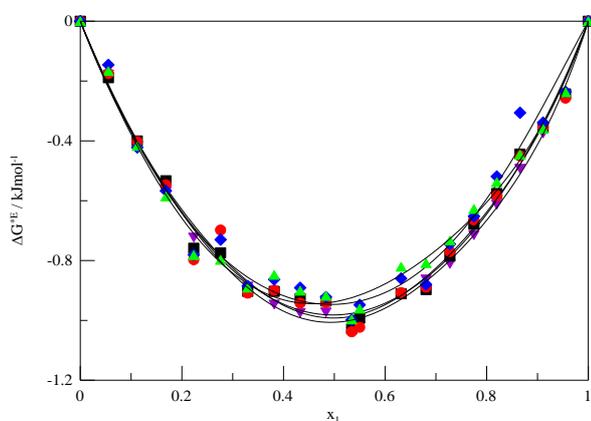


Figura 4 - Energia de Gibbs de ativação excessiva em função do dimetil carbonato para o sistema {DMC + 1-pentanol} a diferentes temperaturas e a pressão atmosférica: ▼ 288,15 K, ■ 293,15 K, ● 298,15 K, ◆ 303,15 K e ▲ 308,15 K.

A energia de Gibbs de ativação excessiva foi determinada através da equação:

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

na qual  $R$  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.

O polinômio de Redlich-Kister, que ajusta os valores de ambas grandezas foi expresso por:

$$Y^E = x_1 (1-x_1) \sum_{j=0}^4 A_j (2x_j - 1)^j, \quad (3)$$

Em que  $Y$  é  $\Delta \eta$  ou  $\Delta G^{*E}$ .

Foi testada a aplicabilidade de cinco equações empíricas; Grunberg e Nissan propuseram o seguinte:

$$\ln \eta = x_1 \ln \eta_1 + x_2 \ln \eta_2 + x_1 x_2 G_{12} \quad (4)$$

Hind et al. propuseram outra equação:

$$\eta = x_1^2 \eta_1 + x_2^2 \eta_2 + 2x_1 x_2 H_{12} \quad (5)$$

Katti e Chaudhari apresentaram a seguinte equação:

$$\ln(\eta V) = x_1 \ln(\eta_1 V_2) + x_2 \ln(\eta_2 V_2) + \frac{x_1 x_2 W_{12}}{RT} \quad (6)$$

Heric e Brewer demonstraram da seguinte forma:

$$\ln(\eta) = x_1 \ln \eta_1 + x_2 \ln \eta_2 + x_1 \ln M_1 + x_2 \ln M_2 - \ln(x_1 M_1 + x_2 M_2) + x_1 x_2 \Delta_{12} \quad (7)$$

Já Van der Wyk propôs a equação a seguir:

$$\ln(\eta) = x_1^2 \ln \left( \frac{\eta_1 \eta_2}{\eta_{12}^2} \right) + 2x_1 \ln \left( \frac{\eta_{12}}{\eta_2} \right) + \ln(\eta_2) \quad (8)$$

Sendo  $G_{12}$ ,  $H_{12}$ ,  $W_{12}$ ,  $\Delta_{12}$  e  $\eta_{12}$  parâmetros de interação.

#### 4. Conclusões

Através dos gráficos, pode-se perceber que os valores de viscosidade diminuem com o aumento da fração molar e com o aumento da temperatura. Os valores de desvio da viscosidade e da energia de Gibbs de ativação excessiva são negativos em toda faixa de composição, se tornando menos negativo com o aumento da temperatura.

Em relação aos modelos de ajuste, pode-se dizer que o único que não se ajustou bem foi o de Hind et al., visto que os valores de desvio apresentados ficaram em torno de 10%, bem maior que os desvios dos outros modelos (em torno de 1%).

#### 5. Referências

- [1] TUNDO, P.; SELVA, M. The Chemistry of Dimethyl Carbonate. Accounts of Chemical Research. v. 35, p. 706-716, 2002.
- [2] PACHECO, M. A.; MARSHALL, C. L. Review of Dimethyl Carbonate (DMC) Manufacture and Its Characteristics as a Fuel Additive. Energy & Fuels. v. 11, p. 2-29, 1997.
- [3] REDLICH, O.; KISTER, T. Algebraic Representation of Thermodynamics Properties and the Classification of Solutions. Industrial & Engineering Chemistry. v. 40, p. 345-348, 1948.

#### Agradecimentos

Ao Centro Universitário da FEI pela oportunidade de pesquisa, ao Prof. Dr. Ricardo Belchior Tôres pela confiança e à Dra. Heloisa Emi Hoga pelo auxílio durante a execução do projeto.

<sup>1</sup> Aluna de IC do CNPq. Projeto com vigência de 08/18 a 07/19.