

PROPRIEDADES VISCOSIMÉTRICAS DOS SISTEMAS (DIMETIL CARBONATO + ETANOL E 1-PROPANOL)

Ana Beatriz de Souza Lopes¹, Heloisa Emi Hoga², Ricardo Belchior Tôrres³
^{1,2,3} Departamento de Engenharia Química, Centro Universitário da FEI
 anabsouza23@gmail.com; belchior@fei.edu.br

Resumo: O presente estudo tem como objetivo estudar as propriedades viscosimétricas dos sistemas líquidos binários {Dimetil Carbonato (DMC) + Etanol ou 1-Propanol} 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 (ΔG^{*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 $\geq 99,0\%$), Etanol Absoluto (Merck, pureza $\geq 99,9\%$) e 1-Propanol (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) + Etanol} e {Dimetil Carbonato (DMC) + 1-Propanol}.

3. Resultados

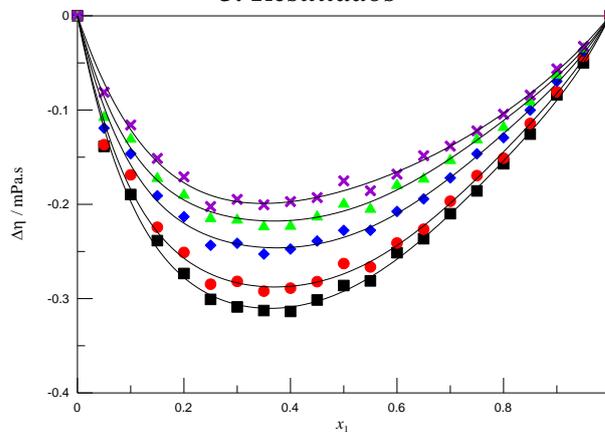


Figura 1 – Curva de desvio de viscosidade da mistura (DMC + Etanol) em função da fração molar de DMC à diferentes temperaturas e P = 1 atm. ■: 288,15 K; ●: 293,15 K; ◆: 298,15 K; ▲: 303,15 K e ✕: 308,15 K.

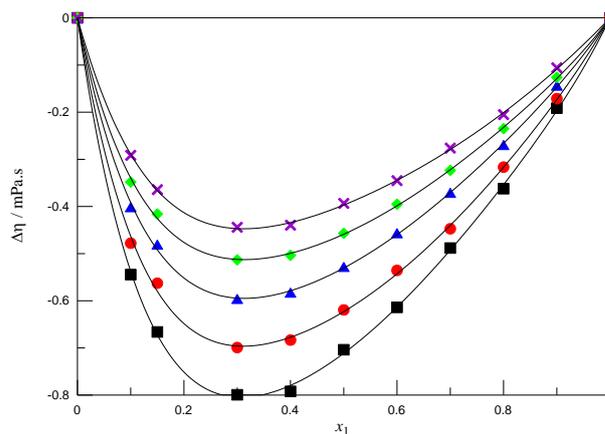


Figura 2 – Curva de desvio de viscosidade da mistura (DMC + 1-Propanol) em função da fração molar de DMC à diferentes temperaturas e P = 1 atm. ■: 288,15 K; ●: 293,15 K; ◆: 298,15 K; ▲: 303,15 K e ✕: 308,15 K.

O desvio da viscosidade foi calculado pela seguinte equação:

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

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

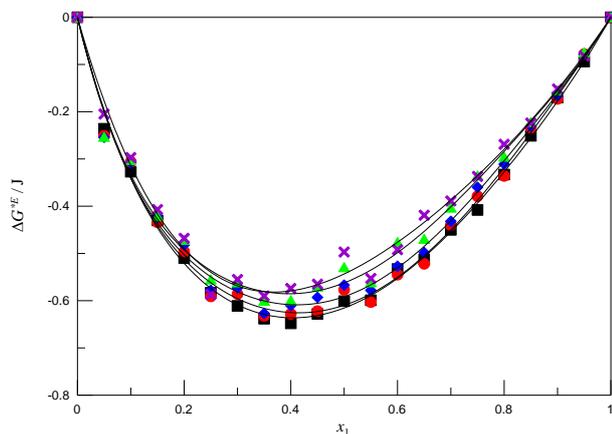


Figura 3 - Curva de energia de Gibbs de ativação em excesso da mistura (DMC + Etanol) em função da fração molar de DMC à diferentes temperaturas e $P = 1$ atm. ■: 288,15 K; ●: 293,15 K; ◆: 298,15 K; ▲: 303,15 K e ×: 308,15 K.

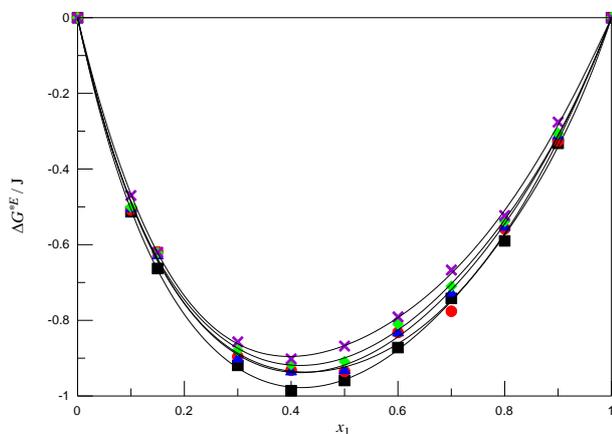


Figura 4 - Curva de energia de Gibbs de ativação em excesso da mistura (DMC + 1-Propanol) em função da fração molar de DMC à diferentes temperaturas e $P = 1$ atm. ■: 288,15 K; ●: 293,15 K; ◆: 298,15 K; ▲: 303,15 K e ×: 308,15 K.

A energia de Gibbs ativação excesso será determinada através da equação:

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

No 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 se dá por:

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

Em que Y é $\Delta \eta$ ou ΔG^*E .

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

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

Hind et al. propuseram outra equação:

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

Katti e Chaudhari apresentaram a seguinte equação:

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

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} , Δ_{12} e η_{12} parâmetros de iteração.

4. Conclusões

Através dos gráficos, pode-se perceber que as variações se mostraram menores conforme a temperatura foi aumentada; essa informação é extremamente útil quando o sistema estudado é utilizado como aditivo de combustíveis, uma vez que as condições operacionais para o processo de combustão de combustíveis fósseis envolvem uma alta variação de energia e altas temperaturas.

Em relação aos modelos de ajuste, pode-se dizer que o que melhor se ajusta nas propriedades estudadas é o de Hind et al., considerando os seus respectivos parâmetros de iteração no intervalo de temperaturas, os quais indicam a maior força de interação entre as moléculas de Dimetil Carbonato e os álcoois.

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 Tôrres pela confiança e à Dra. Heloisa Emi Hoga pelo auxílio durante a execução do projeto.

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