

VOLUME MOLAR EXCESSO DE SOLUÇÕES LÍQUIDAS BINÁRIAS DE GLICEROL + ÁLCOOIS A DIFERENTES TEMPERATURAS E À PRESSÃO ATMOSFÉRICA

V. B. VICENTE¹, R. B. TÔRRES²

¹FEI, Departamento de Engenharia Mecânica,

²FEI, Departamento de Engenharia Química,

E-mail para contato: belchior@fei.edu.br

RESUMO – Neste estudo, foram determinados dados experimentais de densidades de soluções líquidas binárias de glicerol + metanol, ou + etanol, ou + 1-propanol, ou + 2-propanol, ou + 1-butanol, em toda faixa de composição, a diferentes temperaturas e à pressão atmosférica. As temperaturas estudadas foram: 288,15 K, 293,15 K, 298,15 K, 303,15 K e 308,15 K. As densidades foram determinadas usando um densímetro de oscilação mecânica da marca Anton Paar (Modelo DMA 4500). Os resultados experimentais foram usados para calcular o volume molar excesso, V_m^E , dos sistemas estudados, os quais foram correlacionados através de um polinômio de Redlich-Kister. Os valores do volume molar excesso foram negativos, em toda faixa de composição, para todos os sistemas, e aumentaram com o aumento da temperatura e da cadeia carbônica, seguindo a ordem: metanol > etanol > 2-propanol > 1-propanol > 1-butanol.

1. INTRODUÇÃO

O estudo de grandezas excesso é um tema clássico e de grande relevância na termodinâmica química de soluções, sobretudo, porque a indústria química necessita de valores dessas grandezas para projetos de processos químicos. Além disso, dados de densidades e propriedades volumétricas são de grande importância para tentar compreender as possíveis interações intermoleculares presentes nos sistemas estudados.

O uso de novas tecnologias em equipamentos de medidas de densidade possibilitou o avanço do estudo de grandezas volumétricas devido à grande precisão com que essas são determinadas utilizando pequenos volumes de amostras.

Dentre as grandezas excesso, o volume molar excesso é de grande importância, uma vez que o seu comportamento está associado a efeitos físicos, químicos e estruturais. Em virtude da complexidade associada ao seu comportamento, juntamente com a sua pequena magnitude e relativa facilidade de obtê-lo com rapidez e grande precisão, utilizando pequenas quantidades de

amostra, faz do volume molar excesso uma grandeza de grande utilidade no desenvolvimento e teste de modelos e teorias de solução.

Glicerol pertence à classe de solventes que apresentam ligações de hidrogênio em redes tridimensionais, assim como a água e os dióis (Towey *et al.*, 2011; Champeney *et al.*, 1986; Chelli *et al.*, 1999a; Chelli, *et al.*, 1999b; Chelli *et al.*, 2000; Van Koningsveld, 1968; Garawia, 1987; Dashnau, 2006; Marcus, 2000). Essas estruturas permitem aos sistemas líquidos algumas propriedades específicas, como baixa compressibilidade isotérmica e expansividade térmica isobárica, volume livre relativamente grande e alta viscosidade, entre outras. A molécula do glicerol possui três grupamentos hidroxilas que permitem formar ligações de hidrogênio inter e intramoleculares. O glicerol é capaz de formar 126 conformações como constatado em diferentes estudos de dinâmica molecular (MD) (Chelli *et al.*, 1999a; Chelli, *et al.*, 1999b; Callam *et al.*, 2001).

Glicerol e alcoóis são importantes solventes na indústria farmacêutica e de alimentos. Eles formam entre si sistemas líquidos binários completamente miscíveis. Sistemas contendo glicerol e alcoóis podem ser usados como um fluido de mistura entre óleo pesados e hidrocarbonetos ou dióxido de carbono no processo de recuperação de óleo por extração a vapor. A mistura desses solventes com óleo reduz a viscosidade aumentando a taxa de produção (Das e Butler, 1998; Boustani e Maini, 2001).

O objetivo do presente estudo consistiu em determinar o volume molar excesso, V_m^E , a partir de dados experimentais de densidade, de soluções líquidas binárias de glicerol + metanol, ou + etanol, ou + 1-propanol, ou + 2-propanol, ou + 1-butanol nas temperaturas de 288,15 K, 293,15 K, 298,15 K, 303,15 K e 308,15 K, em toda faixa de composição e à pressão atmosférica. Os resultados experimentais do volume molar excesso dos sistemas estudados foram correlacionados através de um polinômio de Redlich-Kister.

2. PARTE EXPERIMENTAL

Todos os reagentes utilizados no estudo apresentaram os seguintes valores de pureza, conforme especificações encontradas nos rótulos dos fabricantes: glicerol (Sigma-Aldrich, pureza $\geq 99,5\%$), metanol (Merck, pureza $\geq 99,9\%$), etanol (Merck, pureza $\geq 99,5\%$), 1-propanol (Merck, pureza $\geq 99,8\%$), 2-propanol (Merck, pureza $\geq 99,9\%$) e 1-butanol (Merck, pureza $\geq 99,5\%$). Nenhum dos reagentes passou por processo de purificação adicional. A Tabela 1 apresenta uma comparação entre os valores das densidades encontrados na literatura e os valores experimentais.

Tabela 1 - Comparação entre as densidades experimentais, ρ , e aquelas encontradas na literatura dos componentes puros utilizados neste trabalho.

Componente	Literatura, $\rho^{293,15} / \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	Experimental, $\rho^{293,15} / \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$
Glicerol	1,26088 (Egorov e Makarov, 2012)	1,26080
Metanol	0,7915 (Pereira <i>et al.</i> , 2003)	0,79135
Etanol	0,789454 (Kijevcanin <i>et al.</i> , 2007)	0,78944
1-Propanol	0,80350 (Zarei <i>et al.</i> , 2008)	0,80343
2-Propanol	0,78513 (Zarei <i>et al.</i> , 2008)	0,78506
1-Butanol	0,80956 (Liau <i>et al.</i> , 1998)	0,81150

As densidades dos componentes puros e das soluções binárias foram obtidas utilizando um densímetro de oscilação mecânica fabricado pela Anton Paar (modelo DMA 4500). A temperatura do tudo oscilador foi controlada automaticamente e mantida constante em 0,01 K através de um dispositivo eletrônico Peltier. O equipamento foi calibrado com ar e água. A incerteza na medida da densidade foi estimada em $2 \times 10^{-5} \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ e a incerteza no V_m^E foi estimada em $1 \times 10^{-3} \text{ cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$. As amostras foram preparadas por pesagem dos reagentes, e para isso foi utilizada uma balança analítica fabricada pela OHAUS Adventurer (Modelo AR 2140, com resolução de $1 \times 10^{-5} \text{ g}$). A incerteza na fração molar foi estimada em 1×10^{-4} .

3. RESULTADOS

O volume molar excesso foi calculado a partir das densidades dos componentes puros e das respectivas soluções, através da seguinte equação:

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

onde x_i representa a fração molar, M_i é a massa molar, ρ_i a densidade dos componentes puros e ρ é a densidade da solução.

Os valores experimentais de V_m^E foram ajustados através do seguinte polinômio de Redlich-Kister (Redlich e Kister, 1948):

$$V_m^E = x_2 (1 - x_2) \sum_{j=0}^3 A_j (1 - 2x_2)^j. \quad (2)$$

Os valores do desvio padrão, σ , foram calculados utilizando a seguinte equação:

$$\sigma = \left[\sum (V_{\text{exp}}^E - V_{\text{cal}}^E)^2 / (N - n) \right]^{1/2}, \quad (3)$$

onde N é o número de dados experimentais e n é o número de coeficientes do polinômio.

Os coeficientes A_j , obtidos pelo método dos mínimos quadrados, estão apresentados na Tabela 2, juntamente com os desvios padrões.

Tabela 2 - Coeficiente A_j da Equação 2 e os desvios padrões, σ , calculados pela Equação 3, para os sistemas estudados a diferentes temperaturas.

T / K	$A_0 / \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$A_1 / \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$A_2 / \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$A_3 / \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$\sigma \times 10^{-2} / \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
$x_1 \text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3 + (1 - x_1) \text{CH}_3\text{OH}$					
288,15	-4,05526	-1,89591	-0,94453	-1,30021	1,132
293,15	-4,21420	-1,94683	-1,06807	-1,19480	1,061
298,15	-4,34670	-2,01106	-1,08433	-1,23663	1,034
303,15	-4,48248	-2,06893	-1,10062	-1,30284	1,031
308,15	-4,61902	-2,12134	-1,13228	-1,38896	1,018
$x_1 \text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3 + (1 - x_1) \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$					
288,15	-3,73149	-0,76020	-0,54400	-0,67345	0,575
293,15	-3,88854	-0,79782	-0,57280	-0,44400	0,278
298,15	-4,00277	-0,75733	-0,51864	-0,70646	0,844
303,15	-4,12065	-0,78113	-0,44776	-0,78788	0,891
308,15	-4,23440	-0,77279	-0,38481	-0,92178	1,046
$x_1 \text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3 + (1 - x_1) \text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OH}$					
288,15	-2,47349	0,21987	-0,43685	-0,41297	1,100
293,15	-2,59148	0,22798	-0,51029	-0,21574	0,956
298,15	-2,68279	0,24021	-0,46250	-0,22326	0,903
303,15	-2,77720	0,26192	-0,41749	-0,23002	0,851
308,15	-2,87880	0,29327	-0,38257	-0,24190	0,904
$x_1 \text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3 + (1 - x_1) \text{CH}_3(\text{CH}_2)_3(\text{OH})$					
288,15	-1,47130	0,30552	-0,56124	0,41225	0,653
293,15	-1,56927	0,33360	-0,63258	0,55639	0,679
298,15	-1,65004	0,35427	-0,56764	0,51938	0,638
303,15	-1,73157	0,40349	-0,56823	0,48970	0,642
308,15	-1,81779	0,44377	-0,53409	0,46943	0,644
$x_1 \text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3 + (1 - x_1) \text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$					
288,15	-3,30930	0,33579	-0,31593	0,04677	1,176
293,15	-3,46644	0,34338	-0,36959	0,22715	1,088
298,15	-3,59903	0,35236	-0,31764	0,20897	1,085
303,15	-3,74495	0,35766	-0,26192	0,20417	1,095
308,15	-3,90641	0,39132	-0,18128	0,19511	1,146

4. DISCUSSÕES

As Figuras 1-2 apresentam os valores do volume molar excesso, em função da fração molar do glicerol, a diferentes temperaturas. Para todos os sistemas estudados, V_m^E é negativo em toda faixa de composição e temperaturas estudadas, e a contração segue a sequência: metanol > etanol > 2-propanol > 1-propanol > 1-butanol. Isso também pode ser observado na Figura 3.

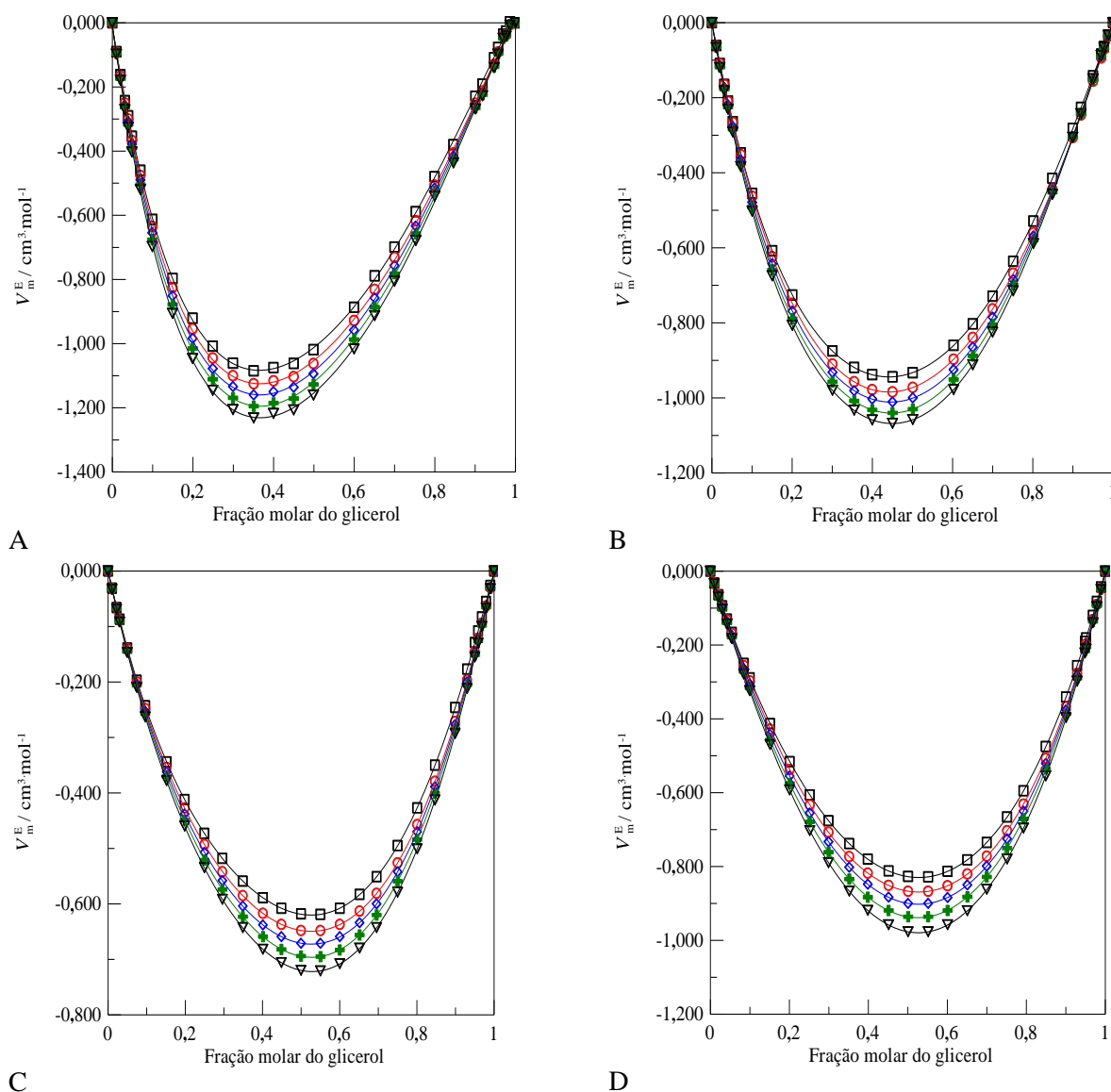


Figura 1 - Volume molar excesso, em função da fração molar do glicerol, para o sistema $\{x_1 \text{ glicerol} + (1 - x_1) \text{ álcool}\}$ a diferentes temperaturas e à pressão atmosférica: \square , 288,15 K; \circ , 293,15 K; \diamond , 298,15 K; $+$, 303,15 K; ∇ , 308,15 K: A, metanol; B, etanol; C, 1-propanol; D, 2-propanol. As linhas sólidas representam a correlação Redlich-Kister

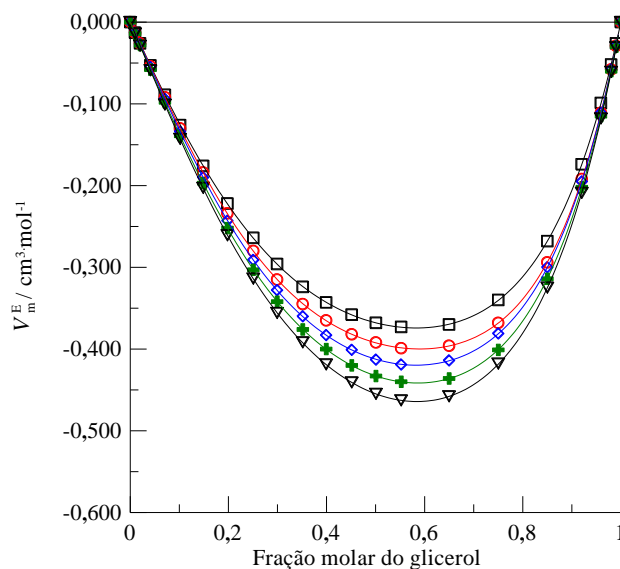


Figura 2 - Volume molar excesso, em função da fração molar do glicerol, para o sistema $\{x_1 \text{ glicerol} + (1 - x_1) \text{ 1-butanol}\}$ a diferentes temperaturas e à pressão atmosférica: \square , 288,15 K; \circ , 293,15 K; \diamond , 298,15 K; $+$, 303,15 K; ∇ , 308,15 K. As linhas sólidas representam a correlação Redlich-Kister

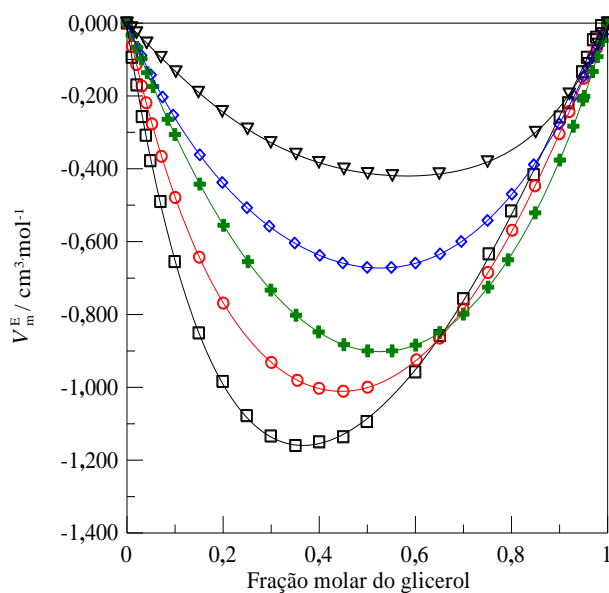


Figura 3 – Volume molar excesso, em função da fração molar do glicerol, a $T = 298,15 \text{ K}$ e à pressão atmosférica: \square , metanol; \circ , etanol; \diamond , 1-propanol; $+$, 2-propanol; ∇ , 1-butanol.

Valores negativos do volume molar excesso são atribuídos a dois principais fenômenos (Benson *et al.*, 1981): (1) a efeitos estruturais decorrentes das acomodações das moléculas dos componentes presentes no sistema como consequência da diferença entre os seus volumes

molares e volumes livres; (2) a interações específicas, principalmente pela formação de complexo de transferência de carga e ligações de hidrogênio entre as diferentes espécies químicas presentes no sistema. Para todos os sistemas estudados, o volume molar excesso aumentou em módulo, isto é, diminui com o aumento da temperatura. Uma vez que os efeitos químicos tendem a diminuir com o aumento da temperatura, é possível que os efeitos estruturais também sejam preponderantes no comportamento do V_m^E para esses sistemas. A maior contração para o sistema contendo metanol pode ser entendida pela maior interação entre o glicerol e o metanol quando comparada aos outros alcoóis e pela melhor acomodação das moléculas do metanol na estrutura do glicerol. À medida que a cadeia carbônica cresce, esses efeitos tendem a diminuir.

5. CONCLUSÕES

No presente estudo, foram determinados dados experimentais de densidade de soluções líquidas binárias de (glicerol + alcoóis), em toda faixa de composição, a diferentes temperaturas e à pressão atmosférica. Os resultados experimentais foram usados para calcular o volume molar excesso dos sistemas. Os valores do V_m^E foram negativos e seguiram a ordem: metanol > etanol > 2-propanol > 1-propanol > 1-butanol. O efeito da temperatura no comportamento do V_m^E mostrou que a contração aumenta com o aumento da temperatura. Os resultados do volume molar excesso foram correlacionados com um polinômio de Redlich-Kister. Os resultados experimentais obtidos neste estudo sugerem que as interações específicas e os efeitos estruturais devem prevalecer sobre os efeitos físicos.

6. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a FEI e a Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pelo auxílio financeiro através do Projeto 04/11855-8.

7. REFERÊNCIAS

- BENSON, G.C.; HALPIN, C.J.; TRESZCZANOWICZ, A.J. Excess volumes and isentropic compressibilities for (2-ethoxyethanol + n-heptane) at 298.15 K. *J. Chem. Thermodynamics*, v. 13, p. 1175-1183, 1981.
- BOUSTANI, A.; MAINI, B. The role of diffusion and convective dispersion in vapour extraction process. *J. Can. Pet. Technol.*, v. 40, p. 68-77, 2001.
- CALLAM, C.S.; SINGER, S.J.; LOWARY, T.L.; HADAD, C.M. Computational analysis of the potential energy surfaces of glycerol in the gas and aqueous phases: effects of level of theory, basis set, and solvation on strongly intramolecularly hydrogen-bonded systems. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 123, p. 11743-11754, 2001.
- CHAMPENEY, D.C.; JOARDER, R.N.; DORE, J.C. Structural studies of liquid D-glycerol by neutrodiffraction. *Mol. Phys.*, v. 58, p. 337-347, 1986.

- CHELLI, R.; PROCACCI, P.; CARDINI, G.; DELLA VALLE, R.G.; CALIFANO, S. Glycerol condensed phases Part I. A molecular dynamics study. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, v. 1, p. 871–877, 1999a.
- CHELLI, R.; PROCACCI, P.; CARDINI, G.; CALIFANO, S. Glycerol condensed phases. Part II: a molecular dynamics study of the conformational structure and hydrogen bonding. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, v. 1, p. 879–885, 1999b.
- CHELLI, R.; GERVASIO, F.L.; GELLINI, C.; PROCACCI, P.; CARDINI, G.; SCHETTINO, V. Density functional calculation of structural and vibrational properties of glycerol. *J. Phys. Chem.*, v. A104, p. 5351–5357, 2000.
- DAS, S. K.; BUTLER, R. M. Mechanisms of the vapour extraction process for heavy oil and bitumen. *J. Pet. Sci. Eng.*, v. 21, p. 43–59, 1998.
- DASHNAU, J.L.; NUCCI, N.V.; SHARP, K.A.; VANDERKOOI, J.M. Hydrogen bonding and the cryoprotective properties glycerol/water mixtures. *J. Phys. Chem.*, v. B110, p. 13670–13677, 2006.
- DAWIDOWSKI, J.; BERMEJO, F.J.; FAYOS, R.; PEREA, R.F.; BENNINGTON, S.M.; CRIADO, A. Coherent neutron scattering response from glassy glycerol. *Phys. Rev.*, v. E53, p. 5079–5088, 1996.
- EGOROV, G.I.; MAKAROV, D.M. Volumetric properties of binary mixtures of glycerol + *tert*-butanol over the temperature range 293.15 to 348.15 K at atmospheric pressure. *J. Solution Chem.*, v. 41, p. 536–554, 2012.
- GARAWIA, M.; DOREA, J.C.; CHAMPENEY, D.C. Structural studies of liquid D-glycerol II. Molecular conformation and long range correlations. *Mol. Phys.*, p. 62, v. 475–487, 1987.
- KIJEVČANIN, M.L.; ŠERBANOVIC, S.P.; RADOVIC, I.R.; DJORDJEVIC, B.D.; TASIC, A.Ž. Volumetric properties of the ternary system ethanol + chloroform + benzene at temperature range (288.15–313.15) K: Experimental data, correlation and prediction by cubic EOS. *Fluid Phase Equilib.*, v. 251, p. 78–92, 2007.
- LIAU, W.-R.; TANG, M.; CHEN, Y.-P. Densities and viscosities of butyl acrylate + 1-butanol and ethyl laurate + 1-butanol at 293.15, 303.15, and 313.15 K. *J. Chem. Eng. Data*, v. 43, p. 826–829, 1998.
- MARCUS, Y. Some thermodynamic and structural aspects of mixtures of glycerol with water. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, v. 2, p. 4891–4896, 2000.
- PEREIRA, S.M.; RIVAS, M.A.; LEGIDO, J.L.; IGLESIAS, T.P. Speeds of sound, densities, isentropic compressibilities of the system (methanol + polyethylene glycol dimethyl ether 250) at temperatures from 293.15 to 333.15K. *J. Chem. Thermodynamics*, v. 35, p. 383–391, 2003.
- REDLICH, O.; KISTER, T. Algebraic representation of thermodynamic properties and the classification of solutions. *Ind. Eng. Chemistry*, v. 40, p. 345–348, 1948.
- TOWEY, J.J.; SOPER, A.K.; DOUGAN, L. The structure of glycerol in the liquid state: a neutron diffraction study. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, v.13, p. 9397–9406, 2011.
- ZAREI, H.A.; ASADI, S.; ILOUKHANI, H. Temperature dependence of the volumetric properties of binary mixtures of (1-propanol, 2-propanol and 1,2-propanediol) at ambient pressure (81.5 kPa). *J. Molecular Liq.*, v. 141, p. 25–30, 2008.
- VAN KONINGSVELD, H. The crystal structure of glycerol and its conformation. *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas.*, v. 87, p. 243–254, 1968.