

ESTUDO EXPERIMENTAL E TEÓRICO DE PROPRIEDADES VISCOSIMÉTRICAS DE SOLUÇÕES LÍQUIDAS BINÁRIAS CONTENDO (GLICEROL + ÁLCOOIS) A DIFERENTES TEMPERATURAS

D. R. ARROTEIA¹, R. G. SANTOS¹, R. B. TÔRRES¹

¹FEI, Departamento de Engenharia Química
E-mail para contato: belchior@fei.edu.br

RESUMO – No presente estudo, dados de viscosidade de sistemas líquidos binários de glicerol + etanol, ou + 1-propanol foram determinados a diferentes temperaturas e à pressão ambiente. Os resultados experimentais foram utilizados para calcular o desvio da viscosidade ($\Delta\eta$). As medidas de viscosidade dos componentes puros e das soluções foram determinadas usando um viscosímetro Stanbinger fabricado pela Anton Paar (Modelo SVM3000 G2). Para os sistemas estudados, os valores de $\Delta\eta$ foram negativos em toda faixa de composição e seguiram a seguinte ordem: 1-propanol > etanol. Os valores do desvio da viscosidade aumentaram com o aumento da temperatura em ambos os sistemas. Os dados de viscosidade foram usados para testar a aplicabilidade dos modelos propostos por Grunberg-Nissan, Hind-McLaughling, Katti-Chaudhary e Heric-Brewer. Os resultados mostraram boa concordância entre os valores experimentais e os teóricos, exceto para o modelo de Hind-McLaughling.

1. INTRODUÇÃO

Dados experimentais de viscosidade e, conseqüentemente das propriedades derivadas dela, são importantes devido ao fato da viscosidade ser uma propriedade muito utilizada em projetos de processos industriais. Essas propriedades são necessárias em muitos cálculos na Engenharia Química envolvendo fluxo de fluido e transferência de massa e calor. Além disso, o conhecimento da dependência dessas propriedades em função da composição da mistura é de grande interesse para a compreensão de possíveis interações intermoleculares presentes no sistema (Al-Jimaz *et al.*, 2004; Rodriguez *et al.*, 2004; Giro *et al.*, 2004; Kapadi *et al.*, 2001; Oswal e Desai, 1998).

Glicerol, etanol e propanol 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).

Contudo, dados experimentais de viscosidade de sistemas contendo glicerol e alcoóis ainda são raros. O presente estudo teve como objetivo a determinação experimental de medidas de viscosidade de soluções líquidas binárias de glicerol + etanol, ou + 1-propanol em toda faixa de composição, a temperatura entre 288,15 K e 303,15 K e à pressão atmosférica. Os dados experimentais foram usados para calcular o desvio da viscosidade ($\Delta\eta$). Os resultados foram ajustados através de um polinômio do tipo Redlich-Kister (Redlich e Kister, 1948). Ainda como parte desse estudo, os resultados experimentais da viscosidade foram usados para testar a aplicabilidade das equações empíricas propostas por Grunberg–Nissan (Grunberg e Nissan, 1949), Hind–McLaughlin (Hind *et al.*, 1960), Katti–Chaudhary (Katti e Chaudhari, 1964) e Heric–Brewer (Heric e Brewer, 1967).

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 $\geq 99,5\%$), etanol (Merck, pureza $\geq 99,5\%$), 1-propanol (Merck, pureza $\geq 99,8\%$). Os reagentes utilizados no estudo não passaram por processo de purificação adicional. A Tabela 1 apresenta uma comparação entre os valores de densidade encontrados na literatura e os valores experimentais.

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

Componente	Experimental, $\rho^{293,15} / \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	Literatura, $\rho^{293,15} / \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$
Glicerol	1,26080	1,26088 (Egorov e Makarov, 2012)
Etanol	0,78944	0,789454 (Kijevcanin <i>et al.</i> , 2007)
1-Propanol	0,80343	0,80350 (Zarei <i>et al.</i> , 2008)

Os valores da viscosidade foram medidos usando um Viscosímetro Stabinger fabricado pela Anton Paar® (Modelo SVM 3000). A reprodutibilidade na medida da viscosidade foi de 0,35%. A incerteza na medida da viscosidade dinâmica foi estimada em 2×10^{-4} mPa.s, enquanto que para o desvio da viscosidade, a incerteza foi de 1×10^{-3} mPa.s. O equipamento permite realizar medidas com uma temperatura constante de 0,01 K. As soluções foram preparadas em frascos de vidro com septo de teflon para evitar contaminação das amostras. O volume dos frascos foi de 10 cm^3 e as amostras foram preparadas através da pesagem das massas dos reagentes puros. Para essas medidas, usou-se uma balança analítica fabricada pela OHAUS® (Modelo Adventurer, com resolução de 10^{-4} g). A incerteza na fração molar foi estimada em 1×10^{-4} .

3. RESULTADOS

O desvio da viscosidade foi determinado pela seguinte equação:

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

onde x_i representa fração molar, e η_i e η são as viscosidades dinâmicas dos componentes puros e das soluções, respectivamente.

Os valores experimentais do desvio da viscosidade foram correlacionados através do seguinte polinômio de Redlich-Kister (Redlich e Kister, 1948):

$$\Delta\eta = x_2(1-x_2) \sum_{j=0}^{j=n} A_j(1-2x_2)^j \quad (2)$$

O desvio padrão foi determinado pela seguinte equação:

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

na qual 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	$A_0 / \text{mPa}\cdot\text{s}$	$A_1 / \text{mPa}\cdot\text{s}$	$A_2 / \text{mPa}\cdot\text{s}$	$A_3 / \text{mPa}\cdot\text{s}$	$A_4 / \text{mPa}\cdot\text{s}$	$\sigma / \text{mPa}\cdot\text{s}$
$x_1 \text{ C}_3\text{H}_8\text{O}_3 + (1-x_1) \text{ CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$						
288,15	-4218,42	3609,75	-3232,86	1441,56	405,86	10,748
293,15	-2574,13	2115,80	-1796,35	838,43	158,68	5,048
298,15	-1643,53	1327,28	-1117,70	440,97	196,35	3,980
303,15	-1086,94	830,85	-633,03	345,74	-22,15	2,076
$x_1 \text{ C}_3\text{H}_8\text{O}_3 + (1-x_1) \text{ CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OH}$						
288,15	-4277,97	3737,66	-3514,87	1630,62	374,08	10,373
293,15	-2621,71	2196,51	-1978,01	1008,49	94,00	6,006
298,15	-1644,69	1361,27	-1247,44	523,22	205,85	4,365
303,15	-1066,31	864,79	-802,35	289,43	204,17	2,473

Os resultados experimentais da viscosidade foram utilizados para testar aplicabilidade das equações empíricas de Grunberg–Nissan (Grunberg e Nissan, 1949), Hind–McLaughlin (Hind *et al.*, 1960), Katti–Chaudhary (Katti e Chaudhari, 1964) e Heric–Brewer (Heric e Brewer, 1967).

Grunberg e Nissan (1949) propuseram a seguinte equação para correlacionar medidas de densidade de sistemas líquidos:

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

onde x_i representa fração molar, η_i são as viscosidades dinâmicas dos componentes puros e G_{12} é um parâmetro de interação, o qual é função dos componentes 1 e 2, assim como da temperatura.

Hind *et al.* (1960) apresentaram a seguinte equação para a viscosidade de sistemas líquidos binários:

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

onde x_i representa fração molar, η_i são as viscosidades dinâmicas dos componentes puros e H_{12} é um parâmetro de interação.

Katti e Chaudhari (1964) propuseram a seguinte equação para viscosidade de sistemas binários:

$$\ln(\eta V) = x_1 \ln(\eta_1 V_1) + x_2 \ln(\eta_2 V_2) + x_1 x_2 W_{vis} / RT, \quad (6)$$

onde x_i , η_i e V_i representam a fração molar, as viscosidades dinâmicas e os volumes molares dos componentes puros, respectivamente. Já η é a viscosidade dinâmica, V o volume molar da solução, R é a constante universal dos gases e W_{vis} é um termo de interação.

Heric e Brewer (1967) apresentaram a seguinte equação para a viscosidade:

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

onde x_i , η_i e M_i representam a fração molar, as viscosidades dinâmicas e as massas molares componentes puros, respectivamente. Finalmente, Δ_{12} é um termo de interação.

4. DISCUSSÕES

As Figuras 1 a 4 apresentam os valores das viscosidades e dos desvios da viscosidade para os sistemas estudados, a diferentes temperaturas. Os valores da viscosidade para os sistemas estudado diminuíram com o aumento da temperatura. Para ambos sistemas, $\Delta\eta$ apresentou valores negativos em toda faixa de composição e em todas as temperaturas estudadas, seguindo a sequência: etanol > 1-propanol. Os valores negativos do desvio da viscosidade ($\Delta\eta$) tornaram-se menos negativos com o aumento da temperatura. Os valores negativos do $\Delta\eta$ dos sistemas estudados podem ser explicados da seguinte forma. Sabe-se que o glicerol e os alcoóis são componentes que apresentam auto associação através de ligações de hidrogênio. Quando a solução é formada, as moléculas desses componentes se dissociam tendo uma mobilidade maior do que no seu estado puro devido à redução das forças coesivas. Como consequência, a viscosidade da solução formada é menor do que a viscosidade das espécies químicas nos seus estados puros. Os valores negativos do desvio da viscosidade diminuíram com o aumento da

temperatura devido à diminuição da auto associação dos componentes puros, e também da interação entre os componentes presentes na solução, quando a temperatura aumenta.

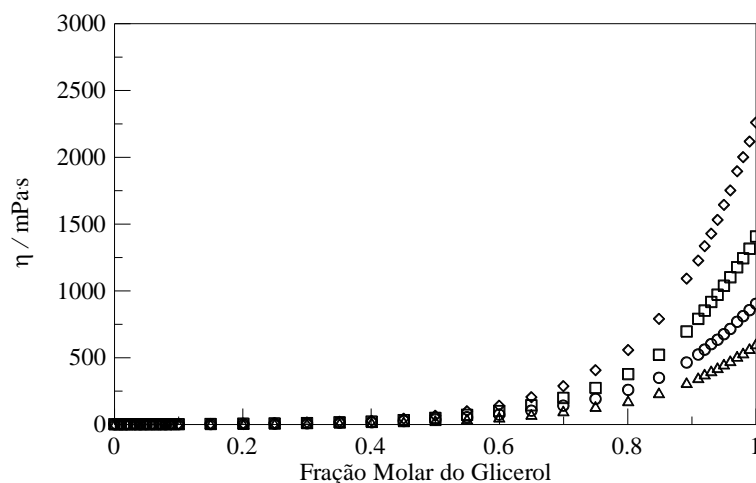


Figura 1 – Valores da viscosidade dinâmica, em função da fração molar do glicerol, para o sistema glicerol + etanol a diferentes temperaturas: \diamond , 288,15 K; \square , 293,15 K; \circ , 298,15 K; Δ , 303,15 K.

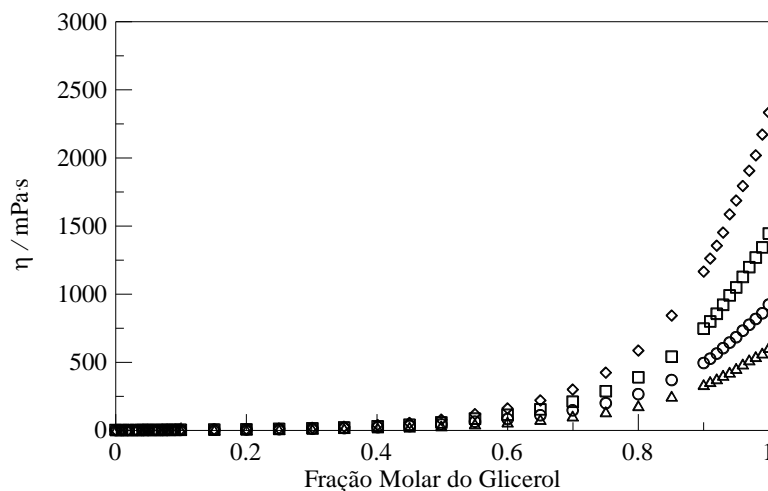


Figura 2 – Valores da viscosidade dinâmica, em função da fração molar do glicerol, para o sistema glicerol + 1-propanol a diferentes temperaturas: \diamond , 288,15 K; \square , 293,15 K; \circ , 298,15 K; Δ , 303,15 K.

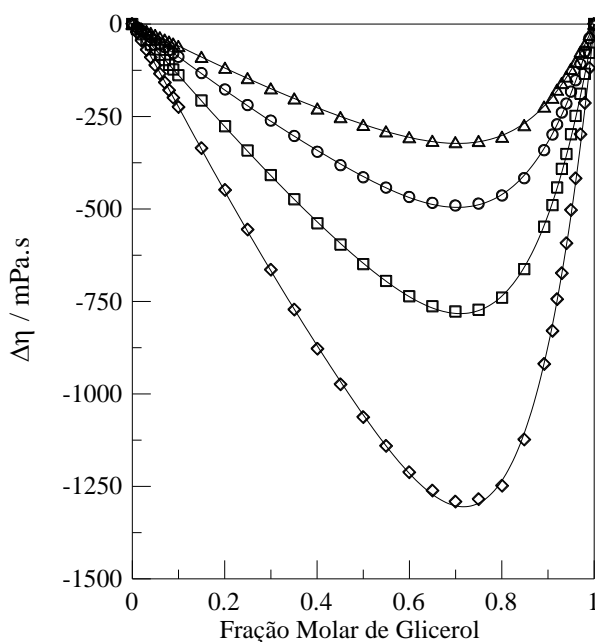


Figura 3 – Valores do desvio da viscosidade, em função da fração molar do glicerol, para o sistema glicerol + etanol a diferentes temperaturas: \diamond , 288,15 K; \square , 293,15 K; \circ , 298,15 K; Δ , 303,15 K. As linhas sólidas representam a correlação de Redlich-Kister.

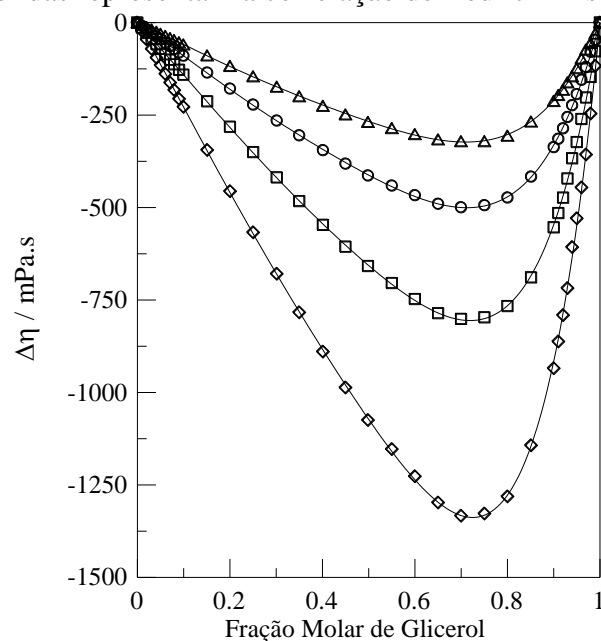


Figura 4 – Valores do desvio da viscosidade, em função da fração molar do glicerol, para o sistema glicerol + 1-propanol a diferentes temperaturas: \diamond , 288,15 K; \square , 293,15 K; \circ , 298,15 K; Δ , 303,15 K. As linhas sólidas representam a correlação de Redlich-Kister.

A Tabela 3 apresenta os valores dos parâmetros dos modelos testados para descrever os valores da viscosidade juntamente com os desvios padrões para os sistemas estudados a $T = 298,15$ K. Na luz dos modelos, pode-se perceber através dos valores dos desvios padrões, que os modelos são capazes de correlacionar muito bem os resultados experimentais com apenas um parâmetro ajustável. Exceção ocorreu com o modelo de Hind–McLaughlin. Para os sistemas estudados, esse modelo falhou para correlacionar os resultados experimentais de viscosidade.

Tabela 3 – Valores dos parâmetros de interação junto com o desvio padrão percentual para os sistemas estudados a 298,15 K.

Modelo	Parâmetro	σ
$x_1 \text{ C}_3\text{H}_8\text{O}_3 + (1-x_1)\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$		
Grunberg e Nissan	$G_{12} = 0,73584$	0,03337
Hind	$H_{12} = -461,19$	10,1940
Katti e Chauhari	$W_{12} = 1766,6$	0,03511
Heric e Brewer	$\Delta_{12} = 0,93912$	0,02996
$x_1 \text{ C}_3\text{H}_8\text{O}_3 + (1 - x_1)\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OH}$		
Grunberg e Nissan	$G_{12} = 0,03784$	0,02915
Hind	$H_{12} = -461,03$	6,62020
Katti e Chauhari	$W_{12} = 25,567$	0,02966
Heric e Brewer	$\Delta_{12} = 0,12010$	0,02868

5. CONCLUSÕES

No presente estudo, foram determinados dados experimentais de viscosidade 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 desvio da viscosidade, $\Delta\eta$. Os valores negativos de $\Delta\eta$ sugerem interações específicas entre os componentes presentes nos sistemas. Os valores experimentais da densidade foram correlacionados com os modelos propostos por Grunberg–Nissan, Hind–McLaughlin, Katti–Chaudhary e Heric–Brewer. Exceto para o modelo de Hind–McLaughlin, todos os outros modelos estudados apresentaram muito boa correlação com os resultados experimentais usando apenas um parâmetro ajustável.

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 2009/14556-5.

7. REFERÊNCIAS

- AL-JIMAZ, A.S.; AL-KANDARY, J.A.; ABDUL-LATIF, A.M. Densities and viscosities for binary mixtures of phenetole with 1-pentanol, 1-hexanol, 1-heptanol, 1-octanol, 1-nonanol, and 1-decanol at different temperatures. *Fluid Phase Equilibria*, v. 218, n. 2, p. 247-260, 2004.
- 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.
- 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.
- 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.
- GIRO, F.; GONÇALVES, M.F.; FERREIRA, A.G.M.; FONSECA, I.M.A. Viscosity and density data of the system water + *n*-pentyl acetate + methanol: Calculations with a modified Redlich–Kwong–Soave equation of state. *Fluid Phase Equilib.*, v. 204, n. 2, p. 217-232, 2004.
- GRUNBERG, L.; NISSAN, A.H. Mixture law for viscosity. *Nature*, v. 164, n. 4175, p. 799-800, 1949.
- HERIC, E.L.; BREWER, J.G. Viscosity of some binary liquid nonelectrolyte mixtures. *J. Chem. Eng. Data*, v. 12, p. 574-583, 1967.
- HIND, R.K.; MCLAUGHLIN, E.; UBBELOHIDE, A.R. Structure and viscosity of liquids – camphor + pyrene mixtures. *Trans. of the Faraday Soc.*, v. 56, n. 3, p. 328-330, 1960.
- KAPADI, U.R.; HUNDIWALE, D.G.; PATIL, N.B.; LANDE, M.K.; PATIL, P.R. Studies of viscosity and excess molar volume of binary mixtures of propane-1,2 diol with water at various temperatures. *Fluid Phase Equilib.*, v. 192, n. 1-2, p. 63-70, 2001.
- KATTI, P.K.; CHAUDHRI, M.M. Viscosities of binary mixtures of benzyl acetate with dioxane, aniline, and *m*-cresol. *J. Chem. Eng. Data*, v. 9, p. 4432-443, 1964.
- 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.
- OSWAL, S.L.; DESAI, H.S. Studies of viscosity and excess molar volume of binary mixtures: 1. Propylamine + 1-alkanol mixtures at 303.15 and 313.15 K. *Fluid Phase Equilib.*, v. 149, n. 1-2, p. 359-376, 1998.
- REDLICH, O.; KISTER, T. Algebraic representation of thermodynamic properties and the classification of solutions. *Ind. Eng. Chemistry*, v. 40, p. 345-348, 1948.
- RODRIGUEZ, A.; CANOSA, J.; DOMINGUEZ, A.; TOJO, J. Viscosities of dimethyl carbonate with alcohols at several temperatures: UNIFAC-VISCO interaction parameters (-OCOO-/alcohol). *Fluid Phase Equilib.*, v. 216, n. 1, p. 167-174, 2004.
- 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.