

Energia de Gibbs de ativação excesso de soluções líquidas binárias contendo metil terc-butil éter (MTBE) + alcoóis

Heloisa Emi Hoga¹ (PG)*, Pedro L. O. Volpe¹ (PQ), Ricardo Belchior Torres² (PQ)

¹ Departamento de Físico-Química, Instituto de Química – Unicamp, 13083-970, Campinas-SP, Brasil

² Departamento de Engenharia Química, Centro Universitário da FEI, 09850-901, São Bernardo do Campo-SP, Brasil

E-mail: helhoga@iqm.unicamp.br

Palavras Chave: viscosidade, energia de Gibbs de ativação excesso, MTBE, alcoóis.

Introdução

O conhecimento da dependência de propriedades viscosimétricas em função da composição de sistemas complexos, tais como substâncias associantes e suas misturas, é de fundamental importância em projetos e operações de processos químicos, nas indústrias químicas e petroquímicas, incluindo extração supercrítica, surfatantes e desenvolvimentos de processos de separação [1-2].

Neste estudo, dados de viscosidade e de densidade de soluções líquidas binárias de metil terc-butil éter (MTBE) + etanol, ou 1-propanol, ou 2-propanol, ou 1-butanol, ou 1-pentanol, ou 1-hexanol têm sido usados para calcular a energia livre de Gibbs de ativação excesso (ΔG^{*E}) em função da composição a $T = 298.15$ K e à pressão atmosférica. Os dados de viscosidade e densidade foram determinados, respectivamente, usando um viscosímetro (Anton Paar, Modelo SVM 3000) e um densímetro (Anton Paar, DMA 4500).

Resultados e Discussão

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

$$\Delta G^{*E} = RT[\ln(\eta V / \eta_2 V_2) - x_1 \ln(\eta_1 V_1 / \eta_2 V_2)] \quad (1),$$

onde R é a constante universal dos gases, T é a temperatura absoluta, V é o volume molar e η é a viscosidade.

Os valores experimentais da energia de Gibbs de ativação excesso foram ajustados através de um polinômio do tipo Redlich-Kister [3].

$$\Delta G^{*E} = x_2(1-x_2) \sum_{j=0}^j A_j (1-2x_2)^j \quad (2).$$

Os valores dos parâmetros A_j foram obtidos usando o método dos mínimos quadrados e o desvio padrão, σ , foi determinado através da equação:

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

onde N representa o número de dados experimentais e n é o número de coeficiente A_j da equação 2.

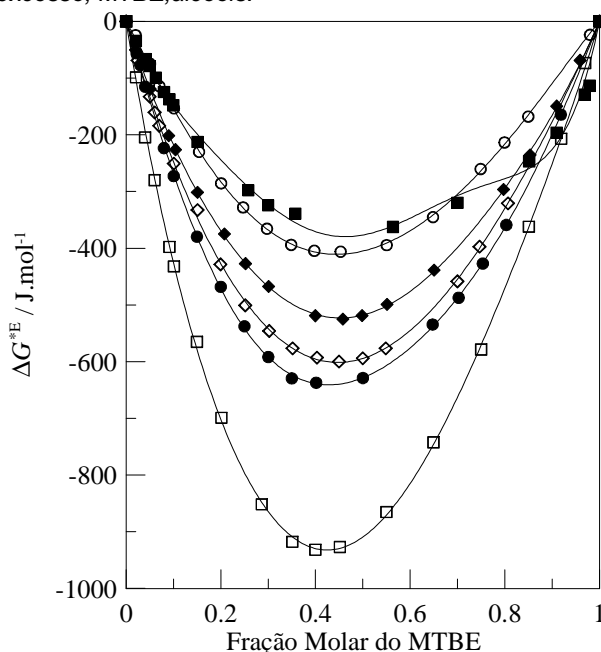


Figura 1 – Energia de Gibbs de ativação excesso em função da fração molar do MTBE para os sistemas MTBE + alcoóis: ○, etanol; ●, 1-propanol; □, 2-propanol; ◇, 1-butanol; ◆, 1-pentanol; ■, 1-hexanol. Linhas sólidas representam a Equação 2.

Conclusões

Desvio da idealidade de sistemas contendo MTBE + alcoóis tem sido explicado por muitos autores através de diferentes caminhos [4-7]. Com a adição de moléculas de MTBE na solução as moléculas dos alcoóis se dissociam tornando a mobilidade dessas moléculas maior do que as moléculas no estado do álcool puro. Esse efeito deve-se, possivelmente, a redução das forças coesivas das moléculas dos alcoóis no estado puro levando a valores negativos da energia de Gibbs de ativação excesso.

Agradecimentos

FAPESP, Unicamp, FEI

¹Mcglashan, M. L. *Pure Applied Chemistry* **1985**, 57, 89.

²Schneider, G. M.. *Pure Applied Chemistry* **1991**, 63, 1313.

³Redlich, O.; Kister, T. *Ind. Eng. Chemistry* **1948**, 40, 345.

⁴Aznarez, S.; de Ruiz Hólgado, M. M. E. F.; Arancibia, E. L. *J. Mol. Liquids* **2006**, 124, 78.

⁵Gómez-Marigliano A. C.; Arce, A.; Rodil, E.; Soto, A. *J. Chem. Eng. Data* **2010**, 55, 92.

⁶Roy, M. N.; Sinha, A.; Sinha, B. *J. Sol. Chem.* **2005**, 34, 1311.

⁷Nikam, P. S.; Jagdale, B. S.; Sawant, A. B.; Hasan, M. *J. Chem. Eng. Data* **2000**, 45, 214.