

ESTUDO EXPERIMENTAL DO VOLUME PARCIAL MOLAR DE SOLUÇÕES LÍQUIDAS BINÁRIAS FORMADAS POR *N,N* – DIMETILFORMAMIDA E ÁGUA PARA ISOTERMAS ENTRE 298,15 K E 313,15 K

Dilian Henrique Hagemann¹, Alica Antônia Dutra¹, Paulo Atílio Dalan¹, Sabrina Franceschi¹, Alessandro Cazonatto Galvão².

¹ Acadêmicos do Curso de Engenharia Química – CEO- PIVIC/UDESC

² Orientador, Departamento de Engenharia de Alimentos e Engenharia Química - CEO/UDESC – eng.a.c.galvao@gmail.com

Palavras-chave: *N,N*-dimetilformamida. Volume em excesso. Modelagem.

O *N,N*-dimetilformamida (DMF), é muito utilizado em processos industriais, para fabricação de fibras sintéticas e revestimento de superfícies. Miscível com a maioria dos solventes polares e apolares pode ser usado na produção de fármacos e como solvente de polímeros. Tendo em vista que é fundamental entender grandezas volumétricas para compreensão de interações moleculares de uma solução binária, o presente trabalho teve como objetivo, determinar o volume em excesso das soluções líquidas binárias do DMF em água, nas isotermas de 298,15 K, 303,15 K, 308,15 K e 313,15 K, em pressão atmosférica. Os dados de volume em excesso foram utilizados para os cálculos dos volumes parciais molares que são a real contribuição volumétrica de cada componente na solução.

Para determinação do volume em excesso, foram realizados ensaios indicando a massa específica das soluções analisadas por picnometria, utilizando um picnometro com termômetro de 25 ml, de volume previamente calibrado com água destilada. As massas das soluções foram definidas em uma balança analítica e a massa específica dos componentes puros e das soluções foram calculados pela relação massa/volume. O volume molar em excesso foi calculado pela Eq. 1 em que M_1 , M_2 , ρ_1 , ρ_2 representam as massas molares e as massas específicas dos componentes, 1 e 2, respectivamente, e ρ é a massa específica da solução.

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

Os resultados de volume molar em excesso, foram correlacionados pela equação de Redlich-Kister (RK), representada pela Eq. 2, gerando os parâmetros ajustáveis A_j . Para a determinação dos parâmetros, o sistema linear foi resolvido aplicando como método de otimização a minimização dos mínimos quadrados. A implementação dos cálculos de otimização foi feita em plataforma livre *Scilab*.

$$v^E = x_1 - (1 - x_1) \sum_{j=0}^n A_j (1 - 2x_1)^j \quad (2)$$

A aplicação da equação de RK às Eqs. (3) e (4), nas quais v_i representa o volume molar, p a pressão e T a temperatura, permite determinar os volumes parciais molares do DMF, componente 1, e da água, componente 2.

$$\bar{v}_1 = v^E + v_1 + (1 - x_1) \left(\frac{\partial v^E}{\partial x_1} \right)_{p,T} \quad (3) \quad \bar{v}_2 = v^E + v_2 + x_1 \left(\frac{\partial v^E}{\partial x_1} \right)_{p,T} \quad (4)$$

As Figs. 1 e 2, apresentam respectivamente o comportamento da massa específica e do volume molar em excesso em função da composição molar da solução binária DMF (1) + Água (2) para as temperaturas ensaiadas.

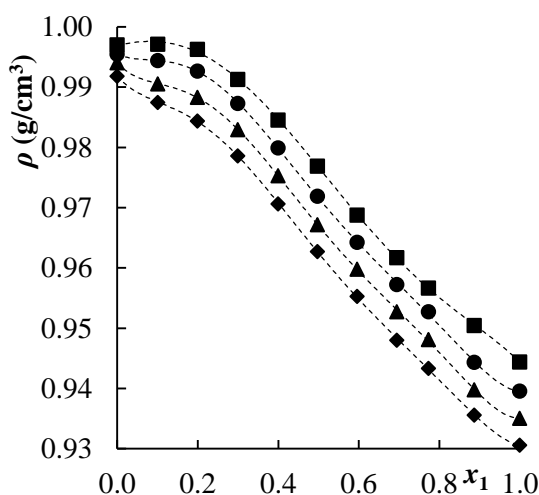


Fig. 1 Massa específica em função da fração molar da solução: ■ 298,15 K; ● 303,15 K; ▲ 308,15 K; ◆ 313,15 K

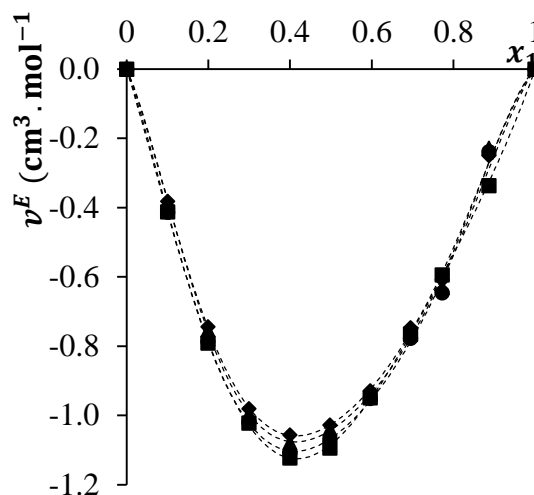


Fig. 2 Volume molar em excesso ajustados pela equação de RK em função da fração molar: ■ 298,15 K; ● 303,15 K; ▲ 308,15 K; ◆ 313,15 K

Para todas as composições molares da solução líquida binária estudada os resultados indicam, como esperado, uma diminuição da massa específica com o aumento da temperatura, devido a uma expansão térmica da solução. Observa-se também, uma diminuição da massa específica da solução, conforme a concentração de DMF aumenta.

Em relação ao volume molar em excesso, o estudo apresenta valores negativos em toda a faixa de composição molar indicando contração de volume da solução. Os dados apresentam comportamento parabólico com ponto de mínimo entre a composição molar 0,4 e 0,5. O comportamento dos dados de v^E com a temperatura, indicam uma diminuição da contração da solução com o aumento da mesma, de forma claramente observada nas proximidades do ponto de mínimo da função.

O modelo empírico de Redlich-Kister, se mostrou eficiente na correlação dos dados de v^E , fazendo uso de cinco parâmetros ajustáveis. O cálculo do desvio relativo médio entre os dados experimentais e os resultados gerados pelo modelo indicam que o pior ajuste foi de 1,55% observado para os dados a 313,15 K.

Por fim, os valores calculados para o volume parcial molar, tanto do DMF como da água, indicam que para todas as temperaturas estudadas a maioria dos resultados gerados apresentam valores maiores que os calculados considerando a solução ideal.