

# MODELO PROBABILÍSTICO DE AGREGADO PARA DENSIDADE DE MISTURAS AQUOSAS ORGÂNICAS

**Aluno: César Felipe Salomão Blanco**  
**Orientador: Maria Matos**  
**Colaborador: L.C. Scavarda do Carmo**

## Resumo

Neste trabalho foi desenvolvido um modelo para o cálculo da densidade das misturas orgânicas água-etanol, água-metanol, água-1-propanol, água-2-propanol, água-ácido acético, água-ácido fórmico e água-glicerina. O modelo assume que a interação do soluto com o solvente gera uma terceira espécie de molécula, o agregado. Este consta de uma ligação molecular binária soluto-solvente, com volume molecular menor que a soma dos volumes moleculares respectivos. A motivação para este estudo vem do fato de que o volume da mistura, para todas as concentrações, está sempre abaixo da relação linear volume-concentração, esperada.

Foram obtidos resultados muito promissores, claramente melhores que os obtidos com o modelo linear, apesar de o modelo de agregado conter ainda bastante espaço para futuras melhorias e adequações.

## Introdução

Nossa intenção com a pesquisa é compreender melhor as interações que ocorrem nas misturas descritas acima. Além disso, queremos testar o modelo de agregado para determinar se ele é, de fato, um modelo que aproxima o valor da densidade da mistura para várias concentrações de soluto. Após esse trabalho inicial poderíamos melhorar o modelo proposto, incluindo algumas correções, o que poderia trazer melhor descrição dos dados experimentais.

Começaremos com um estudo do modelo linear, modelo este que não considera a interação soluto-solvente e depois estudaremos, descrevendo-o, o modelo de agregado. Faremos um ajuste de curvas visando à obtenção dos parâmetros do modelo de agregado e discutiremos em seguida possíveis melhorias e correções.

O programa utilizado para o gerenciamento de dados e criação dos gráficos foi o Maple 10. Além deste foram utilizados em pequena escala o programa DrScheme, o editor de programas C SciTe e o compilador GCC.

Os dados utilizados virão de tabelas experimentais [1] referentes às misturas acima mencionadas.

## Modelo linear

Começaremos o trabalho analisando o modelo linear. Neste modelo consideraremos que não existe uma interação entre soluto-solvente, ou seja, tratamos a densidade da mistura como se estivéssemos tratando o soluto e o solvente individualmente.

A densidade de qualquer substância é uma fração simples:

$$\mathbf{r} = \frac{m}{V}$$

Onde  $m$  representa a massa e  $V$  o volume. Podemos escrever essa relação em termos microscópicos se tomarmos as seguintes definições:  $M$  - massa normalizada do experimento (no nosso caso 1000g [1]);  $m_s$  - massa molecular do soluto;  $m_w$  - massa molecular do

solvente;  $v_s$  - volume molecular do soluto;  $v_w$  - volume molecular do solvente;  $a$  - concentração de soluto na mistura (varia de 0 até 1).

$$r = \frac{1}{\frac{1}{m_s} a v_s + \frac{1}{m_w} (1-a) v_w}$$

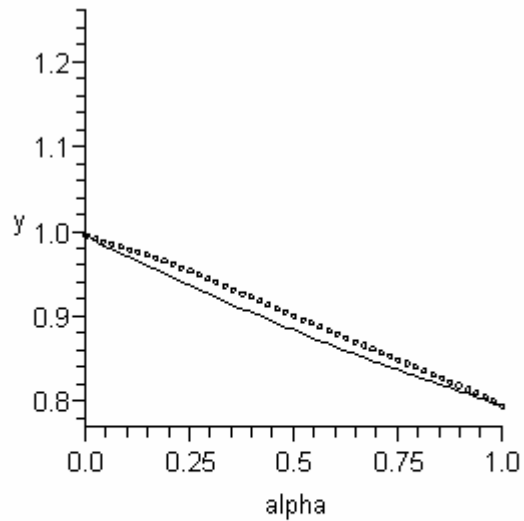
Eliminando  $M$  e ajustando a fração:

$$r = \frac{m_s m_w}{m_w a v_s + m_s (1-a) v_w}$$

Conhecendo os volumes e as massas moleculares das substâncias [1], ficamos com uma dependência em  $a$  que é nossa concentração de soluto.

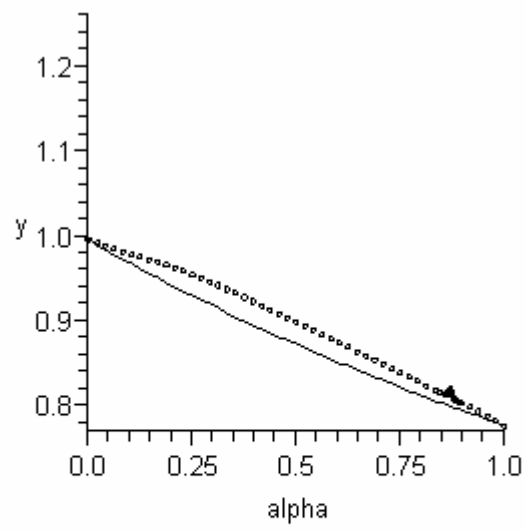
Podemos traçar o gráfico do modelo linear em contraste com o experimento para todas as substâncias:

### 1-PROPANOL



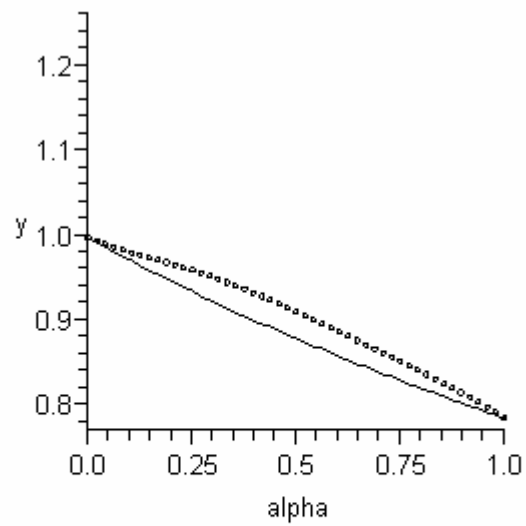
• Experimental  
— Modelo Linear

### 2-PROPANOL



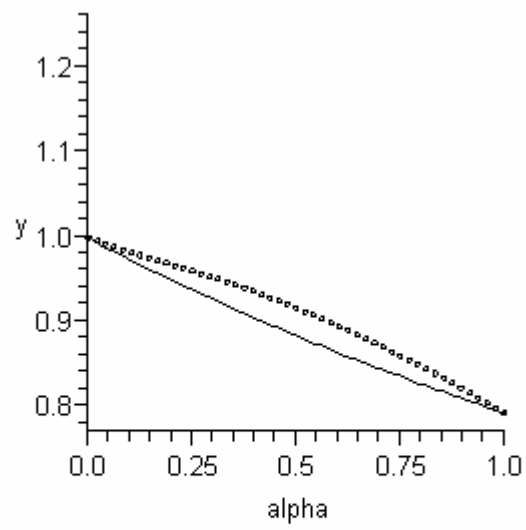
• Experimental  
— Modelo Linear

### ETANOL



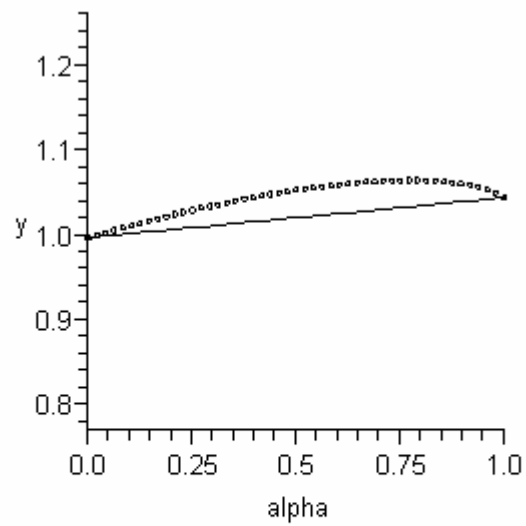
• Experimental  
— Modelo Linear

### METANOL



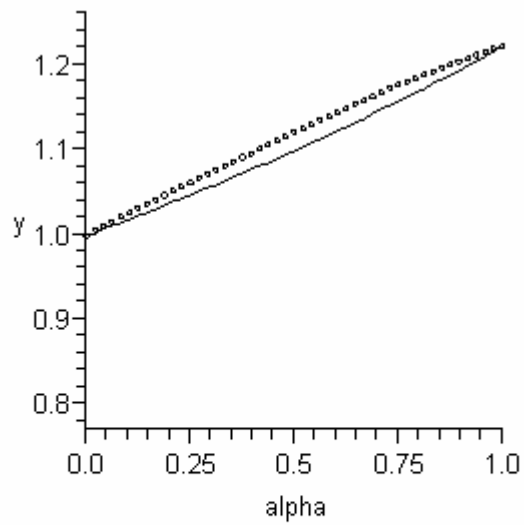
• Experimental  
— Modelo Linear

### ÁCIDO ACÉTICO



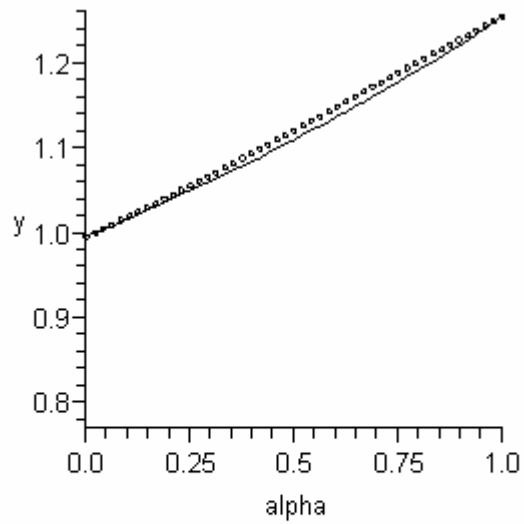
• Experimental  
— Modelo Linear

### ÁCIDO FÓRMICO



• Experimental  
— Modelo Linear

### GLICERINA



• Experimental  
— Modelo Linear

Podemos notar que em todos os gráficos não há concordância do modelo linear com o experimento, sendo mais satisfatória na glicerina. Para melhor ilustrar o modelo linear traçamos o gráfico do inverso da densidade. Note que  $1/\rho$  é uma função linear em  $a$ :

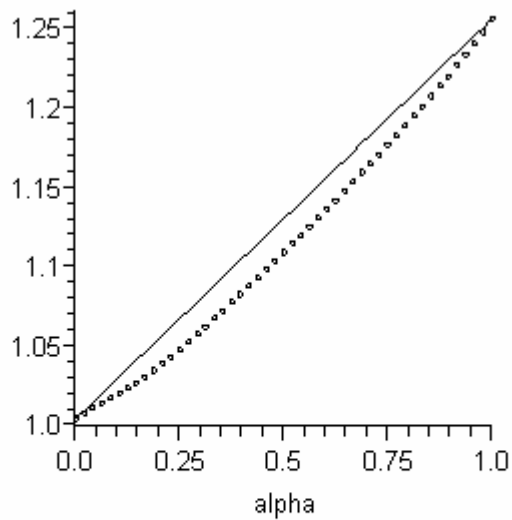
$$\frac{1}{r} = \frac{m_w a v_s + m_s (1-a) v_w}{m_w m_s}$$

$$\frac{1}{r} = \frac{m_w a v_s + m_s - a v_w m_s}{m_w m_s}$$

$$\frac{1}{r} = \frac{1}{m_w} + \frac{(m_w v_s - v_w m_s)}{m_w m_s} a$$

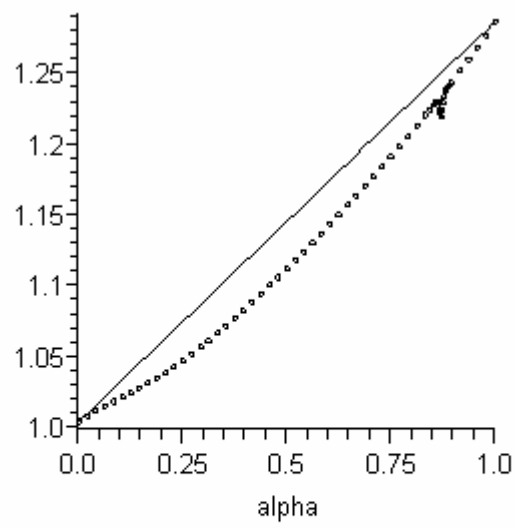
A linearidade acima verificada reflete a hipótese do modelo linear de que a mistura não altera os volumes moleculares individuais. Traçamos, então, os gráficos do inverso da densidade para todas as misturas utilizando o modelo linear em comparação com o experimento:

### 1-PROPANOL



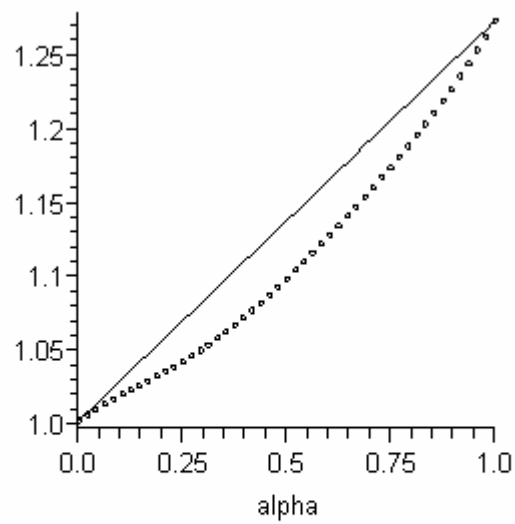
• Experimental  
 — Modelo Linear

### 2-PROPANOL



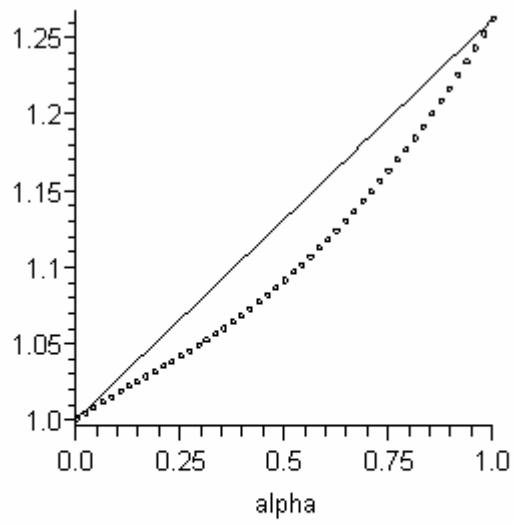
• Experimental  
— Modelo Linear

### ETANOL



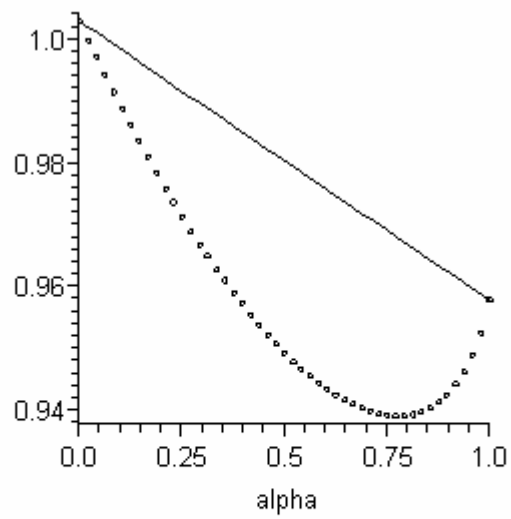
• Experimental  
— Modelo Linear

### METANOL



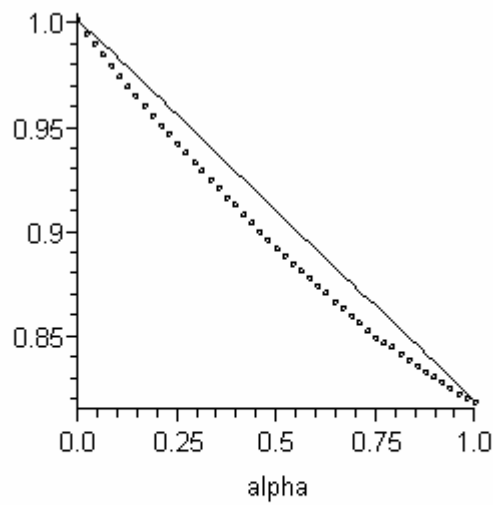
• Experimental  
— Modelo Linear

### ÁCIDO ACÉTICO



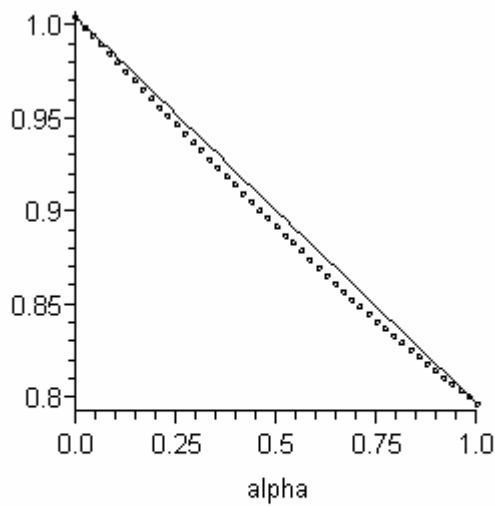
• Experimental  
— Modelo Linear

### ÁCIDO FÓRMICO



• Experimental  
— Modelo Linear

### GLICERINA



• Experimental  
— Modelo Linear

Nesta última série de gráficos usamos escalas diferentes no eixo vertical, visando relacionar a discrepância teoria-experimento com a diferença entre as densidades de cada líquido da mistura binária. Note que em todos os gráficos a curva experimental segue por baixo da reta do modelo linear o que nos leva a acreditar que existe algum tipo de redução no

volume da mistura, base do nosso modelo de agregado proposto. Pode-se também notar uma maior discordância teoria-experimento na mistura água-ácido acético.

### Modelo de agregado

Após notarmos o comportamento do volume da mistura em comparação ao modelo linear propomos um novo modelo que tem como suposição principal o fato de que existe uma interação entre as moléculas do soluto e do solvente e que essa interação gera uma nova molécula – o agregado. Este agregado tem volume molecular menor do que a soma dos volumes moleculares do soluto e do solvente, sendo consistente com os dados experimentais.

Iremos precisar de uma aproximação de quantos agregados existem na mistura para dada concentração de soluto, para tal criaremos duas funções P e Q. P representará a probabilidade de um soluto se ligar com um solvente formando um agregado e Q nos dirá quantos agregados efetivamente existem na mistura dada concentração do soluto.

P é a fração do número de moléculas de solvente sobre o número total de moléculas na mistura, ou seja, é a probabilidade de um soluto encontrar um solvente na mistura.

$$P = \frac{\frac{M(1-a)}{m_w}}{\frac{M(1-a)}{m_w} + \frac{Ma}{m_s}}$$

$$P = \frac{\frac{(1-a)}{m_w}}{\frac{(1-a)}{m_w} + \frac{a}{m_s}}$$

Q é o número de moléculas de soluto na mistura multiplicados pela probabilidade delas se ligarem P:

$$Q = \frac{Ma}{m_s} P$$

Essa grandeza representa o número de agregados formados. Com Q podemos construir a densidade no modelo de agregado, mas antes vamos introduzir um fator de redução f que irá variar de 0 até 1. Este fator se faz necessário já que não sabemos o volume molecular do agregado. A massa molecular do agregado,  $m_a$ , é igual à soma das massas moleculares do soluto e do solvente e seu volume,  $v_a$ , sofre redução de acordo com o fator f:

$$m_a = m_s + m_w$$

$$v_a = f(v_s + v_w)$$

Agora podemos escrever a densidade partindo da fórmula simples, de massa sobre volume:

$$r = \frac{M}{\left[\left(\frac{M}{m_s}a\right) - Q\right]v_s + \left\{\left[\frac{M}{m_w}(1-a)\right] - Q\right\}v_w + Qf(v_w + v_s)}$$

$$r = \frac{M}{\left[\left(\frac{M}{m_s} a\right) - Q\right]v_s + \left\{\left[\frac{M}{m_w}(1-a)\right] - Q\right\}v_w + \frac{M a}{m_s} P f (v_w + v_s)}$$

$$r = \frac{M}{\left[\left(\frac{M}{m_s} a\right) - \frac{M a}{m_s} P\right]v_s + \left\{\left[\frac{M}{m_w}(1-a)\right] - \frac{M a}{m_s} P\right\}v_w + \frac{M a}{m_s} P f (v_w + v_s)}$$

$$r = \frac{1}{\left[\left(\frac{1}{m_s} a\right) - \frac{a}{m_s} P\right]v_s + \left\{\left[\frac{1}{m_w}(1-a)\right] - \frac{a}{m_s} P\right\}v_w + \frac{a}{m_s} P f (v_w + v_s)}$$

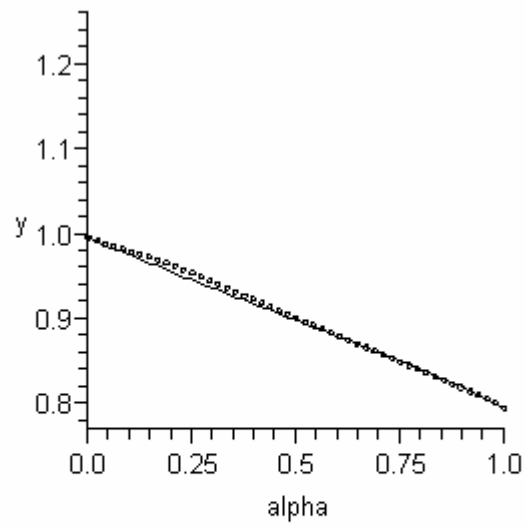
A fórmula final independe de M, o que era esperado, pois o modelo não pode depender da massa da amostra escolhida para o experimento. Temos a densidade que depende de a, f e P, mas P depende diretamente de a, portanto, a densidade depende apenas de a e f. Faremos agora um ajuste de curvas para a obtenção do parâmetro f.

A obtenção deste parâmetro é feita através um programa escrito no Maple 10 da seguinte forma: para cada ponto do experimento é feita a busca de um parâmetro f que ajuste o valor experimental ao valor teórico; de ponto a ponto o programa vai buscando os melhores fatores f; supomos que cada um desses pontos tem o mesmo peso para o ajuste final da curva. Tomamos então a soma de todos os f's encontrados e dividimos pelo número de pontos da curva experimental, tendo assim um fator f médio.

Este procedimento de ajuste foi aplicado a todas as curvas e foram encontrados os seguintes f médios: água-etanol - f=0,938; água-metanol - 0,940; água-1-propanol - 0,970; água-2-propanol - 0,960; água-ácido acético - 0,938; água-ácido fórmico - 0,970; água-glicerina - 0,980.

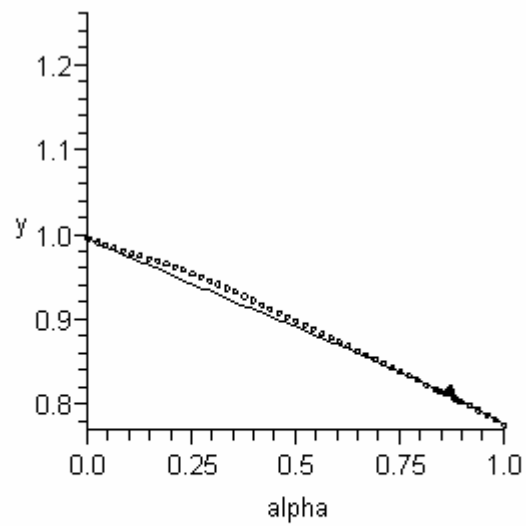
Com estes valores podemos traçar os gráficos do modelo de agregado em comparação com o experimento.

### 1-PROPANOL



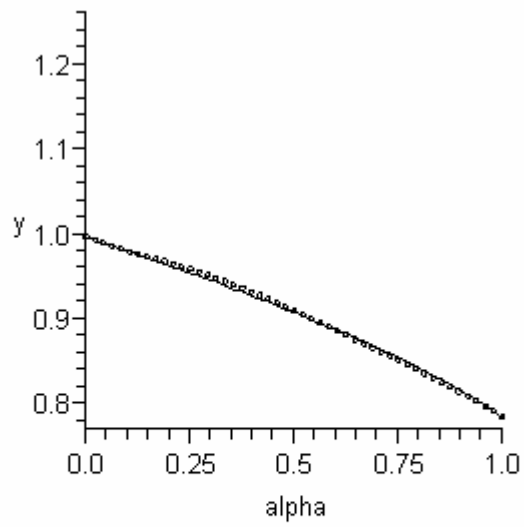
• Experimental  
— Modelo Agregado

### 2-PROPANOL



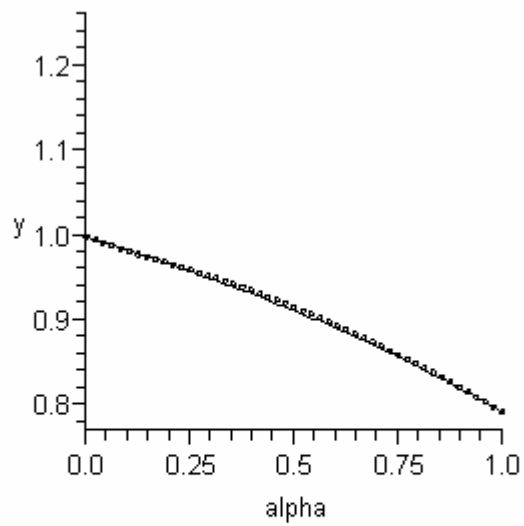
• Experimental  
— Modelo Agregado

### ETANOL



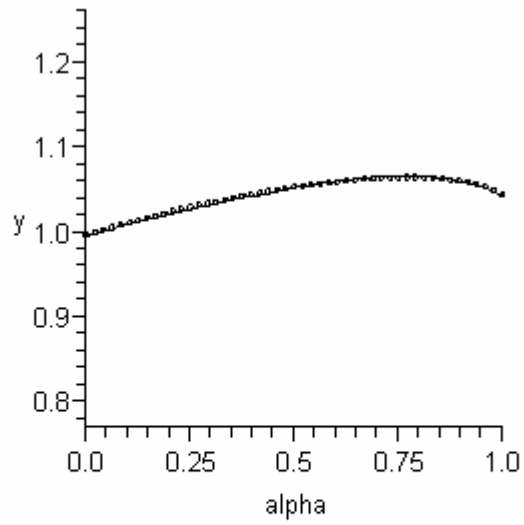
• Experimental  
— Modelo Agregado

### METANOL



• Experimental  
— Modelo Agregado

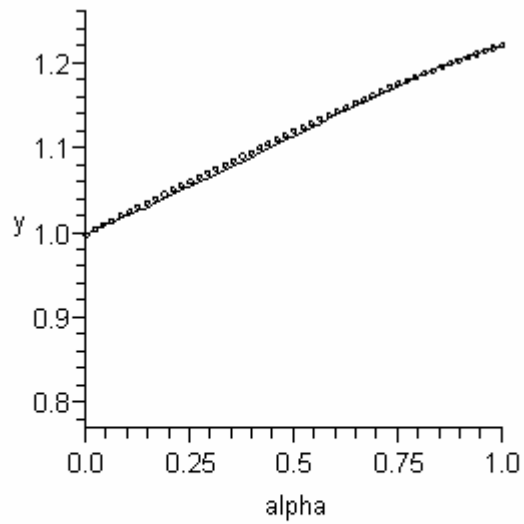
### ÁCIDO ACÉTICO



• Experimental

— Modelo Agregado

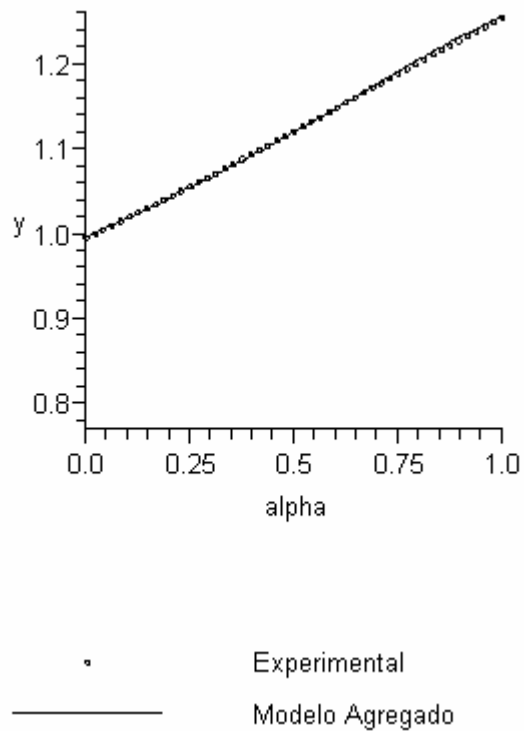
### ÁCIDO FÓRMICO



• Experimental

— Modelo Agregado

### GLICERINA



Podemos notar que há uma concordância extremamente boa com o experimento, muito melhor do que o modelo linear. Note especialmente o resultado da comparação para o ácido acético, que apresentou maior discrepância para o modelo linear.

#### **Discrepância do modelo linear e propriedades macroscópicas das misturas**

A fim de compreender melhor os distintos comportamentos das misturas estudadas e as discrepâncias observadas em relação ao modelo linear fizemos uma análise para averiguar as propriedades macroscópicas de cada líquido, o objetivo é tentar correlacionar essas propriedades com algumas características das curvas experimentais de densidade como função da concentração. O resultado encontra-se na tabela a seguir.

//////////	a	D1	D2	MM1/MM2	v1/v2
1-Propanol 30 Graus	0.36	0.01807	-0.1999	3.33583	4.17377
2-Propanol 30 Graus	0.37	0.02741	-0.2187	3.33583	4.27475
Ácido Acético 25 Graus	0.63	0.03505	0.0469	3.33344	3.18369
Ácido Fórmico 20 Graus	0.49	0.02220	0.223	2.55482	2.08829
Etanol 25 Graus	0.44	0.03182	-0.21202	2.55721	3.24783
Glicerina 30 Graus	0.64	0.01185	0.25927	5.11204	4.05590
Metanol 20 Graus	0.50	0.03256	-0.2065	1.77859	2.24251

Onde:

a: concentração onde ocorre D1.

D1 é o desvio máximo entre a densidade da mistura e a densidade do modelo linear.

D2 é o desvio máximo entre a densidade da mistura e a densidade da água.

MM1: massa molar do soluto, MM2: massa molar do solvente.

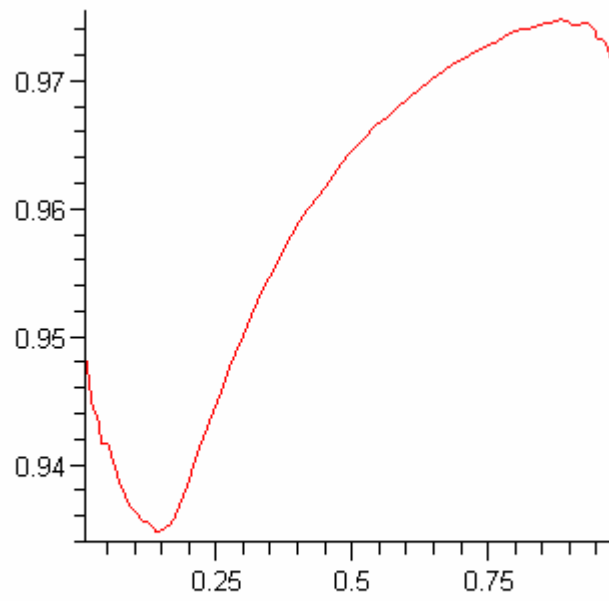
v1: volume molecular do soluto, v2: volume molecular do solvente.

Não foi encontrada uma correlação clara entre as propriedades dos líquidos (D2, MM1, MM2, v1, v2) e o comportamento das misturas (D1).

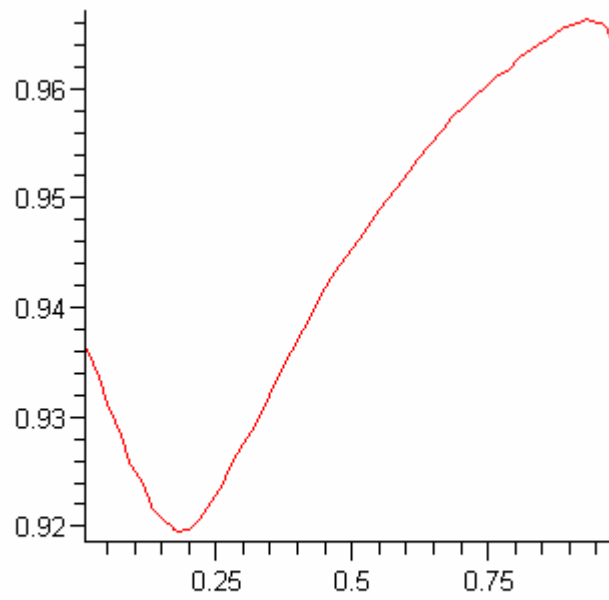
### **Análise do modelo de agregado**

Numa tentativa de compreender melhor o papel do fator de redução volumétrica nas misturas líquidas estudadas foram feitos os gráficos da variação de  $f$  com a concentração, dado que, se o modelo de agregado for consistente, tal variação não deveria ser grande. Os gráficos a seguir mostram o comportamento de  $f$  como função da concentração para cada mistura.

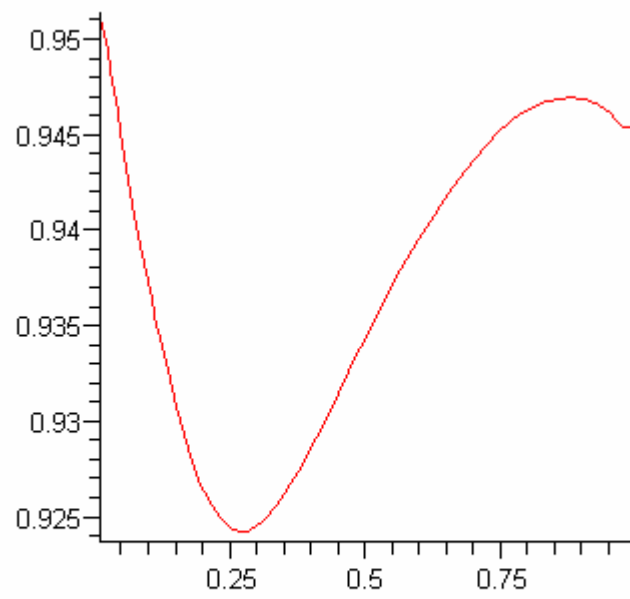
### 1-PROPANOL



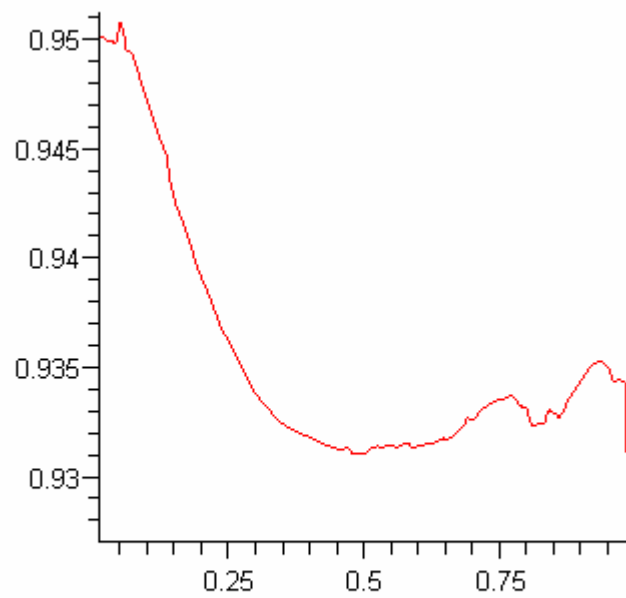
### 2-PROPANOL



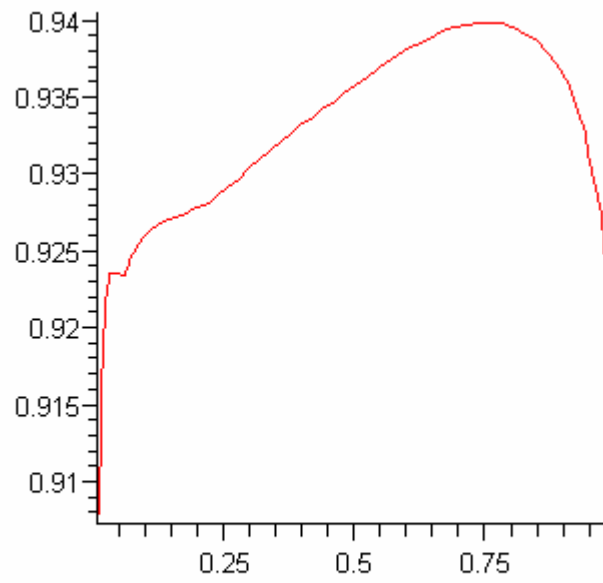
### ETANOL



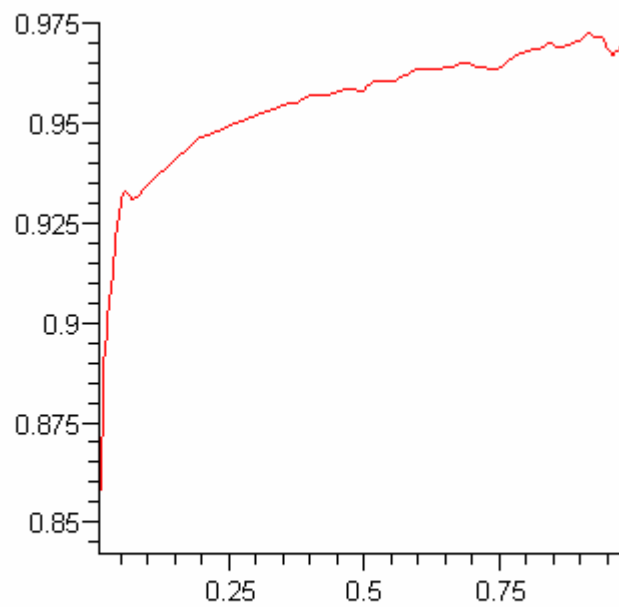
### METANOL



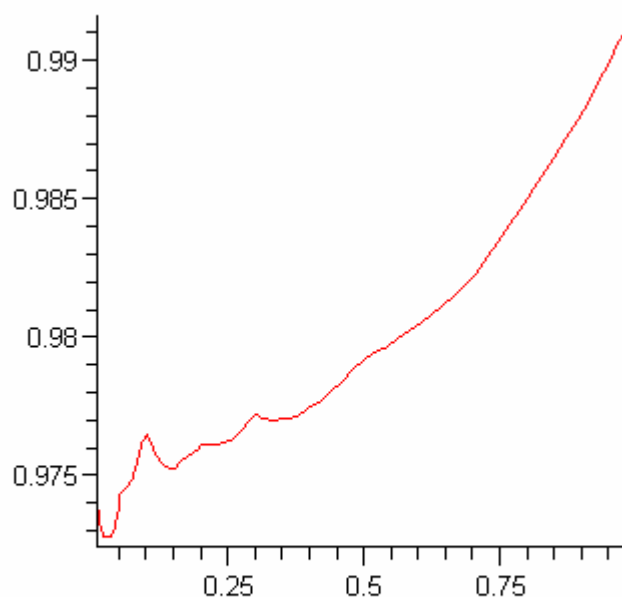
### ÁCIDO ACÉTICO



### ÁCIDO FÓRMICO



## GLICERINA



Podemos notar que  $f$  não se mantém constante em nenhum dos gráficos. Para o ácido fórmico esse fator se comporta de forma mais satisfatória, sem variações significativas. O interessante nesses gráficos é que podemos notar semelhanças entre alguns eles. Note que para os propanóis, o etanol e o metanol observa-se uma queda seguida de um pico, sendo que no metanol isso não fica tão claro quanto nos outros, mas existe. Os ácidos acético e fórmico se comportam de formas semelhantes e diferentemente dos álcoois, apesar do ácido acético apresentar um pico mais proeminente. Para a glicerina o fator  $f$  é sempre crescente.

Com a análise acima podemos separar nossas misturas em três grupos, que são os álcoois, os ácidos e a glicerina. Isso pode estar nos dizendo que existe uma propriedade intrínseca de cada grupo a qual poderia explicar a forma na qual os agregados são formados. Acreditamos que esse resultado merece análise mais aprofundada a qual pretendemos realizar na etapa seguinte deste trabalho.

### Conclusão

Neste trabalho desenvolvemos um modelo que leva em conta a interação soluto-solvente de misturas líquidas binárias, o modelo de agregado molecular. Observou-se que o modelo se ajusta bastante bem às curvas de densidade de diferentes misturas líquidas, melhorando consideravelmente a descrição do comportamento dessas misturas em relação ao modelo linear.

Um aspecto do modelo de agregado que deve ser considerado é o fato de termos usado uma probabilidade simples, desconsiderando a geometria das moléculas, por exemplo. O modelo permite, no entanto, o uso de outras funções de probabilidade.

Outro aspecto do modelo de agregado é o fato de termos, por hipótese, suposto apenas agregados binários soluto-solvente, sem levar em consideração a existências de outros tipos de agregado como, por exemplo, agregados soluto-solvente-soluto ou outros.

Na segunda etapa da pesquisa serão analisados esses aspectos de modo a propor-se a direção a ser seguida visando possivelmente uma melhor compreensão sobre o comportamento microscópico das misturas.

### **Referências**

1 – PERRY, R. H.; GREEN, D. W. **Perry's Chemical Engineers' Handbook**. 7.ed. McGraw-Hill, 1997. 2581p.