JONATAN ALEXANDRE HERTEL WAISBERG

Elaboração de regra de mistura para estimativa de viscosidade dinâmica de mistura binária homogênea líquida

Dissertação apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Mestre em Ciências.

Área de concentração: Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Pedro de Alcântara Pessoa Filho.

São Paulo

2016

JONATAN ALEXANDRE HERTEL WAISBERG

Elaboração de regra de mistura para estimativa de viscosidade dinâmica de mistura binária homogênea líquida

Dissertação apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Mestre em Ciências.

Área de concentração: Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Pedro de Alcântara Pessoa Filho.

São Paulo
2016

JONATAN ALEXANDRE HERTEL WAISBERG

**Elaboração de regra de mistura para estimativa de viscosidade dinâmica de
mistura binária homogênea líquida**

Dissertação apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de São Paulo
para obtenção do título de Mestre em
Ciências.

Área de concentração: Engenharia
Química

Orientador: Prof. Dr. Pedro de Alcântara
Pessoa Filho

São Paulo
2016

JONATAN ALEXANDRE HERTEL WAISBERG

Elaboração de regra de mistura para estimativa de viscosidade dinâmica de mistura binária homogênea líquida

Dissertação apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Mestre em Ciências.

Área de concentração: Engenharia Química

Orientador: Prof. Dr. Pedro de Alcântara Pessoa Filho

São Paulo
2016

JONATAN ALEXANDRE HERTEL WAISBERG

**Elaboração de regra de mistura para estimativa de viscosidade dinâmica de
mistura binária homogênea líquida**

Dissertação apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de São Paulo
para obtenção do título de Mestre em
Ciências.

Área de Concentração: Engenharia
Química

Orientador: Prof. Dr. Pedro de Alcântara
Pessôa Filho.

São Paulo
2016

Este exemplar foi revisado e corrigido em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, _____ de _____ de _____

Assinatura do autor: _____

Assinatura do orientador: _____

Catálogo-na-publicação

Waisberg, Jonatan Alexandre Hertel

Elaboração de regra de mistura para estimativa de viscosidade dinâmica de mistura binária homogênea líquida / J. A. H. Waisberg -- versão corr. -- São Paulo, 2016.

86 p.

Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Química.

1.Termodinâmica Química 2.Viscosidade de fluxo dos líquidos 3.Mistura de produtos I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Química II.t.

DEDICATÓRIA

A D´us pela força vital e por toda evolução de vida.
A meus pais Meyer e Evelyn , avós, tios e tias pelo apoio.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Pedro de Alcantra Pessoa Filho pelo apoio s minhas concepes para esse trabalho e pela excelente orientao.

Aos Professores Doutores Tah Wun Song, Jos Lus de Paiva e Marcelo Martins Seckler pelas ideias e discusses no exame de qualificao a fim de melhorar o meu trabalho.

אָתָּה חוֹנֵן לָאָדָם דַּעַת וּמַלְמֵד לְאָנוּשׁ בִּינָה

“Você (D’us) agracia o homem com conhecimento e ensina ao mortal, compreensão”.

(Trecho da Amidah , oração diária judaica)

אֵין דַּעַת אֵין בִּינָה אֵין בִּינָה אֵין דַּעַת

“Sem conhecimento não há compreensão, sem compreensão não há conhecimento.”

(Trecho da Mishnah - Ética dos pais)

RESUMO

Waisberg, Jonatan A.H. *Elaboração de regra de mistura para estimativa de viscosidade dinâmica de mistura binária homogênea líquida*, dissertação de mestrado, Departamento de Engenharia Química da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

Neste trabalho, aplica-se uma regra de mistura desenvolvida pelo autor desta dissertação para estimar a viscosidade da mistura de duas substâncias líquidas a partir das viscosidades dessas puras, o que é usual a outros métodos. O aspecto de maior interesse é o caráter preditivo, ou seja, não requer a avaliação experimental de qualquer parâmetro da mistura para obtenção de estimativa da viscosidade da mesma.

A formulação dessa regra é feita a partir de uma analogia e generalização da regra aplicada para misturas ideais, na qual a propriedade da mistura é uma ponderação das propriedades dos componentes puros, introduzindo um fator de ponderação alternativo à fração molar (ou mássica), que seria avaliado como função da composição da mistura.

As constantes do modelo são obtidas a partir da ideia de uma composição local característica com considerações simplificadas de volume e área superficial das moléculas dos compostos na mistura.

Os resultados obtidos apresentam desvios menores que os modelos preditivos mais conhecidos (UNIFAC-VISCO, ASOG-VISCO) para casos de mais de 30 misturas binárias verificados na literatura e ainda pode ser usado, de forma diferenciada, para tratar misturas aquosas e outras com comportamento análogo a estas.

Palavras-Chave: Termodinâmica Química, Viscosidade do fluxo dos líquidos, Mistura de produtos.

ABSTRACT

Waisberg, Jonatan A.H. . *Proposition of mixing rule for to estimate dynamic viscosity for binary liquid homogeneous mixture*, dissertation (Master degree), Chemical Engineering Departament, Polytechnic School, University of São Paulo.

In this work, a mixing rule to estimate the viscosity of a mixture of two liquids from the viscosities of the pure liquids is presented. The most important feature of this mixing rule is its predictive character, i.e., it does not depend on the experimental determination of the mixture viscosity. This mixing rule is developed from a generalized rule applied for ideal mixtures, in which the property is averaged from those of the pure compounds by introducing an alternative weighting factor to replace the molar or mass fractions. This weighing factor is derived from a local composition reasoning, with simplifying considerations on the volume and surface area of the molecules that constitute the mixture.

The developed mixing rule was compared to other predictive models (UNIFAC-VISCO, ASOG-VISCO) to predict the viscosity of liquid mixtures. The developed mixing rule resulted in a best prediction of the mixture viscosity, and could be applied (with minor changes introduced) to aqueous mixtures, which could not be adequately treated by other models.

Keywords: Chemical Thermodynamic, viscosity of liquid flow, mixture of products.

SUMÁRIO

FICHA CARTOGRÁFICA	i
DEDICATÓRIA	ii
AGRADECIMENTOS	iii
RESUMO	v
ABSTRACT	vi
SUMÁRIO	vii
LISTA DE ILUSTRAÇÕES	ix
LISTA DE TABELAS	xi
NOTAÇÃO	xii
ABREVIACÕES:.....	xii
ALFABETO LATINO:	xii
ALFABETO GREGO:	xv
1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVO	5
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	6
3.1. Embasamento teórico	6
3.2 Alguns métodos preditivos.....	9
3.3. Alguns métodos correlativos.....	13
3.4. Comparação entre métodos preditivos e correlativos	14
4. MATERIAL E MÉTODOS	18
4.1. Base fundamental	18
4.2. Avaliação de nct e ncl e obtenção do modelo	20
4.2.1. Avaliação de nct	20
4.2.2. Avaliação de ncl	23
4.2.3. A integração da equação (44).....	23
4.2.4. Variável horizonte de propriedade H	24
4.3. Base para avaliação dos parâmetros k , k'' e $1-z$	26
4.3.1. Considerações sobre a constante k	26
4.3.2. Estimativa de k'' a partir de k	27
4.3.3. Considerações sobre a constante $1-z$	28

4.3.4. Efeito das constantes k e 1-z sobre a viscosidade μ_m da mistura pela equação (60).....	29
4.4. Estimativa dos parâmetros k e 1-z	30
4.4.1. Avaliação de x_j, e e x_i, e	30
4.4.2. Correção de $ncij$	35
4.4.3. Aumento de PDmax para misturas com ponto de máximo intermediário ...	40
4.4.4. Tratamento heurístico para misturas com pontos de máximo e mínimo intermediários.....	41
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	46
5.1. Misturas com ponto de mínimo intermediário	46
5.1.1. Mistura clorofórmio/1-propanol.....	48
5.1.2. Mistura acetona/etanol	51
5.1.2. Mistura n-hexano/ciclo-hexano.....	53
5.1.3. Mistura metil ciclo-hexano/1-propanol.....	55
5.2. Misturas com ponto de máximo intermediário	57
5.2.1. Mistura clorofórmio/metanol	59
5.2.2. Mistura 1-metoxi-2-propanol/metanol	60
5.2.3. Mistura etanol/água.....	62
5.2.4. Mistura metanol/água.....	65
5.2.5. Mistura dioxina/água.....	66
5.3. Misturas com ponto de mínimo/máximo intermediário.....	69
5.3.1. Mistura tolueno/metanol	69
5.3.2. Mistura tolueno/metanol-tratamento heurístico	72
5.3.3. Mistura benzeno/metanol	73
5.3.4. Mistura clorofórmio/metanol (inferido como tendo pontos de máximo e mínimo).....	74
5.4. Resultados Gerais na Tabela 1	76
6. CONCLUSÕES E SUGESTÕES.....	80
7. REFERÊNCIAS	81

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1: Esquema para determinação de viscosidade em um fluido baseado em Bird <i>et al.</i> [1].....	1
Figura 2: Gráficos típicos de viscosidade em função da composição para sistemas binários baseados na descrição de Poling <i>et al.</i> [2]......	3
Figura 3: Viscosidade calculada pela equação (60) com conjuntos de parâmetros.	29
Figura 4: Mistura de par de moléculas de substâncias "i" e "j"......	36
Figura 5: Comparação entre diferentes formas de calcular f_c	39
Figura 6: Curva genérica de viscosidade de mistura com pontos de máximo e mínimo.	41
Figura 7: Fluxograma de cálculo de parâmetros para mistura com ponto de mínimo intermediário.	48
Figura 8: Estruturas das moléculas de clorofórmio e 1-propanol respectivamente via software Avogrado.	49
Figura 9: Gráfico da viscosidade de mistura clorofórmio/1-propanol.	50
Figura 10: Estruturas das moléculas de acetona e etanol respectivamente via software Avogrado.	52
Figura 11: Gráfico da viscosidade de mistura acetona/etanol.	53
Figura 12: Gráfico da viscosidade de mistura n-hexano/ciclo-hexano.	55
Figura 13: Gráfico da viscosidade de mistura metil-ciclohexano/1-propanol.	57
Figura 14: Fluxograma de cálculo para mistura com ponto de máximo intermediário. .	59
Figura 15: Gráfico da viscosidade de mistura clorofórmio/metanol.	60
Figura 16: Gráfico da viscosidade de mistura 1-metoxi 2-propanol/metanol.	62
Figura 17: Gráfico da viscosidade de mistura etanol/água.	64
Figura 18: Gráfico da viscosidade de mistura etanol/água.	64
Figura 19: Gráfico da viscosidade de mistura metanol/água.	66
Figura 20: Gráfico da viscosidade de mistura 1,4 dioxina/água.	68
Figura 21: Viscosidade da mistura 1-propanol/água, $k=0,55$, $k''=0,693$, $1-z=0,0307$, $PD_{max}=4,81\%$. Dados experimentais de Pang F.M. <i>et al.</i> [28].	68
Figura 22: Viscosidade da mistura tolueno/metano	70

Figura 23: Fluxograma de cálculo para mistura com pontos de máximo/mínimo intermediário	71
Figura 24: Viscosidade da mistura tolueno/metanol-tratamento heurístico.	73
Figura 25: Viscosidade da mistura benzeno/metanol-tratamento heurístico.	74
Figura 26: Viscosidade da mistura clorofórmio/metanol-tratamento heurístico.....	75
Figura 27: Comparação dos desvios médios dos métodos preditivos semi- empíricos da tabela (3).....	77
Figura 28: Avaliação de viscosidade da mistura ciclo-hexano/acetona usando $f_c = \mu_i - \mu_j = 0,59$, calculado a partir das viscosidades dos compostos puros.....	79
Figura 29: Avaliação de viscosidade da mistura ciclo-hexano/acetona, usando $f_c = 2,6$, calculado a partir dos momentos dipolares dos compostos puros em Debye.	79

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Desvio percentual médio para diversas misturas binárias-[5]	16
Tabela 2: alguns valores de raio atômico em angstrons dados por [6].	33
Tabela 3: Determinação das constantes k e 1-z	34
Tabela 4: Alguns valores de Δ e relação volumétrica nd_{ij} para misturas com curva de viscosidade com pontos de máximo e mínimo.	42
Tabela 5: Desvio percentual médio para diversas misturas binárias [5], acrescidos daqueles gerados pela metodologia desenvolvida neste trabalho.	76

NOTAÇÃO

ABREVIACÕES:

ASOG: Analytical Solution of Groups

UNIFAC: Universal Functional Activity Coefficient

ELV: Equilíbrio Líquido-Vapor

V.D.W.: Van der Waals

ALFABETO LATINO:

As_j	Área superficial da molécula “j” (angstrom ²)
Ase_i	Área da maior secção da molécula “i” (angstrom ²)
c_j	Relação n_j/n_i
dn_j	Quantidade de composto “j” adicionado à mistura
dX	Incremento na propriedade de mistura X devido à diluição com “j”
$erro_j$	Erro na avaliação do volume da molécula de “j”
$erro_i$	Erro na avaliação do volume da molécula de “i”
fa	Fator de correção de k/k' para curva A-método heurístico
fc	Fator de interação intermolecular
fb	Fator de correção de k/k' para curva B-método heurístico

H_j	Horizonte de propriedade para o composto “j” na mistura binária (cP)
H_i	Horizonte de propriedade para o composto “i” na mistura binária (cP)
I_j	Potencial de interação da molécula “j” (unidades de energia específica)
I_i	Potencial de interação da molécula “i” (unidades de energia específica)
k	Constante da equação (55)
m	Variável auxiliar equações (91) e (92)
k''	Constante da equação (53)
M_i	Massa molecular do composto “i”(g/mol)
M_j	Massa molecular do composto “j”(g/mol)
nc_l	Número de c.b.p.'s que contribuem com propriedade XI
nc_a	Número de c.b.p.'s que contribuem com propriedade X
nc_t	Número de c.b.p.'s totais
$nc_{t,0}$	Número de c.b.p.'s totais para “i” puro
$nc_{t,l}$	Número de c.b.p.'s totais para diluição infinita com composto “j”
n_i	Número de moles de “i” na mistura
$\tilde{n}_i$	Número de moles de “i” por número de c.b.p. totais
$nc_{i,j}$	Relação Volume molecular de “j”/Volume

molecular “i”

$nd_{i,j}$	Relação Área molecular de “j”/Área da secção molecular “i”
r	Número fracionário
ra_j	Raio atômico de átomo na molécula “j”
r_c	Raio atômico do Carbono
r_h	Raio atômico do Hidrogênio
r_o	Raio atômico do Oxigênio
r_n	Raio atômico do Nitrogênio
r_{cl}	Raio atômico do Cloro
$V_{m,j}$	Volume molecular de “j” (angstrom ³)
$V_{m,i}$	Volume molecular de “i” (angstrom ³)
X	Propriedade de mistura antes de acionar dnj
X_m	Propriedade de mistura
X_j	Propriedade de “j” puro
X_i	Propriedade de “i” puro
X_0	Propriedade inicial da diluição (“i” puro)
X_l	Propriedade limite (“j” puro)
x_i	Fração molar de “i”
x_j	Fração molar de “j”
$x_{i,e}$	Fração molar de “i” específica
$x_{j,e}$	Fração molar de “j” específica
x_{jc}	Fração molar de “j” característica do método heurístico
z	Constante definida pela equação (52)

ALFABETO GREGO:

μ_i	Viscosidade do composto “i” puro (cP)
μ_j	Viscosidade do composto “j” puro (cP)
μ_m	Viscosidade da mistura (cP)
Δc_j	Variação discreta de c_j
Δ	Diferença % relativa- método heurístico

1. INTRODUÇÃO

Uma propriedade exibida pelas substâncias líquidas é a viscosidade, a qual é importante no estudo de convecção ou escoamento de fluídos. Rigorosamente, a definição de viscosidade provém da lei de Newton generalizada, escrita em notação tensorial [1]:

$$\boldsymbol{\tau} = -\boldsymbol{\mu} : \nabla \mathbf{v} \quad (1)$$

Na qual:

$\boldsymbol{\tau}$ = tensor das tensões

$\boldsymbol{\mu}$ = tensor de coeficientes de viscosidade ou viscosidades contendo 81 termos

$\nabla \mathbf{v}$ = gradiente dos vetores de velocidade

Considerando que neste estudo, o fluído além de newtoniano, é isotópico e relaxado, somente três termos são pertinentes:

- A viscosidade “shear”, ou seja, aquela devida ao cisalhamento.
- A viscosidades “bulk”, associada à dilatação e contração.
- A viscosidade rotacional, ligada à vorticidade e à rotação intrínseca do fluído/partículas.

Este estudo se refere à viscosidade dinâmica (shear) que chamaremos simplesmente por μ (escalar). Obtém-se uma maior compreensão sobre μ , submetendo um fluído a um escoamento unidirecional laminar entre duas placas planas, sendo uma parada e outra com velocidade “v” constante e assumindo que não há escorregamento nas interfaces placa-fluído, resultando no esquema da figura 1:

Figura 1: Esquema para determinação de viscosidade em um fluído baseado em Bird *et al.* [1]

A equação (1) escrita, na forma escalar, para a situação acima, conforme [1], dá:

$$\tau_{yx} = -\mu \cdot \frac{dv_x}{dy} \quad (2)$$

Na qual:

τ_{yx} é tensão de cisalhamento aplicada na placa superior para manter a velocidade “v”.

μ é a viscosidade dinâmica do fluído (shear).

v_x é a velocidade na direção “x”.

Na equação (2), é evidente que μ mede a dissipação interna ao fluído da energia aplicada à placa superior para gerar τ_{yx} , sendo que quanto maior μ , menor o gradiente de velocidade gerado para um dado τ_{yx} . As unidades equivalentes utilizadas são, geralmente, mPa.s e cP (centipoise).

O tratamento feito neste texto refere-se à previsão de viscosidade de misturas líquidas binárias, considerando que a temperatura da solução está limitada superiormente às temperaturas de ebulição normais dos líquidos constituintes puros, não incluindo casos de altas pressões ou temperaturas, sendo que neste contexto, a viscosidade depende da configuração molecular dos componentes e da composição da mistura de forma marcante [2].

Pode-se encontrar e classificar quatro tipos de comportamento da viscosidade de mistura em função da composição, da seguinte maneira:

Figura 2: Gráficos típicos de viscosidade em função da composição para sistemas binários baseados na descrição de Poling et al. [2].

Os comportamentos típicos vistos na Figura 2 estão esquematicamente associados a duas formas básicas de interação:

- Forças intermoleculares
- Geometria, tamanho molecular de cada componente da mistura que define como as moléculas se intrincam.

O estudo da viscosidade de misturas está, portanto, associado à avaliação das interações entre moléculas dos diferentes componentes da mistura.

O tratamento proposto, assim como a maioria dos existentes, pressupõe o conhecimento das viscosidades dos compostos puros, como sendo, portanto, interpolativo. Diversas formas de interpolação são propostas, de acordo com Poling *et al.* [2], chegando a mais de cinquenta tipos de equações diferentes. Na maior parte das vezes necessita-se de um parâmetro de mistura medido experimentalmente; nos casos em que é possível fazer isto de forma preditiva, a mistura deve ter componentes molecularmente semelhantes e viscosidades comparáveis.

Tendo este cenário em vista, uma metodologia mais avançada de regra de mistura deveria ter dois aspectos:

- Não depender de parâmetro de mistura experimental.
- Tratar qualquer mistura independente da assimetria entre os componentes.

O equacionamento, ora apresentado, é distinto de muitos outros preditivos, em que geralmente se tenta equacionar o excesso de energia livre de ativação das moléculas para passar para outra posição durante um escoamento viscoso, conforme Glasstone *et al.* [19], não partindo de uma base termodinâmica, sendo genérico.

2. OBJETIVO

Objetiva-se desenvolver um modelo matemático e metodologia de avaliação de viscosidade de mistura binária e homogênea de líquidos (fluídos newtonianos) e estudo de aplicações.

Dentro da metodologia citada, deseja-se estimar as constantes do modelo sem necessidade de uso de dados experimentais da mistura em estudo, usando somente propriedades dos componentes puros, e obter boas previsões para soluções aquosas.

3. REVISÃO BIBLIOGRAFICA

3.1. Embasamento teórico

Uma importante teoria semi-empírica para viscosidade em líquidos é a chamada teoria de velocidade de reação absoluta atribuída à Eyring. Essa teoria relaciona a viscosidade com a energia livre necessária para uma molécula superar o campo de forças de atração de suas vizinhas, transpondo ou passando para uma nova posição de equilíbrio [3]. A equação obtida, para um líquido puro [19], é:

$$\mu = \frac{h.N}{V} \cdot e^{\frac{\Delta g^+}{R.T}} \quad (3)$$

Na equação (3), “h” é a constante de Planck, “N” é o número de Avogrado, “V” refere-se ao volume molar do sistema, Δg^+ é a energia livre de ativação padrão por mol, “R” é a constante universal dos gases e “T” é a temperatura absoluta do sistema.

A aplicação da equação (3) para misturas binárias requer expressar Δg^+ como função da composição e das energias livres de ativação dos constituintes. No caso de um mistura binária ideal, a energia livre de ativação na mistura Δg_m^+ [4] será:

$$\Delta g_m^+ = x_1 \cdot \Delta g_1^+ + x_2 \cdot \Delta g_2^+ \quad (4)$$

Na qual x_1 e x_2 referem-se às frações molares dos componentes 1 e 2.

Obtém-se a equação (3) para a mistura binária ideal:

$$\mu_m = \frac{h.N}{V_m} \cdot e^{\frac{x_1 \cdot \Delta g_1^+ + x_2 \cdot \Delta g_2^+}{R.T}} \leftrightarrow \mu_m = \frac{h.N}{V_m} \cdot e^{\frac{\Delta g_m^+}{R.T}} \quad (5)$$

Aplicando a equação (3) a um componente “i”, obtém-se:

$$\mu_i = \frac{h_i N}{V_i} \cdot e^{\frac{\Delta g_i^+}{R.T}} \quad (6)$$

Ao combinar as equações (5) e (6), explicitando as viscosidades da mistura/componentes e respectivos volumes molares, tem-se:

$$\ln(V_m \cdot \mu_m) = x_1 \cdot \ln(V_1 \cdot \mu_1) + x_2 \cdot \ln(V_2 \cdot \mu_2) \quad (7)$$

A equação (7) é aplicável para algumas misturas (definição de idealidade) de acordo com [19], para a qual se pode assumir que:

$$\ln(V_m) \approx x_1 \cdot \ln(V_1) + x_2 \cdot \ln(V_2) \quad (8)$$

Procedendo à combinação das equações (7) e (8), vide [3], resulta em:

$$\ln(\mu_m) \approx x_1 \cdot \ln(\mu_1) + x_2 \cdot \ln(\mu_2) \quad (9)$$

Em alguns trabalhos observados na literatura [12, 14, 16], define-se a variável desvio de viscosidade na mistura ($\Delta\mu$) como:

$$\Delta\mu = \mu_m - x_1 \cdot \mu_1 - x_2 \cdot \mu_2 \quad (10)$$

O valor de $\Delta\mu$ mede a diferença entre um valor real de μ_m , onde se quantificam as interações entre espécies que participam da mistura e um valor de viscosidade de mistura hipotético ideal $\mu_{m,id}$ para interação nula (analogamente a uma mistura heterogênea ou completamente imiscível), definida como:

$$\mu_{m,id} = x_1 \cdot \mu_1 + x_2 \cdot \mu_2 \quad (11)$$

Portanto as equações (7) e (9) são equações ideais do ponto de vista da teoria de Eyring *et al* [19].

A equação (4) pode ser reescrita para misturas reais que não obedecem às equações (7) e (9), como:

$$\Delta g_m^+ = x_1 \cdot \Delta g_1^+ + x_2 \cdot \Delta g_2^+ - \frac{g^e}{c} \quad (12)$$

Sendo c uma constante com valor próximo da unidade, muitas vezes assumida aproximadamente em 1, e g^e como sendo a energia livre de excesso para misturas reais [4].

A equação (7), ao se empregar a equação (12) ao invés da (4) na sua dedução, resulta em:

$$\ln(V_m \cdot \mu_m) = x_1 \cdot \ln(V_1 \cdot \mu_1) + x_2 \cdot \ln(V_2 \cdot \mu_2) - \frac{g^e}{c \cdot R \cdot T} \quad (13)$$

Em geral, podemos qualificar os métodos de previsão em preditivos e correlativos.

Os métodos preditivos (semi-empíricos) têm parâmetros que são calculados usando ou não informações de outros sistemas. Ex.: parâmetros de contribuição de grupo, avaliados de dados experimentais, que permitem construir parâmetros do modelo de acordo com as fórmulas moleculares dos compostos em uma mistura não avaliada experimentalmente, que é o caso dos métodos UNIFAC-VISGO e ASGO-VISCO, entre outros.

Os métodos correlativos têm parâmetros que só podem ser avaliados com dados experimentais específicos da mistura em estudo. Ex.: parâmetros ajustados por regressão, a citar, os métodos de Teja-Rice e McAllister.

A equação (13) é utilizada como fundamento para os métodos preditivos de viscosidade mais importantes, que procuram suprir um modelo para g^e como UNIFAC-VISGO, ASGO-VISCO e Grunberg-Nissan [22], que são vistos a seguir de forma conceitual, pois não são necessários ao desenvolvimento da pesquisa, mas percebe-se a importância em conhecer suas limitações, a fim de se estabelecer onde este trabalho pode contribuir.

3.2 Alguns métodos preditivos

Gaston-Bonhomme, Petrino e Chevalier [20-21] alteraram o método UNIFAC (Universal Functional Activity Coefficient) para equilíbrio líquido-vapor (ELV), a fim de prever viscosidade de misturas. Basicamente equaciona-se o termo $\frac{g^e}{R.T}$ na equação (13) através de :

$$\frac{g^e}{R.T} = \frac{g^{ec}}{R.T} + \frac{g^{er}}{R.T} \quad (14)$$

A parcela $\frac{g^{ec}}{R.T}$ é chamada de parte combinatória (entrópica) e depende da estrutura molecular dos componentes dada pelas seguintes equações [20-21]:

$$\frac{g^{ec}}{R.T} = \sum_i x_i \cdot \ln \frac{\phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} \cdot \sum_i q_i \cdot x_i \cdot \ln \frac{\theta_i}{\phi_i} \quad (15)$$

$$\theta_i = \frac{x_i \cdot q_i}{\sum_i q_i \cdot x_i} \quad (16)$$

$$\phi_i = \frac{x_i \cdot r_i}{\sum_i r_i \cdot x_i} \quad (17)$$

$$q_i = \sum_k n^{(i)}_k \cdot Q_k \quad (18)$$

$$r_i = \sum_k n^{(i)}_k \cdot R_k \quad (19)$$

Considerando-se $n_k^{(i)}$ como o número de grupos do tipo “k” na molécula “i”, q_i sendo o volume de V.D.W.(Van der Waals) da molécula “i”, r_i como a área de V.D.W. da molécula “i”, Q_k e R_k referindo-se às superfícies e o volume do grupo de tipo “k” (tabelados), sendo “z” o número de coordenação igual a 10.

O valor de $\frac{g^{er}}{R.T}$ é a parte residual que depende da interação de grupos funcionais pré-definidos e com propriedades tabeladas (determinadas experimentalmente) que fazem parte das moléculas dos componentes, sendo definido pelas seguintes equações:

$$\frac{g^{er}}{R.T} = \sum_i x_i \cdot \sum_k (\ln \gamma_k^* - \ln \gamma_k^{*(i)}) \quad (20)$$

$$\ln \gamma_k^* = Q_k \cdot \left[1 - \ln \sum_m \varphi_m \cdot \delta_{m,k}^* - \sum_m \frac{\varphi_m \cdot \delta_{m,k}^*}{\sum_n \varphi_n \cdot \delta_{n,k}^*} \right] \quad (21)$$

$$\varphi_m = \frac{Q_m \cdot x_m}{\sum_k Q_k \cdot x_k} \quad (22)$$

$$\delta_{m,n}^* = e^{-\frac{\alpha_{m,n}}{T}} \quad (23)$$

Os valores de γ_k^* e $\gamma_k^{*(i)}$ são os coeficientes de atividade de “i” na mistura e de “i” puro, x_m são frações molares de um grupo em uma mistura de grupos e $\alpha_{m,n}$ são valores tabelados para os cálculos dos parâmetros de interação entre grupos $\delta_{m,n}^*$.

A desvantagem óbvia que se percebe, é a de que pode haver misturas com moléculas possuindo grupos não tabelados ainda.

Há um bom correlacionamento em mistura de compostos com diferenças de tamanhos moleculares elevadas [2].

O método ASOG-VISCO obtido por Tochigi *et al.* [24] é análogo ao UNIFAC-VISCO quanto ao uso de grupos funcionais, no entanto, a equação (13) é modificada para:

$$\ln(M_m \cdot \vartheta_m) = x_1 \cdot \ln(M_1 \cdot \vartheta_1) + x_2 \cdot \ln(M_2 \cdot \vartheta_2) - \frac{g^e}{c.R.T} \quad (24)$$

na qual ϑ refere-se à viscosidade cinemática, M_m, M_1, M_2 são as massas moleculares médias da mistura e dos compostos 1 e 2 na mistura.

Sendo válida a equação (14), obtém-se a parte combinatória:

$$\frac{g^{ec}}{R.T} = \sum_i x_i \cdot \left[\ln \frac{a_i}{\sum_j a_j \cdot x_j} + 1 - \frac{a_i}{\sum_j a_j \cdot x_j} \right] \quad (25)$$

A parte residual é descrita como:

$$\frac{g^{er}}{R.T} = \sum_i x_i \cdot \sum_k b_{k,i} \cdot (\ln \gamma_k^* - \ln \gamma_k^{*(i)}) \quad (26)$$

$$\ln \gamma_k^* = \left[-\ln \sum_m X_l \cdot b_{k,l} + 1 - \sum_l \frac{x_l \cdot b_{k,l}}{\sum_m x_m \cdot b_{l,m}} \right] \quad (27)$$

$$x_l = \frac{\sum_i x_i \cdot b_{l,i}}{\sum_i x_i \cdot \sum_k b_{k,i}} \quad (28)$$

$$b_{k,l} = e^{-(m_{k,l} + \frac{n_{k,l}}{T})} \quad (29)$$

Aqui, a_i e $b_{k,i}$ são os números de átomos (além dos átomos de hidrogênio) na molécula “i” e no grupo “k” de moléculas “i”, respectivamente. Os valores de γ_k^* e $\gamma_k^{*(i)}$ são os coeficientes de atividade do grupo “k” na mistura e no estado padrão (componente “i” puro). Os valores de $m_{k,l}$ e $n_{k,l}$ são os parâmetros ASOG de interação.

Nesse método, para obter-se a viscosidade dinâmica, há a necessidade de se estabelecer a correlação da densidade da mistura com a composição que, quando obtida, leva a valores mais precisos do que aqueles obtidos pelo UNIFAC-VISCO [5].

O método de Grunberg-Nissan usa a simplificação dada pela equação (9) e reescreve a equação (13) [22] como:

$$\ln(\mu_m) = x_1 \cdot \ln(\mu_1) + x_2 \cdot \ln(\mu_2) - \frac{g^e}{c.R.T}. \quad (30)$$

Na qual:

$$\frac{g^e}{c.R.T} = -\frac{1}{2} \cdot \sum_i \sum_j x_i \cdot x_j G_{ij} \quad (31)$$

sendo G_{ij} um parâmetro de interação binário entre os componentes “i” e “j” avaliado por método de contribuição de grupo (introduzido por Isdale *et al.*[23]).

No caso binário (i=1 e j=2) e com $G_{ii} = G_{jj} = 0$, obtém-se:

$$\frac{g^e}{c.R.T} = x_1 \cdot x_2 \cdot G_{12} \quad (32)$$

Deve-se primeiro escolher qual o componente 1 da mistura e calcular a soma de contribuições de grupo tabeladas para cada composto (Δ_1, Δ_2).

Determina-se o parâmetro W:

$$W = \frac{0,3161 \cdot (N_1 - N_2)^2}{N_1 + N_2} - 0,1188 \cdot (N_1 + N_2) \quad (33)$$

Em tal equação, N_1, N_2 são os números de átomos de carbono nas cadeias de 1 e 2, respectivamente.

Finalmente o valor de G_{12} será:

$$G_{12} = \sum \Delta_1 - \sum \Delta_2 + W \quad (34)$$

Para casos em que a temperatura seja diferente de 298K, deve-se corrigir o valor da equação anterior por:

$$G_{12}(T) = 1 - (1 - G_{12}) * \frac{573 - T}{275} \quad (35)$$

Esse método oferece resultados razoáveis para misturas de hidrocarbonetos, mas em geral, é mais limitado em termos de desvios em relação a valores experimentais, quando comparado ao ASOG-VISCO e UNIFAC-VISCO [5].

3.3. Alguns métodos correlativos

O método de Teja e Rice [25] é dado pela relação:

$$\ln(\epsilon \cdot \mu)_m = \ln(\epsilon \cdot \mu)_{r1} + (\ln(\epsilon \cdot \mu)_{r1} - \ln(\epsilon \cdot \mu)_{r2}) \cdot \left(\frac{\omega_m - \omega_{r1}}{\omega_{r2} - \omega_{r1}} \right) \quad (36)$$

Os índices “m”, r1 e r2 indicam valores para mistura, fluídos de referência 1 e 2 que podem não ser componentes da mistura. O valor de ϵ é um parâmetro avaliado a partir das propriedades críticas para os fluídos de referência e ω é o fator acêntrico, sendo ϵ_m parâmetro análogo para mistura. As propriedades pseudo-críticas usadas têm equações definidas pelo método em função da composição e das propriedades críticas dos componentes da mistura puros e por um parâmetro de interação da mistura binária de componentes da mistura 1 e 2 genéricos ψ_{12} , que deve ser avaliado experimentalmente.

- a) Ainda com base na teoria de Eyring [19], foram deduzidas as chamadas equações de McAllister [26]: Interação ternária (McAllister ordem 3) com dois parâmetros ajustáveis:

$$\begin{aligned} \ln(\vartheta_m) = & x_1^3 \ln(\vartheta_1) + 3x_1^2 x_2 \ln(\vartheta_{12}) + 3x_2^2 x_1 \ln(\vartheta_{21}) + \\ & x_2^3 \ln(\vartheta_2) - \ln \left(x_1 + x_2 \frac{M_2}{M_1} \right) + 3x_1^2 x_2 \ln \left(\frac{2 + \frac{M_2}{M_1}}{3} \right) + 3x_2^2 x_1 \ln \left(\frac{1 + 2\frac{M_2}{M_1}}{3} \right) + \\ & x_2^3 \ln \left(\frac{M_2}{M_1} \right) \end{aligned} \quad (37)$$

- b) Interação quaternária (McAllister ordem 4) com três parâmetros ajustáveis:

$$\begin{aligned}
 \ln(\vartheta_m) = & x_1^4 \ln(\vartheta_1) + 4x_1^3 x_2 \ln(\vartheta_{1112}) + 6x_2^2 x_1^2 \ln(\vartheta_{1122}) + \\
 & 4x_2^3 x_1 \ln(\vartheta_{2221}) + x_2^4 \ln(\vartheta_2) - \ln\left(x_1 + x_2 \frac{M_2}{M_1}\right) + 4x_1^3 x_2 \ln\left(\frac{3 + \frac{M_2}{M_1}}{4}\right) + \\
 & 6x_2^2 x_1^2 \ln\left(\frac{1 + \frac{M_2}{M_1}}{2}\right) + 4x_2^3 x_1 \ln\left(\frac{1 + 3\frac{M_2}{M_1}}{4}\right) + x_2^4 \ln\left(\frac{M_2}{M_1}\right)
 \end{aligned} \tag{38}$$

Refere-se ϑ_m à viscosidade cinemática da mistura, ϑ_1, ϑ_2 são as viscosidades cinemáticas dos componentes 1 e 2 puros, M_1, M_2 são as massas moleculares de 1 e 2 e $\vartheta_{12}, \vartheta_{21}, \vartheta_{1112}, \vartheta_{1122}, \vartheta_{2221}$ referem-se a parâmetros de interação a serem ajustados por regressão com dados experimentais.

3.4. Comparação entre métodos preditivos e correlativos

A avaliação de métodos de previsão pode ser feita através do desvio médio percentual PD_{max} , definido como:

$$PD_{max} = \frac{100}{N} \cdot \sum_N \left| \frac{\mu_{exp} - \mu_{calc}}{\mu_{exp,max}} \right| \tag{39}$$

sendo $\mu_{exp,max}$ o valor máximo absoluto dos dados experimentais.

Kijevcanin *et al.*[5] fornecem valores de PD_{max} para métodos preditivos e correlativos citados para trinta e uma misturas binárias cujos valores tabulados encontram-se dispostos a seguir:

		Modelos			Modelos correlativos			
					Mc Allister			
		T(K)	UNIFAC-VISCO	ASGO-VISCO		Grunberg-Nissan	Teja-Rice	Ordens
CHCl3+1-propanol	303,15	13,24	1,9	4,66	1,98	1	0,3	
CHCl3+1-butanol	303,15	9,72	1,45	3,94	1,73	0,66	0,3	
CHCl3+metanol	298,15	48,17	21,7	3,12	1,71	1,35	0,38	
acetona+etanol	298,15	6,56	4,77	10,05	0,76	0,36	0,2	
acetona+metanol	298,15	16,13	14,31	3,47	1,78	0,37	0,27	
acetona+hexano	298,15	3,22	3,45	6,35	0,78	0,61	0,21	
acetona+ciclohexano	298,15	7,83	1,71	7,82	2,9	0,6	0,33	
hexano+etanol	298,15	12,75	10,08	1,17	1,16	0,83	0,33	
hexano+CHCl3	298,15	7,75	1,74	0,72	0,76	0,37	0,33	
hexano+ciclohexano	298,15	2,11	6,64	11,74	0,77	0,24	0,23	
etanol+ciclohexano	298,15	3,24	7,01	16,07	2,01	0,85	0,33	
metanol+etanol	298,15	3,15	3,28	10,46	0,46	0,25	0,17	
metanol+2-propanol	298,15	1,48	8,9	17,74	1,44	0,5	0,28	
etanol+2-propanol	298,15	1,81	1,42	4,72	0,28	0,3	0,26	
ciclohexano+2-propanol	298,15	12,87	1,1	27,49	2,94	0,94	0,38	
acetona+2-propanol	298,15	11,35	8,16	39,9	3,72	0,86	0,21	
metilciclohexano+etanol	298,15	1,36	5,86	13,55	1,56	0,29	0,28	
metilciclohexano+1-propanol	298,15	3,72	7,08	10,55	3,69	1,87	1,05	
metilciclohexano+1-butanol	298,15	19,26	21,53	7,83	1,25	1,62	0,73	
metilciclohexano+2-propanol	298,15	18,63	4,18	23,51	1,72	0,5	0,43	
metilciclohexano+3-metil-1-butanol	298,15	12,36	17,39	3,67	2,13	0,38	0,19	
metilciclohexano+2-metil-1-propanol	298,15	8,78	0,68	16,16	1,31	0,52	0,37	
etilbenzeno+etanol	298,15	0,9	2,93	13,33	2,45	0,59	0,45	
etilbenzeno+1-propanol	298,15	2,6	1,45	15,69	4,16	0,98	0,89	
etilbenzeno+1-butanol	298,15	1,8	2,21	16,06	2,51	1,36	0,64	

ciclohexano+acetona	298,15	1,03	1,38	5,86	0,78	0,47	0,24
ciclohexano+butanona	298,15	2,44	0,37	7,54	1,17	0,43	0,25
ciclohexano+2-pentanona	298,15	3,33	0,62	8,6	1,01	0,32	0,25
ciclopentano+acetona	298,15	0,97	3,28	7,91	0,63	0,48	0,38
ciclopentano+butanona	298,15	0,83	4,03	7,81	0,72	0,32	0,27
ciclopentano+2-pentanona	298,15	1,37	3,79	7,7	0,5	0,44	0,28

Tabela 1: Desvio percentual médio para diversas misturas binárias–[5]

Os valores médios calculados para modelos preditivos (que é o nosso caso) pela tabela acima são:

UNIFAC-VISCO: 7,77%

ASGO-VISCO: 5,63%

Grunberg-Nissan: 10,81%

Os modelos preditivos UNIFAC-VISCO e ASGO-VISCO são melhores em geral que o modelo de Grunberg-Nissan. Todos com a utilização de constantes avaliadas a partir de parâmetros de contribuição de grupo.

De acordo com Poling, Prausnitz e O'Connell [2], tem-se que:

1. Tais modelos são interessantes quando a mistura de compostos tem tamanhos moleculares bastantes distintos entre si e tem parâmetros de contribuição de grupo previstos para o método aplicado.
2. Os erros podem chegar a 10% para misturas polares, no entanto, observam-se valores pontuais da ordem de 50% (clorofórmio + metanol para UNIFAC-VISCO) e 20% (metilciclohexano+1-butano para ASGO-VISCO) na tabela 1.
3. Tais modelos não podem ser aplicados a soluções aquosas.

Vale ressaltar que o modelo correlativo de Tesla-Rice resulta em desvios relativamente baixos, considerando-se que é necessário apenas um parâmetro experimental quando as equações de Mc-Allister de terceira e quarta ordem (Mc-

Allister ordem 3 e ordem 4, respectivamente) em relação à composição, podem ter dois e três parâmetros necessários, respectivamente, para serem ajustados.

Para o método de previsão desejado, tendo em vista o exposto acima, serão objetivados:

Valores menores de desvio médio PD_{max} 11% (ordem de grandeza da média do método de Grunberg-Nissan) e previsão para soluções aquosas igualmente com PD_{max} menor que 11%

Além dos objetivos acima, deseja-se formular uma regra de mistura ou modelo com parâmetros obtidos a partir de propriedades dos componentes puros, de forma a superar a dificuldade de determinar parâmetros de contribuição de grupo, cuja não existência para aplicação resulta em uma limitação para os métodos UNIFAC-VISCO, ASGO-VISCO e Grunberg-Nissan.

4. MATERIAL E MÉTODOS

4.1. Base fundamental

Considera-se uma mistura líquida binária de compostos “i” e “j” genéricos, a forma mais simples de se estimar uma propriedade da mistura é análoga à equação (11):

$$X_m = x_i \cdot X_i + x_j \cdot X_j. \quad (40)$$

Na qual: X_m é a propriedade da mistura ,

x_i, x_j : referem-se às frações molares de “i” e “j” na mistura e

X_i, X_j : são as propriedades de “i” e “j” puros

O formalismo da equação (40), apesar de estar ligado à ausência de interação entre os compostos, mostra que para a composição x_j se aproximando de 0 ou 1, X_m tende a propriedades dos componentes puros, que é algo comum ao comportamento das misturas reais. Isto é um incentivo para a modificação da equação (40) para aplicações em casos reais.

Supõe-se que a mistura “i + j” seja formada pela adição de uma quantidade de moles de “j” dn_j com n_i moles de “i” constante, assim a equação (40) poderia ser reescrita como:

$$X_m = \frac{n_i}{n_i + dn_j} \cdot X_i + \frac{dn_j}{n_i + dn_j} \cdot X_j \quad (41)$$

Apesar da discussão genérica, admite-se que a propriedade X analisada refere-se à viscosidade dinâmica, o que não introduz nenhuma especificidade.

Uma vez que as frações molares definem uma ponderação para uma situação fictícia (ideal), adotam-se unidades idealizadas chamadas de componentes básicos de ponderação ou c.b.p., para os quais não há representação estrutural, no entanto pode-se atribuir aos c.b.p. classificação e propriedades, de forma a se alterar a base de ponderação, o que resulta em uma equação análoga à equação (41) para se calcular a propriedade real da mistura.

A classificação e dotação de propriedades dos c.b.p. são expostas a seguir, considerando-se a situação de diluição de uma quantidade n_i constante de composto “i” usando como diluente o composto “j” e a equação (41) como base para uma analogia, conforme conceitos postulados. Observa-se que a análise de uma situação de diluição de uma quantidade de “i” constante é usada apenas para facilitar o equacionamento, a propriedade da mistura resultante será sempre a mesma independentemente de como a solução será formada:

a) A propriedade X_i , além de ser a viscosidade de “i” puro, é a propriedade da mistura anteriormente à adição de “j”, designada agora como X.

b) A propriedade X_j é a propriedade limite para qual tende X_m à diluição infinita, que passará a ser referida como X_l .

c) Classificam-se os tipos de c.b.p. em dois grupos:

- c.b.p. que contribuem com o valor X para a viscosidade X_m , sendo que o número deste tipo de c.b.p. é nc_a .

- c.b.p. que contribuem com o valor X_l para a viscosidade X_m , sendo que o número deste tipo de c.b.p. é nc_l .

Usando as definições acima, é possível proceder-se as modificações na equação (41) através das seguintes analogias:

- n_i corresponde a nc_a .

- dn_j corresponde a dnc_l .

- $n_i + dn_j$ corresponde a nc_t .

Considerando-se nc_t como número total de c.b.p., obtém-se:

$$nc_t = nc_a + dnc_l \quad (42)$$

- X_i corresponde a X

- X_j corresponde a X_l

- X_m corresponde a $X + dX$

onde “ $X+dX$ ” estabelece-se como a propriedade atual da mistura, ou seja, a propriedade anterior à adição de dn_j acrescida da variação dX devido à adição dn_j .

A equação (41), modificada pelas substituições acima, resulta em:

$$X + dX = \frac{nc_a}{nc_t} \cdot X + \frac{dnc_l}{nc_t} \cdot X_l \quad (43)$$

As equações (42) e (43) são básicas para esta abordagem. Uma combinação conveniente destas equações é obtida como:

$$\frac{dX}{X_l - X} = \frac{dnc_l}{nc_t} \quad (44)$$

A integração da equação (44) para se obter a propriedade da mistura X , requer expressar nc_l e nc_t em função de variáveis mensuráveis do sistema (solução “i+j”). Para isso, propriedades dos grupos de c.b.p. são atribuídas para a referida integração.

4.2. Avaliação de nc_t e nc_l e obtenção do modelo

4.2.1. Avaliação de nc_t

O número médio de moles de “i” por unidade de c.b.p. $\tilde{n}_i$ é dado por:

$$\tilde{n}_i = \frac{n_i}{nc_t} \quad (45)$$

Para $dn_j \rightarrow \infty$, admite-se a hipótese de que $\tilde{n}_i$ será sempre um valor finito, de forma que o valor do número de c.b.p. total (nc_t) será finito nessa condição com n_i constante, sendo chamado de número limite de c.b.p. totais $nc_{t,l}$ que determina um limite superior para nc_t

Deseja-se, agora, avaliar uma relação nc_t em função da concentração. Como forma de concentração, considera-se a solução formada por diluição da quantidade de “i” constante por “j”, em que $dn_j/n_i = d(n_j/n_i)$, portanto assume-se a relação n_j/n_i como forma de concentração designada por:

$$c_j = \frac{n_j}{n_i} \quad (46)$$

A derivada de nc_t em função de c_j próxima de $nc_{t,l}$ para Δc_j suficientemente pequeno, deve levar a seguinte aproximação:

$$\frac{dnc_t}{dc_j} \approx \frac{nc_{t,l} - nc_t}{\Delta c_j} \quad (47)$$

Representa-se aqui a discretização da derivada acima nas proximidades de $nc_{t,l}$.

Assumindo que é possível se obter uma função $\Delta c_j = f(c_j)$ que, na equação (47), forneça a derivada $\frac{dnc_t}{dc_j}$ exata para toda a faixa de valores de c_j , pode-se estabelecer que:

$$\frac{dnc_t}{dc_j} = \frac{nc_{t,l} - nc_t}{\Delta c_j} = \frac{nc_{t,l} - nc_t}{f(c_j)} \quad (48)$$

Observando que para respeitar-se o limite $nc_{t,l}$, a função $f(c_j)$ na equação (48) deve ser tal que:

$$\int_{nc_{t,0}}^{nc_{t,l}} \frac{dnc_t}{nc_{t,l} - nc_t} = -\ln\left(\frac{nc_{t,l} - nc_{t,l}}{nc_{t,l} - nc_{t,0}}\right) = \int_0^{\infty} \frac{dc_j}{f(c_j)} \rightarrow \infty \quad (49)$$

Dependendo da escolha da função $f(c_j)$ que satisfaça a equação (49), a integração da equação (44) pode ser bastante difícil para sua obtenção explícita, assim escolhe-se $f(c_j) = \text{constante (positiva) arbitrária}$, por simplicidade.

Nomeando-se $k'' = 1/f(c_j)$ tem-se a equação (49) satisfeita para uma condição de incrementos k'' constantes:

$$\int_0^{\infty} \frac{dc_j}{f(c_j)} = k'' \cdot \int_0^{\infty} dc_j \rightarrow \infty$$

A equação (48), usando-se k'' , fica estabelecida como:

$$\frac{dnc_t}{dc_j} = k'' \cdot (nc_{t,l} - nc_t) \quad (50)$$

É interessante notar que a equação (50) tem uma forma análoga à outras aplicações nas ciências básicas de engenharia química (Ex.: equações de fluxo de massa e calor a partir de diferenças de concentração e temperatura, respectivamente [1]).

A partir da integração da equação (52), considerando-se a diluição do composto “i” pelo composto “j”, apresenta-se:

$$\int_{nc_{t,0}}^{nc_t} \frac{dnc_t}{(nc_{t,l} - nc_t)} = \int_0^{c_j} k'' \cdot dc_j$$

Tendo em vista a definição da equação (48), obtém-se:

$$nc_t = nc_{t,l} \cdot \left[1 - \left(1 - \frac{nc_{t,0}}{nc_{t,l}} \right) \cdot e^{-k'' \cdot \frac{n_j}{n_i}} \right] \quad (51)$$

Uma vez que $nc_{t,0}$ e $nc_{t,l}$ são constantes, define-se uma constante “z” como:

$$z = \left(1 - \frac{nc_{t,0}}{nc_{t,l}} \right) \quad (52)$$

na qual, para $n_j = 0$, $nc_t = nc_{t,0} \neq 0$, considerado não nulo, a priori. Aplicados à equação (51), tem-se:

$$nc_t = nc_{t,l} \cdot (1 - z \cdot e^{-k'' \cdot \frac{n_j}{n_i}}) \quad (53)$$

4.2.2. Avaliação de nc_l

Assume-se que os c.b.p. que contribuem para a propriedade limite X_l só existem quando o composto “j” esta presente na mistura:

$$-nc_l=0 \text{ para } dn_j=0$$

À medida que a diluição em “j” avança (dn_j), o valor de nc_l cresce, limitado a $nc_{t,l}$. Adotando-se a mesma argumentação feita para nc_t no item 4.2.1 anterior, pode-se escrever:

$$\frac{dnc_l}{dc_j} = k \cdot (nc_{t,l} - nc_l) \quad (54)$$

que integrada fornece, a partir de $nc_l=0$ até nc_l qualquer :

$$nc_l = nc_{t,l} \cdot (1 - e^{-k \cdot \frac{n_j}{n_i}}) \quad (55)$$

4.2.3. A integração da equação (44)

Utilizando-se as equações (53), (54) e (55) na equação (44), com n_i constante e dn_j sendo um elemento diferencial, tem-se a seguinte integração:

$$\int_{X_0}^X \frac{dX}{(X_l - X)} = \int_0^{\frac{n_j}{n_i}} \frac{k \cdot e^{-k \cdot \frac{n_j}{n_i}}}{(1 - z \cdot e^{-k'' \cdot \frac{n_j}{n_i}})} d \frac{n_j}{n_i}$$

na qual X_0 é a propriedade de “i” puro e X_l a propriedade de “j” puro. A integração é feita por partes até o seguinte resultado:

$$\ln \left(\frac{X_l - X}{X_l - X_0} \right) = - \left[1 - e^{-k \cdot \frac{n_j}{n_i}} + \frac{k}{k''} \cdot e^{-k \cdot \frac{n_j}{n_i}} \cdot \ln \left(\frac{1 - z \cdot e^{-k'' \cdot \frac{n_j}{n_i}}}{1 - z} \right) + \int_0^{\frac{n_j}{n_i}} \frac{k^2}{k''} \cdot e^{-k \cdot \frac{n_j}{n_i}} \cdot \ln \left(\frac{1 - z \cdot e^{-k'' \cdot \frac{n_j}{n_i}}}{1 - z} \right) d \frac{n_j}{n_i} \right]$$

Com o objetivo de se obter uma integral explicita, atribui-se uma expressão semi-empírica (em **negrito** abaixo) para a integral na expressão anterior em **negrito**, obtendo-se:

$$\ln \left(\frac{X_l - X}{X_l - X_0} \right) = - \left\{ 1 - e^{-k \cdot \frac{n_j}{n_i}} + \frac{k}{k''} \cdot e^{-k \cdot \frac{n_j}{n_i}} \cdot \ln \left(\frac{1 - z \cdot e^{-k'' \cdot \frac{n_j}{n_i}}}{1 - z} \right) + \frac{k}{k''} \cdot \left(e^{-k \cdot \frac{n_j}{n_i}} - 1 \right) \cdot \ln[(1 - x_j)^{x_j} \cdot (1 - z)] \right\} \quad (56)$$

na qual, x_j é a fração molar do composto “j” na mistura.

4.2.4. Variável horizonte de propriedade H

De acordo com Bloomfield e Dewan [3], ocorrem com frequência misturas binárias com curvas de viscosidade de mistura μ_m versus composição x_j não monotônicas, ou seja, $\frac{\partial \mu_m}{\partial x_j} < 0$ e $\frac{\partial \mu_m}{\partial x_j} \geq 0$ na mesma curva. No intuito de modificar a

equação (56) de forma a levar em consideração este aspecto, objetiva-se definir as variáveis chamadas horizontes da propriedade de “j” e “i”: H_j e H_i .

Na equação (56), ao se comparar a curva de viscosidade gerada pela diluição de “i” por “j” como um caminho ou rota, nota-se que os seus extremos seriam sempre de X_0 para X_l , ou seja, seus horizontes de propriedade seriam $H_j=X_l$ e $H_i=X_0$ independentes de x_j ou x_i , portanto horizontes constantes. Considera-se, então que H_j e H_i podem depender da composição e desenvolvendo para o composto “j”, sendo o raciocínio análogo ao composto “i”, H_j seria definido de forma similar à equação (50) por:

$$\frac{dH_j}{dx_j} = \frac{X_l - H_j}{1 - x_j} \quad (57)$$

Tal equação, quando integrada para a condição de contorno: $x_j = 0 \Rightarrow H_j = 0$, resulta em:

$$H_j = X_l \cdot x_j \quad (58)$$

Será visto no estudo paramétrico que k está relacionado à diferença de tamanho entre as moléculas dos dois compostos na mistura de forma que quando os dois tipos de moléculas tem tamanhos muito diferentes, k é mais elevado, reduzindo-se à medida que os tamanhos se tornam similares. Durante a diluição, admite-se que quando há uma grande diferença de tamanho molecular, para concentrações x_j baixas, o valor de H_j se distancia de X_l . Modifica-se a equação (58) para aplicar este conceito, sem alterar suas propriedades ($x_j=0$, $H_j=0$ e $x_j=1$, $H_j=X_l$), sendo proposto:

$$H_j = X_l \cdot x_j^k \quad (59)$$

A equação (59) pode ser aplicada diretamente na integração que resulta na equação (56), colocando-se H_j no lugar de X_l e H_i no lugar de X_0 , fazendo-se $X=\mu_m$. Assim, a partir da realização de uma integral iterada, obtém-se:

$$\int_{H_i}^{\mu_m} \frac{d\mu_m}{H_j - \mu_m} = \ln \left(\frac{H_j - \mu_m}{H_j - H_i} \right) = \ln \left(\frac{\mu_j x_j^k - \mu_m}{\mu_j x_j^k - \mu_i x_i^k} \right) = - \left\{ 1 - e^{-k \frac{n_j}{n_i}} + \right.$$

$$\left. \frac{k}{k''} \cdot e^{-k \frac{n_j}{n_i}} \cdot \ln \left(\frac{1 - z \cdot e^{-k'' \frac{n_j}{n_i}}}{1 - z} \right) + \frac{k}{k''} \cdot \left(e^{-k \frac{n_j}{n_i}} - 1 \right) \cdot \ln[(1 - x_j)^{x_j} \cdot (1 - z)] \right\}$$

(60)

A equação (60) é a proposta básica deste trabalho.

No caso de mistura binária, pode-se escrever $\frac{n_j}{n_i}$ como função das frações molares de “i” e “j” (x_i, x_j):

$$\frac{n_j}{n_i} = \frac{x_j}{1 - x_j} = \frac{1 - x_i}{x_i}$$

A equação (60) será útil se as constantes k, k'' e $1 - z$ forem conhecidas. Uma forma de avaliação será vista a seguir.

4.3. Base para avaliação dos parâmetros k, k'' e $1 - z$

4.3.1. Considerações sobre a constante k

A equação (55) pode ser escrita da seguinte forma:

$$\frac{-\ln \left(1 - \frac{nc_l}{nc_{t,l}} \right)}{x_j} = \frac{k}{1 - x_j} \quad (61)$$

Na região onde x_j é próximo de 0, $nc_l \rightarrow 0$, assume-se a hipótese que

$$\frac{-\ln \left(1 - \frac{nc_l}{nc_{t,l}} \right)}{x_j} \rightarrow 1, \text{ obtendo-se na equação (61) que:}$$

$$\frac{k}{1-x_j} \rightarrow 1$$

Alternativamente vem:

$$k \rightarrow 1 - x_j = x_i \quad (62)$$

Adota-se a hipótese que a constante k é medida por uma fração molar de “i” específica:

$$k = x_{i,e} \quad (63)$$

A equação (63) não permite calcular k, mas permite estabelecer que:

Regra (1): A ordem de grandeza de k é fracionária e pode ser medida por uma fração molar de “i” específica.

4.3.2. Estimativa de k'' a partir de k

A equação (53) pode ser reescrita como:

$$\ln \left(\frac{1 - \frac{nc_t}{nc_{t,l}}}{z} \right) = -k'' \cdot \frac{x_j}{1 - x_j}$$

A partir da utilização da equação acima, para $x_j = 1 - x_{i,e}$, com a equação (63) e explicitando k'', obtém-se:

$$k'' = -\left(\frac{k}{1-k}\right) \cdot \ln\left(\frac{k}{z}\right) \quad (64)$$

Para um valor de constante (1-z) muito baixa ou $z \sim 1$, a equação (64) é simplificada, como:

$$k'' \cong -\frac{k}{1-k} \cdot \ln(k) \quad (65)$$

Uma vez conhecido k, o valor de k'' pode ser estimado pelas equações (64) ou (65).

4.3.3. Considerações sobre a constante 1-z

Para a condição $x_i = x_{i,e}$, desenvolvendo o termo logarítmico da equação (61) em série de Taylor, adotando apenas o primeiro termo da série e dividindo pela equação (52), escrita para 1-z, resulta em:

$$\frac{k}{1-z} = \frac{nc_l}{nc_{t,0}} \cdot \frac{x_{i,e}}{1-x_{i,e}} \quad (66)$$

Utilizando-se da equação (63) na equação (66):

$$1 - z = \frac{nc_{t,0}}{nc_{l,e}} \cdot (1 - x_{i,e}) = \frac{nc_{t,0}}{nc_{l,e}} \cdot (1 - k) \quad (67)$$

Nesse cenário, $nc_{l,e}$ é número de c.b.p. que contribui com H_j na composição $x_{i,e}$.

A relação $\frac{nc_{t,0}}{nc_{l,e}}$ é desconhecida, no entanto, para $\frac{nc_{t,0}}{nc_{l,e}} \neq 1$, observa-se através da equação (67) que:

Regra (2): As constantes k e 1-z não têm relação de reciprocidade entre si, ou seja, se $k = r$, então 1-z é diferente de 1-r.

4.3.4. Efeito das constantes k e $1-z$ sobre a viscosidade μ_m da mistura pela equação (60)

O efeito do parâmetro k/k' pode ser observado nas situações “B” e “C” para misturas hipotéticas do composto “i” de viscosidade de 0,5 cP (puro) com o composto “j” com 1 cP (puro) e parâmetros fixos, em que há variação apenas em k .

Na figura (3), classifica-se a linha reta com marcador como não interativa, representando a equação (11), a região acima desta linha é denominada interação associativa, onde a mistura de componentes resulta em viscosidades mais elevadas do que em um sistema não interativo. A região abaixo da linha é denominada interação dissociativa devido às viscosidades menores que o referido sistema não interativo, sendo que nesta região se encontram os exemplos analisados.

(—) A: $k=0,5$, $k'=0,3$ e $1-z=0,4$, (—) Não interativo-equação (11), (—)

B: $k=0,5$, $k'=0,3$ e $1-z=0,2$, (—) C: $k=0,2$, $k'=0,3$ e $1-z=0,2$.

Figura 3: Viscosidade calculada pela equação (60) com conjuntos de parâmetros.

Através da comparação entre as situações “B” e “C”, o aumento de k eleva o módulo de $\left(\frac{\partial \mu m}{\partial x_j}\right)_{x_j=0}$, sendo o composto “j” na situação “B” com comportamento fluídico (dissociativo, menos viscoso) maior na região de $x_j \leq 0,5$ em relação à situação “C”, sendo que para esta, $k=1-z$ e o comportamento fluídico em relação à curva não interativa é mais uniforme.

O aumento do parâmetro $1-z$ na situação “A”, quando comparado à situação “B”, atenua ligeiramente o efeito de k com diminuição do módulo de $\left(\frac{\partial \mu m}{\partial x_j}\right)_{x_j=0}$, no entanto, torna o sistema mais fluídico em relação à curva não interativa para uma faixa maior de concentração.

As situações “A” e “B” apresentam interações mais dissociativas do que a situação “C” na faixa de $x_j < 0,5$ (maior diferença $\Delta\mu$ entre a viscosidade via equação (60) e equação (11)).

Essas comparações criam sensibilidade sobre o efeito paramétrico de k e $1-z$ nas observações de dados experimentais. O efeito de k'' não é verificado, pois uma vez conhecidos k e $1-z$, o valor de k'' é determinado pela equação (64) ou por sua simplificação, a equação (65).

4.4. Estimativa dos parâmetros k e $1-z$

4.4.1. Avaliação de $x_{j,e}$ e $x_{i,e}$

As equações (54), (63), e (67) mostram que k e $1-z$ podem ser determinados a partir de frações molares, no entanto não permitem um cálculo direto destas quantidades. Assim, o que se propõe é uma forma de calcular as frações molares $x_{j,e}$ (que não é $1-x_{i,e}$, pois as condições específicas “e” para cada composto “i” ou “j” são assumidas distintas) e $x_{i,e}$, que possam “medir” estas duas constantes. Para uma fração

molar do composto “j” diluente específica da mistura (o raciocínio é análogo para o composto i), tem-se:

$$x_{j,e} = \left(\frac{n_j}{n_j + n_i} \right)_e = \left(\frac{1}{1 + \frac{n_i}{n_j}} \right)_e \quad (68)$$

O cálculo de $x_{j,e}$ resultará em dois pares de frações molares ($x_{j,e}, 1-x_{j,e}$) e ($x_{i,e}, 1-x_{i,e}$), considerando-se “j” e “i”. Na equação (68), o índice “e” indica uma condição específica e a quantidade $\frac{n_i}{n_j}$ é uma quantidade de moléculas de “i” por molécula de “j”. Para se avaliar tal relação, concebe-se o processo de adição de uma única molécula do composto “j” a uma grande quantidade de composto líquido “i” puro. Ao se posicionar no meio do líquido, a molécula de “j” pode ter duas porções de moléculas de “i” associadas à sua dissolução:

a) Moléculas de “i” deslocadas pela ocupação de espaço físico pela molécula “j”, definindo-se um número de moléculas “i” deslocadas por unidade de molécula “j” (nd_{ij}).

b) Moléculas de “i” circundam a molécula diretamente, definindo um número de moléculas “i” circundantes por unidade de molécula “j” (nc_{ij}).

Considerando-se a molécula “j” e as moléculas i dos itens “a” e “b”, as composições $x_{j,e}$ e $x_{i,e}$ podem ser vistas como formas diferenciadas de composições “locais” [27]. Define-se, então, a condição específica, na qual se tem $\left(\frac{n_i}{n_j} \right)_e$ como:

$$\left(\frac{n_i}{n_j} \right)_e = nd_{ij} + nc_{ij} \quad (68)$$

A quantidade nd_{ij} é dada por:

$$nd_{ij} = \frac{V_{m,j}}{V_{m,i}} \quad (69)$$

Sendo que $V_{m,j}$ refere-se ao volume da molécula de “j” e $V_{m,i}$, ao volume da molécula de “i”.

A quantidade nc_{ij} é calculada utilizando-se da seguinte hipótese:

- nc_{ij} será o maior número de áreas de secção máxima da molécula de “i” (Ase_i) contidos na área superficial da molécula “j” (As_j), ou seja:

$$nc_{ij} = \frac{As_j}{Ase_i} \quad (70)$$

Para utilizar as equações (69) e (70), algumas considerações geométricas sobre as moléculas que participam da mistura precisam ser feitas e, para isso, pode-se verificar algumas alternativas.

Os valores dos volumes moleculares $V_{m,j}$, $V_{m,i}$ são calculáveis por alguns softwares prospectáveis na internet (nomeadamente o MOLINSPIRATION, VEGA ZZ, MOE, entre outros). No caso de As_j , existem grandezas como a área superficial de Van der Waals (baseada nos volumes atômicos calculados a partir dos respectivos raios de Van der Waals de cada átomo), área superficial acessível ao solvente, área superficial molecular polar, entre outras, que são convenientes para aplicações específicas. O valor de Ase_i é dependente da figura geométrica que se assimila à molécula como esfera, tetraedro, além de outras figuras.

Em função da especificidade de Ase_i e da intenção de simplificar o trabalho algébrico, se propõem formas de cálculo rudimentar de $V_{m,j}$, $V_{m,i}$, As_j e Ase_i , mas que são relativamente simples. Considerando-se um volume molecular como a soma dos volumes dos átomos assimilados às esferas que a compõe, tem-se:

$$V_{m,j} = \sum \frac{4.\pi}{3} (ra_j)^3 \quad (71)$$

Sendo que ra é o raio atômico para cada átomo “a” genérico constituinte da molécula do composto “j” e o símbolo Σ indica a somatória dos termos, no caso, volumes de

todos os átomos da molécula de "j" em questão e considerando que Σ será usado de forma análoga em outras equações com termos diferentes (áreas). É importante destacar que devido às ligações químicas existentes entre átomos de uma molécula, o volume molecular deverá ser menor que aquele obtido pela soma dos volumes atômicos, no entanto espera-se que esse "erro" deva ser compensado pelo fato de se trabalhar com razões de volumes e áreas.

Os valores de ra são obtidos de Sienko e Plane [6], sendo listados alguns valores mais usados neste trabalho:

Elemento químico	Raio atômico ra (em angstrons A)	Variável associada
C	0,77	rc
H	0,37	rh
O	0,74	ro
Cl	0,99	rcl
N	0,74	rc

Tabela 2: alguns valores de raio atômico em angstrons dados por [6].

A equação (71) escrita para os compostos "i" e "j" é aplicada na equação (69) resultando:

$$nd_{ij} = \frac{V_{m,j}}{V_{m,i}} = \frac{\Sigma ra_j^3}{\Sigma ra_i^3} \quad (72)$$

Para o cálculo de nc_{ij} , vamos considerar que As_j é calculável pela aditividade das áreas superficiais dos átomos que constituem a molécula de "j":

$$A_{sj} = \Sigma 4\pi. (ra_j)^2 \quad (73)$$

O valor de Ase_i é determinado pela aditividade das áreas da secção máxima das esferas assimiladas a cada átomo na molécula de "i":

$$Ase_i = \sum \pi. (ra_i)^2 \quad (74)$$

Na equação (74), considera-se que as parcelas de área superficial nas regiões de superposição ou *overlapping* entre átomos são desprezíveis.

Nas equações (73) e (74), as moléculas de “i” e “j” são vistas como esferas de raio igual à $\sqrt{\sum (ra)^2}$.

Estas hipóteses visam à simplificação de cálculo, considerando isso e utilizando as equações (73) e (74) na equação (70), temos:

$$nc_{ij} = \frac{4 \cdot \sum ra_j^2}{\sum ra_i^2} \quad (75)$$

Combinando as equações (72) e (75) na equação (68), resulta em:

$$x_{j,e} = \frac{1}{nd_{ij} + nc_{ij} + 1} = \frac{1}{\frac{\sum ra_j^3}{\sum ra_i^3} + \frac{4 \cdot \sum ra_j^2}{\sum ra_i^2} + 1} \quad (76)$$

Os valores de $x_{j,e}$ e $x_{i,e}$ dados pela equação (76) podem ser vistos como definições de composições locais na diluição infinita.

Um procedimento básico para o método de determinação de k e 1-z é estabelecer critérios para a escolha destas constantes dentro do conjunto dos dois pares ($x_{j,e}$, $1-x_{j,e}$) e ($x_{i,e}$, $1-x_{i,e}$) calculados pela equação (76) para os compostos “i” e “j” da mistura. De acordo com a equação (63) $k = x_{i,e}$ e respeitando-se a regra (2), que proíbe valores de k e 1-z recíprocos, é possível assumir que as seguintes constantes correspondem aos valores associados por:

Constante	Valor associado
k	$x_{i,e}$
1-z	$x_{j,e}^*$

Tabela 3: Determinação das constantes k e 1-z

(*) outra opção, pela regra (2) seria $1-z = 1-x_{j,e}$.

Determinadas as constantes k e $1-z$, calcula-se k'' pela equação (46) ou (47).

Ressalta-se também a questão do composto a ser escolhido como “j” (diluyente). Considerando-se que $1-z$ é definido na condição mínima de $x_j = 0$ pela equação (54), qualquer propriedade que possa medir $1-z$ deve ser avaliada nesta condição. Assume-se, analogamente na configuração de composição local que $x_{j,e}$ deve ser mínimo, e de acordo com a equação (76) isso ocorre quando a molécula de “j” for maior que a molécula de “i”, estabelecendo-se então que:

Regra (3): O composto “j” será aquele com $\sum r a_j^3$ maior (molécula maior) dentre o par de compostos da mistura. Empiricamente, se estabelece que para:

$$|\mu_i - \mu_j| > 1,9$$

o composto “j” será aquele, que quando puro, de maior viscosidade dentre o par de compostos da mistura .

A regra (3) não deveria ser obrigatória, pois se observa bons resultados (baixo PDMax) para casos em que “j” é a molécula menor, no entanto, tal regra é recomendada como “boa prática” pelo autor desta tese que considera que isto reduza a propagação de erros dos valores de viscosidade dos compostos puros e hipóteses do método, ora proposto. O valor de $|\mu_i - \mu_j|$ inserido na regra (3) deve estar relacionado à correção por interação molecular, vista a seguir.

4.4.2. Correção de nc_{ij}

A quantidade nc_{ij} é a relação de área superficial de “j” por área de secção de “i” que dá uma quantidade de “i” por unidade de “j”, portanto, tornando-se um valor dependente apenas dos tamanhos das moléculas de “i” e “j”. Entretanto, esse valor deveria ser corrigido devido às interações moleculares que poderiam atrair mais moléculas de “i” em torno de “j”. Procura-se então, uma forma de correção adequada.

4.4.2.1. Correção por interação molecular

O estudo de forças intermoleculares é extenso e as forças classificadas conforme Prausnitz J.M. *et al.* [18] são consideradas como:

- Forças eletrostáticas: entre cargas (íons)
- Forças de indução: entre dipolos permanentes e induzidos.
- Forças de dispersão: atração e repulsão entre moléculas apolares.
- Forças químicas específicas: relacionadas com associação e solvatação molecular, sendo o melhor exemplo, as pontes de hidrogênio.

Cada tipo de força tem uma teoria diferenciada [18], dificultando obter um tratamento mais unificado. Isso induz a uma abordagem simplificada.

Pretende-se corrigir nc_{ij} por um fator de correção fc tal que:

- $fc.nc_{ij}$ ou nc_{ij}/fc indicando o excesso de “i” ou “j” (dependendo se fc é maior ou menor que 1) .

A mistura de um par de moléculas de “i” e “j” pode ser vista hipoteticamente como:

Figura 4: Mistura de par de moléculas de substâncias “i” e “j”.

Faz-se então uma analogia entre o esquema da figura (4) a uma molécula biatômica da seguinte forma:

- Os dois átomos da molécula biatômica correspondem às moléculas “i” e “j”
- As eletronegatividades de cada átomo, que são potenciais para atração de elétrons, correspondem às propriedades genéricas I_j e I_i que seriam potenciais para estabelecer interações intermoleculares.

- A ligação na molécula biatômica corresponde à força intermolecular entre as moléculas “i” e “j”.

Assumindo que os módulos das propriedades I_j e I_i podem ser escritos como funções das propriedades físicas, dentre elas, a viscosidade, tem-se:

$$I_j = f(\mu_j) \text{ e } I_i = f(\mu_i) \quad (77)$$

A força da ligação da molécula biatômica é medida pela diferença de eletronegatividade, mas como os potenciais intermoleculares podem ocorrer na forma atrativa ou repulsiva [18], será considerada também a possibilidade aditiva. O módulo da resultante I_{ij} (força molecular), que é análogo à diferença de eletronegatividade será:

$$|I_{ij}| = |I_i \pm I_j| = |f(\mu_i) \pm f(\mu_j)| \quad (78)$$

na qual: μ_i é a viscosidade de “i” puro e μ_j é a viscosidade de “j” puro.

A equação (78) somente é válida para uma situação limite hipotética de mistura de duas moléculas, pois para um número maior de moléculas, haveria desvio em relação à analogia com átomos de uma molécula biatômica.

O valor de I_{ij} será considerado como boa aproximação para as interações moleculares existentes nas condições de composição local $x_{j,e}$ e $x_{i,e}$ definidas com poucas moléculas. Fica claro para fc que:

$$fc \propto |f(\mu_i) \pm f(\mu_j)| \quad (79)$$

Define-se fc , usando $f(\mu_i) = \mu_i$ e $f(\mu_j) = \mu_j$ e com as viscosidades em centipoise (cP) na equação (79) como:

$$fc \equiv |\mu_i \pm \mu_j|, \text{ numericamente} \quad (80)$$

Isso resulta em valores de fc que são empiricamente razoáveis. Lembrando que nc_{ij} , definido pela equação (70), é uma quantidade de moléculas “i” por unidade de molécula “j”, deve-se então saber qual composto da mistura está em excesso na configuração de composição local. Tome, como exemplo, um caso onde $fc > 1$ e que o excesso ocorra em “j”. Assume-se que nas configurações de composição local de composições $x_{i,e}$ e $x_{j,e}$, ocorrem os mesmos excessos em “j” e deve haver as duas formas de correção:

$$nc_{ji} = \frac{n_j \cdot fc}{n_i} \text{ (cálculo de } x_{i,e} \text{) ou } nc_{ij} = \frac{n_i}{n_j \cdot fc} \text{ (cálculo de } x_{j,e} \text{)}$$

com $\frac{n_j}{n_i} = nc_{ji}$ e $\frac{n_i}{n_j} = nc_{ij}$ dados pela equação (70) para os compostos “i” e “j”, respectivamente.

As possibilidades de se atribuir excesso dos componentes com uma dada mistura de dois componentes, considerando um componente em ambas as situações de composição local, será verificada empiricamente para cada tipificação de mistura conforme a figura (2).

É necessário estabelecer as condições para o uso do sinal na equação (80), – ou +. O uso de $|\mu_i - \mu_j|$ resulta em valores de $\Delta\mu$ (equação (10)) menores que aqueles para $|\mu_i + \mu_j|$, como é visto no exemplo abaixo:

Uso da equação (60) com parâmetros calculados para diferentes fatores f_c - mistura cloroformio/1-butanol-298,15K

(—) uso de $f_c = |\mu_i + \mu_j|$, (—) não interativo, (—) $f_c = |\mu_i - \mu_j|$

Figura 5: Comparação entre diferentes formas de calcular f_c .

De acordo com White, A. *et al.* [11], moléculas altamente assimétricas em solução produzem viscosidades altas quando comparadas com moléculas esféricas (simétricas) de mesmo peso molecular. O uso de $|\mu_i - \mu_j|$ no cálculo da mistura hipotética do exemplo acima representaria moléculas diferentes entre si de alguma forma (assimétricas), com viscosidade de mistura mais alta em relação à mesma mistura utilizando $|\mu_i + \mu_j|$, que representaria componentes com moléculas mais simétricas.

Empiricamente, o uso do cálculo de $f_c = |\mu_i - \mu_j|$ será feito, então, quando houvesse diferenciação das moléculas de “i” e “j” em relação, pelo menos, a uma das duas características:

- Geometria molecular.
- Átomos de elementos químicos nas moléculas em questão.

O uso de $f_c = |\mu_i + \mu_j|$ seria indicado para caso de geometria similar e mesmos átomos de elementos químicos presentes nas moléculas de “i” e “j” ou $|\mu_i - \mu_j| \leq 0,25$ (critério empírico), ou seja, viscosidades de “i” e “j” em (cP), bem próximas.

4.4.3. Aumento de PDmax para misturas com ponto de máximo intermediário

Ocorre na maioria dos casos de mistura com ponto de máximo intermediário que nd_{ij} é mais elevado que aqueles casos para ponto de mínimo intermediário, empiricamente. Nesses casos de nd_{ij} elevado, a hipótese feita para desprezar o erro de assumir um volume molecular como a soma do volume dos átomos de uma molécula no cálculo do próprio nd_{ij} (item 4.4.1-justificativa da equação (71)) se tornaria menos provável. Reescrevendo a equação (69) como:

$$nd_{ij} = \frac{V_{m,j} + erro_j}{V_{m,i} + erro_i} \quad (81)$$

e levando em consideração os $erro_j$ e $erro_i$ como erros nas avaliações de $V_{m,j}$ e $V_{m,i}$ pela soma de volumes atômicos assumidos constantes, é evidente pela equação (81), que nd_{ij} é pouco afetado pelos referidos erros se:

$$V_{m,j} \gg erro_j \text{ e } V_{m,i} \gg erro_i$$

A partir desta condição, se adotarmos outro composto “i” com $V_{m,i}$ menor (diminuição do tamanho molecular), aumentando nd_{ij} , fica evidente que a influência de ambos os erros (supostos constantes) é maior no valor de nd_{ij} dado pela equação (81).

Considerando que os reais volumes moleculares são menores que $V_{m,j}$ e $V_{m,i}$, então o $erro_i$ é negativo, favorecendo na equação (81), um aumento do nd_{ij} real em relação aquele dado pela equação (69).

Uma vez que $erro_i$ está no denominador na equação (81), tendo maior influencia sobre nd_{ij} . Esses aumentos devem ser importantes para misturas com ponto de máximo intermediário, justificando o aumento do desvio PDMax observado no tratamento aplicado.

4.4.4. Tratamento heurístico para misturas com pontos de máximo e mínimo intermediários.

Tendo em vista que o procedimento para mistura com ponto de máximo não é adequado para o caso do item 5.3.1 com ponto de máximo e mínimo, adota-se uma abordagem diferenciada.

Considerando uma curva genérica para o caso de viscosidade de mistura com pontos de máximo e mínimo intermediário e usando nomenclatura da equação (60), tem-se:

Figura 6: Curva genérica de viscosidade de mistura com pontos de máximo e mínimo.

As curvas “A” e “B” da figura 6 foram esboçadas considerando o composto “j” que é designado usando a regra (3).

Os casos de misturas com pontos de máximo e mínimo intermediários ocorrem quando as viscosidades dos compostos puros “i” e “j” são bastante próximas [7], ou seja, $\mu_j \approx \mu_i \approx \mu_c$. Madsen [7] cita outras duas misturas, além do tolueno/metanol, que incorrem neste caso:

- Formamida (CH_3NO)/isobutanol ($C_4H_{10}O$)(álcool isobutílico) com viscosidades 3,75 e 3,95 cP respectivamente [29-30].
- Formamida (CH_3NO)/3 metil 1-butanol ($C_5H_{12}O$)(álcool isoamilíco) com viscosidades 3,75 e 3,692 cP respectivamente [29] [31].

Definindo a diferença relativa percentual Δ como:

$$\Delta = \left| \frac{\mu_j - \mu_i}{\mu_j} \right| \cdot 100 (\%) \quad (82)$$

Podemos construir a seguinte tabela com valores Δ e nd_{ij} (via tabela (2)) para algumas misturas visando comparação:

	$\Delta(\%)$	nd_{ij}
Tolueno/metanol	0,34	3,38
Formamida/isobutanol	5,1	1,93
Formamida/3metil-1-butanol	1,57	2,32
Clorofórmio/metanol	3,63	3,21
Benzeno/metanol	10,24	2,86

Tabela 4: Alguns valores de Δ e relação volumétrica nd_{ij} para misturas com curva de viscosidade com pontos de máximo e mínimo.

Cabe observar que a mistura clorofórmio/metanol foi tratada como tendo curva de viscosidade com ponto de máximo intermediário, no entanto, por inspeção dos dados experimentais (figura (14)) existe a possibilidade de ocorrer ponto de mínimo também.

A tabela (3) mostra que a ocorrência de pontos de máximo e mínimo em uma curva de viscosidade se dá quando a diferença relativa percentual das viscosidades dos compostos puros for baixa, mas também quando a molécula de “i” for bem menor que a de “j” (mínimo observado para “i” da ordem da metade de “j”). Assume-se que para misturas contendo metanol, formamida ou moléculas orgânicas de tamanho similar que resultem em nd_{ij} da ordem superior a 2 e com valor de Δ baixo (ordem de 10% ou menos), deveriam apresentar ponto de mínimo e máxima em suas curvas de viscosidade versus composição.

A viscosidade μ_c na intersecção das curvas “A” e “B” é dada pela equação (11):

$$\mu_c = x_{jc} \cdot \mu_j + (1 - x_{jc}) \cdot \mu_i \quad (83)$$

Para aplicar a equação (83) deve-se conhecer o valor de x_{jc} . Verifica-se para os casos do tolueno/metanol e clorofórmio/metanol aproximadamente que:

$$x_{jc} = 1 - \frac{M_i}{M_j} \quad (84)$$

Na qual, M_i e M_j são as massas moleculares de “i” e “j”. Generaliza-se a equação (84) como aplicável a outros casos que tenha curva análoga à figura (21).

Com o valor de x_{jc} conhecido as curvas “A” e “B” são determinadas pela equação (60) da seguinte forma:

$$\begin{aligned} \text{Curva "A":} \quad \ln \left(\frac{\frac{1}{\mu_c} \cdot \left(\frac{x_j}{x_{jc}}\right)^k - \frac{1}{\mu_m}}{\frac{1}{\mu_c} \cdot \left(\frac{x_j}{x_{jc}}\right)^k - \frac{1}{\mu_i} \cdot \left(1 - \frac{x_j}{x_{jc}}\right)^k} \right) = & - \left\{ 1 - e^{-k \cdot \left(\frac{\frac{x_j}{x_{jc}}}{1 - \frac{x_j}{x_{jc}}}\right)} + \right. \\ & \frac{k}{k''} \cdot e^{-k \cdot \left(\frac{\frac{x_j}{x_{jc}}}{1 - \frac{x_j}{x_{jc}}}\right)} \cdot \ln \left[\frac{1 - z \cdot e^{-k'' \cdot \left(\frac{\frac{x_j}{x_{jc}}}{1 - \frac{x_j}{x_{jc}}}\right)}}{1 - z} \right] + \frac{k}{k''} \cdot e^{-k \cdot \left(\frac{\frac{x_j}{x_{jc}}}{1 - \frac{x_j}{x_{jc}}}\right)} - \\ & \left. 1 \right] \cdot \ln \left[\left(1 - \frac{x_j}{x_{jc}}\right)^{\frac{x_j}{x_{jc}}} \cdot (1 - z) \right] \Bigg\} \quad (85) \end{aligned}$$

utilizada na faixa de $0 \leq x_j \leq x_{jc}$.

Curva “B”:

$$\ln \left(\frac{\mu_j \cdot \left(\frac{x_j - x_{jc}}{1 - x_{jc}} \right)^k - \mu_m}{\mu_j \cdot \left(\frac{x_j - x_{jc}}{1 - x_{jc}} \right)^k - \mu_c \cdot \left(1 - \frac{x_j - x_{jc}}{1 - x_{jc}} \right)^k} \right) = - \left\{ 1 - e^{-k \cdot \left(\frac{\frac{x_j - x_{jc}}{1 - x_{jc}}}{\frac{x_j - x_{jc}}{1 - x_{jc}}} \right)} + \right.$$

$$\frac{k}{k''} \cdot e^{-k \cdot \left(\frac{\frac{x_j - x_{jc}}{1 - x_{jc}}}{\frac{x_j - x_{jc}}{1 - x_{jc}}} \right)} \cdot \ln \left[\frac{1 - z \cdot e^{-k'' \cdot \left(\frac{\frac{x_j - x_{jc}}{1 - x_{jc}}}{\frac{x_j - x_{jc}}{1 - x_{jc}}} \right)}}{1 - z} \right] +$$

$$\left. \frac{k}{k''} \cdot \left[e^{-k \cdot \left(\frac{\frac{x_j - x_{jc}}{1 - x_{jc}}}{\frac{x_j - x_{jc}}{1 - x_{jc}}} \right)} - 1 \right] \cdot \ln \left[\left(1 - \frac{x_j - x_{jc}}{1 - x_{jc}} \right)^{\left(\frac{x_j - x_{jc}}{1 - x_{jc}} \right)} \cdot (1 - z) \right] \right\}$$

(86)

utilizada na faixa de $x_{jc} \leq x_j \leq 1$.

A equação (85) é resultante da integração da equação (60) na faixa de valores entre os limites $(x_j = 0, \frac{1}{\mu_i})$ e $(x_j = x_{jc}, \frac{1}{\mu_{jc}})$ usando uma composição “normalizada” $\frac{x_j}{x_{jc}}$. Já a equação (86) também é resultante da integração da equação (60) na faixa de valores entre os limites $(x_j = x_{jc}, \mu_{jc})$ e $(x_j = 1, \mu_j)$, usando uma composição “normalizada” $\frac{x_j - x_{jc}}{1 - x_{jc}}$. As composições normalizadas levam a $k \neq x_{ie}$ e baseando-se nesse fato, os valores de k que podem ser diferentes, para as equações (85) e (86) são obtidos nas seguintes etapas:

- Cálculos de x_{ie} e x_{je} de acordo com a metodologia para misturas com ponto de máximo intermediário que serão os mesmos para as curvas “A” e “B”.

- Cálculos dos valores dos fatores de correção fa e fb multiplicativos de x_{ie} para obtenção dos valores de k para as equações (85) e (86).

A equação (85) fica, aproximadamente, invariante para uma mudança da composição de x_j para $\frac{x_j}{x_{jc}}$ se o valor de k for alterado de x_{ie} para $x_{ie} \cdot x_{jc}$. A partir desta comparação, fa e fb são funções de x_{jc} e que:

$$x_{jc} = 0 \rightarrow fa = 0, fb = 1$$

$$x_{jc} = 1 \rightarrow fa = 1, fb = 0$$

Assumindo expressões empíricas ajustadas para fa e fb a partir dos casos estudados (item 5.3), resulta nas seguintes equações:

$$fa = \left(\frac{\frac{x_{jc}}{1-x_{jc}}}{(2+\frac{x_{jc}}{1-x_{jc}})} \right)^{-28,23} \cdot (x_{jc})^{50} . \quad (87)$$

$$fb = \left(\frac{\frac{1-x_{jc}}{x_{jc}}}{(100+\frac{1-x_{jc}}{x_{jc}})} \right)^{1,28} \cdot (1 - x_{jc})^{-4,79} \quad (88)$$

Essas resultam em fa e fb limitados entre 0 e 1, calculando-se k através de:

$$k = fa \cdot x_{ie} \text{ para a equação (85) (curva "A")} \quad (89)$$

$$k = fb \cdot x_{ie} \text{ para a equação (86) (curva "B")} \quad (90)$$

O valor de $1-z$ será x_{je} para ambas as curvas.

Observa-se que como as curvas (A) e (B) são calculadas de forma distinta, a condição de igualdade de derivadas da viscosidade de mistura em relação à composição no ponto x_{jc} usando as equações (85) e (86) pode não ser observada:

$$\left(\frac{\partial \mu m}{\partial x_j} \right)_{x_j=x_{jc}, \text{equação}(85)} \neq \left(\frac{\partial \mu m}{\partial x_j} \right)_{x_j=x_{jc}, \text{equação}(86)} \text{ em geral} .$$

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados são divididos conforme a classificação de misturas na figura (2) da introdução. Os cálculos são realizados em planilha Excel.

5.1. Misturas com ponto de mínimo intermediário

Todas as misturas da tabela (1) com exceção da mistura clorofórmio/metanol e a maioria encontrada na literatura têm ponto de mínimo intermediário, sendo que graficamente tal comportamento foi verificado para as misturas da tabela (1) na faixa de $1 \leq nd_{i,j} < 2,9$.

Para tratar o uso de $m=fc$ ou $m=1/fc$ para o cálculo de $x_{i,e}$ e $x_{j,e}$, convencionou-se para $nc_{ij} > 1$:

$$x_{j,e} = \frac{1}{nd_{ij}.m + nc_{ij} + 1} \quad (91)$$

$$x_{i,e} = \frac{1}{(nd_{ji}/m) + nc_{ji} + 1} \quad (92)$$

E vice-versa para $nc_{ij} < 1$.

Realizando-se os cálculos para uma dada mistura, teremos dois conjuntos de parâmetros (k , k'' e $1-z$), um para $m=fc$ e outro para $m=1/fc$, cujos, os resultados da equação (60) podem ser representados genericamente por:

Encontraremos sempre a situação descrita na figura acima, uma curva (B) mais próxima da reta (A), chamada não interativa e uma curva (C) mais afastada da reta (A).

Estas comparações podem ser feitas rapidamente em planilha de cálculo via gráfico plotado.

Considerando a escolha de $m=fc$ ou $m=1/fc$ baseado no critério empírico de menor PDMax, estabelece-se, empiricamente, a seguinte regra:

Regra (4) (em negrito): Adota-se o valor de m de forma a obter uma curva que representa a equação (60) mais afastada da reta (A) (similar à curva(C)). Com as seguintes exceções:

- misturas com $|\mu_i - \mu_j| \leq 0,25$ e $nc_{ij} \cong 1$ (mesmo tamanho) ou estrutura similar.
- misturas de componentes com posição de radical de mesma função química similar (ex.: radical –OH em extremidade de cadeia: etanol/1-propanol).
- presença de radical Metil (-CH₃) em moléculas cíclicas na mistura com moléculas não cíclicas com função química em extremidade de cadeia.
- presença de radical etil (-C₂H₅) em moléculas cíclicas na mistura com etanol.
- Em geral, compostos acentuadamente dissimilares em estrutura e tamanho (nc_{ij} elevado). Ex.: água com compostos cíclicos orgânicos de peso molecular elevado (C_n com $n > 4$).

Para as quais se adota “m” que resulta em uma curva representativa da equação (60) mais próxima da reta (A) (similar à curva (B)).

Aqui cabe uma observação:

A regra (4) mostra que para mistura de moléculas com algumas diferenças o fator “m” deve ser escolhido de forma a obter um maior distanciamento da equação (60) (curva C) da reta (A),no entanto, para mistura de moléculas semelhantes em pelo menos dois aspectos ou totalmente diferentes em todos os aspectos a seguir:

-tamanho, geometria, ramificação, viscosidade do composto puro e funcionalidade química,

deve-se selecionar “m” de forma a obter uma maior aproximação da equação(60)(curva B) da reta (A).

O procedimento de cálculo de parâmetros pode ser visto a seguir:

Figura 7: Fluxograma de cálculo de parâmetros para mistura com ponto de mínimo intermediário.

5.1.1. Mistura clorofórmio/1-propanol

Escolhendo o clorofórmio ($CHCl_3$), via regra (3) como diluente "j" e 1-propanol (C_3H_7OH) como "i" a tabela (2) fornece os raios atômicos necessários:

$$\frac{\sum ra_j^3}{\sum ra_i^3} = ((0,77)^3 + (0,37)^3 + 3 \cdot (0,99)^3) / (3 \cdot (0,77)^3 + 8 \cdot (0,37)^3 + (0,74)^3) = 1,57 \text{ A}^3$$

$$= nc_{i,j}$$

$$\frac{\sum ra_j^2}{\sum ra_i^2} = ((0,77)^2 + (0,37)^2 + 3 \cdot (0,99)^2) / (3 \cdot (0,77)^2 + 8 \cdot (0,37)^2 + (0,74)^2) = 1,073$$

$$\frac{\sum ra_i^3}{\sum ra_j^3} = 1/1,57 = 0,638$$

$$\frac{\sum ra_i^2}{\sum ra_j^2} = 1/1,073 = 0,932$$

Podemos observar, a seguir, que o $CHCl_3$ e o C_3H_7OH diferem em estrutura como em tipo de átomos que compõe as moléculas:

Figura 8: Estruturas das moléculas de clorofórmio e 1-propanol respectivamente via software Avogrado.

Assim calcula-se fc como:

$$fc = |\mu_i - \mu_j| = |1,719 - 0,534| = 1,185 \text{ (valores em cP [12])}$$

A equação (60) é mais afastada da reta não interativa para $m=fc$ do que para $m=1/fc$ (regra 4), as equações (91) e (92) resultam:

$$k = xie = \frac{1}{\left(4 \times \frac{0,932}{1,185}\right) + 0,638 + 1} = 0,209$$

$$1 - z = xje = \frac{1}{(4 \times 1,073 \times 1,185) + 1,57 + 1} = 0,131$$

E com a equação (64) é possível calcular k'' :

$$k'' = -\frac{0,209}{1 - 0,209} \cdot \ln\left(\frac{0,209}{1 - 0,131}\right) = 0,377$$

Esses três valores de parâmetros permitem calcular as viscosidades de mistura através da equação (60) resultando no gráfico abaixo comparando com dados experimentais com PDmax =1,87%:

(•) experimental, (-) não interativo equação (11), (-) equação (60)

Figura 9: Gráfico da viscosidade de mistura clorofórmio/1-propanol.

5.1.2. Mistura acetona/etanol

Escolhendo a acetona (C_3H_6O) como diluente “j” e o etanol (C_2H_5OH) como “i”, a tabela (2) fornece os raios atômicos necessários:

$$\frac{\sum ra_j^3}{\sum ra_i^3} = (3 \cdot (0,77)^3 + 6 \cdot (0,37)^3 + (0,74)^3) / (2 \cdot (0,77)^3 + 6 \cdot (0,37)^3 + (0,74)^3) = 1,28 =$$

$$nd_{i,j}$$

$$\frac{\sum ra_j^2}{\sum ra_i^2} = (3 \cdot (0,77)^2 + 6 \cdot (0,37)^2 + (0,74)^2) / (2 \cdot (0,77)^2 + 6 \cdot (0,37)^2 + (0,74)^2) = 1,23$$

$$\frac{\sum ra_i^3}{\sum ra_j^3} = 1/1,28 = 0,78$$

$$\frac{\sum ra_i^2}{\sum ra_j^2} = 1/1,23 = 0,81$$

Estruturalmente ocorre que as moléculas de acetona e etanol são alifáticas (com cadeia aberta), conforme abaixo:

Figura 10: Estruturas das moléculas de acetona e etanol respectivamente via software Avogadro.

Assim calcula-se f_c como:

$$f_c = |\mu_i + \mu_j| = |1,08 + 0,302| = 1,38 \text{ (valores em cP [13])}$$

A equação (60) é mais afastada da reta não interativa para $m=f_c$ do que para $m=1/f_c$ (regra 4), as equações (91) e (92) resultam:

$$k = xie = \frac{1}{\left(4 \times \frac{0,81}{1,38}\right) + 0,78 + 1} = 0,242$$

$$1 - z = xje = \frac{1}{(4 \times 1,23 \times 1,38) + 1,28 + 1} = 0,11$$

E com a equação (64) é possível calcular k'' :

$$k'' = -\frac{0,242}{1 - 0,242} \cdot \ln\left(\frac{0,242}{1 - 0,11}\right) = 0,416$$

Esses tr's valores de par'metros permitem calcular as viscosidades de mistura atrav's da equa'~o (60) resultando no gr'fico abaixo comparando com dados experimentais com PDmax =1,9%:

(•) experimental, (—) n'~o interativo equa'~o (11), (—) equa'~o (60)

Figura 11: Gr'fico da viscosidade de mistura acetona/etanol.

5.1.2. Mistura n-hexano/ciclo-hexano

Escolhendo o n-hexano (C_6H_{14}) como “i” e o ciclo-hexano (C_6H_{12}) como “j”, a tabela (2) fornece os raios at'omicos necess'rios:

$$\frac{\sum r a_j^3}{\sum r a_i^3} = \frac{6 \cdot (0,77)^3 + 14 \cdot (0,37)^3}{6 \cdot (0,77)^3 + 12 \cdot (0,37)^3} = 1,03 = n d_{i,j}$$

$$\frac{\sum r a_j^2}{\sum r a_i^2} = \frac{6 \cdot (0,77)^2 + 14 \cdot (0,37)^2}{6 \cdot (0,77)^2 + 12 \cdot (0,37)^2} = 1,05$$

$$\frac{\sum r a_i^3}{\sum r a_j^3} = 1/1,03 = 0,97$$

$$\frac{\sum r a_i^2}{\sum r a_j^2} = 1/1,05 = 0,95$$

Devido à diferença de estrutura molecular, calcula-se f_c como:

$$f_c = |\mu_i - \mu_j| = |0,89 - 0,29| = 0,6 \text{ (valores em cP [13])}$$

A equação (60) é mais afastada da reta não interativa para $m=1/f_c$ do que para $m=f_c$ (regra 4), as equações (91) e (92) resultam:

$$1 - z = x_{je} = \frac{1}{\left(4 \times \frac{0,95}{0,6}\right) + 0,97 + 1} = 0,236$$

$$k = x_{ie} = \frac{1}{(4 \times 1,05 \times 0,6) + 1,03 + 1} = 0,11$$

E com a equação (46) é possível calcular k'' :

$$k'' = -\frac{0,11}{1 - 0,11} \cdot \ln\left(\frac{0,11}{1 - 0,236}\right) = 0,24$$

Esses três valores de parâmetros permitem calcular as viscosidades de mistura através da equação (60) resultando no gráfico abaixo comparando com dados experimentais com $PD_{\max} = 1,65\%$:

(♦) experimental, (—) não interativo equação (11) (—) equação (60)

Figura 12: Gráfico da viscosidade de mistura n-hexano/ciclo-hexano.

5.1.3. Mistura metil ciclo-hexano/1-propanol

Escolhendo o metil ciclo-hexano (C_7H_{14}) como diluente “j” e o 1-propanol (C_3H_7OH) como “i”, a tabela (2) fornece os raios atômicos necessários:

$$\frac{\sum r a_j^3}{\sum r a_i^3} = (7 \cdot (0,77)^3 + 14 \cdot (0,37)^3) / (3 \cdot (0,77)^3 + 8 \cdot (0,37)^3 + (0,74)^3) = 1,79$$

$$n d_{i,j}$$

$$\frac{\sum r a_j^2}{\sum r a_i^2} = (7 \cdot (0,77)^2 + 14 \cdot (0,37)^2) / (3 \cdot (0,77)^2 + 8 \cdot (0,37)^2 + (0,74)^2) = 1,77$$

$$\frac{\sum r a_i^3}{\sum r a_j^3} = 1/1,79 = 0,558$$

$$\frac{\sum r a_i^2}{\sum r a_j^2} = 1/1,77 = 0,56$$

Assim calcula-se f_c como:

$$f_c = |\mu_i - \mu_j| = |2,0767 - 0,6757| = 1,401 (\text{valores em cP [14]})$$

A equação (60) é mais próxima da reta não interativa para $m=1/f_c$ do que para $m=f_c$ (regra 4), as equações (91) e (92) resultam:

$$k = xie = \frac{1}{(4 \times 0,564 \times 1,401) + 0,558 + 1} = 0,212$$

$$1 - z = xje = \frac{1}{(4 \times 1,77/1,401) + 1,79 + 1} = 0,127$$

E com a equação (46) é possível calcular k'' :

$$k'' = -\frac{0,212}{1 - 0,212} \cdot \ln\left(\frac{0,212}{1 - 0,127}\right) = 0,381$$

Com esses três valores de parâmetros é possível calcular a viscosidade de mistura através da equação (60) resultando no gráfico abaixo comparando com dados experimentais com $PD_{\max} = 1,58\%$:

(♦) experimental, (—) não interativo equação (11) (—) equação (60)

Figura 13: Gráfico da viscosidade de mistura metil-ciclohexano/1-propanol.

5.2. Misturas com ponto de máximo intermediário

Todas as misturas aquosas e diversas misturas orgânicas binárias com metanol pertencem a esse grupo. Dentro do espectro da maioria das misturas estudadas neste trabalho, verificou-se que $nd_{i,j} \geq 2,9$. Aquela que não obedeceu tal condição foi a de metanol/água. O valor de $nd_{i,j}$ elevado possui coerência com o estudo de VISWANATH, D.S. *et al.* [15] que cita a mudança de $\Delta\mu$ (equação (10)) de negativo para positivo a medida que se aumenta o tamanho da cadeia de alcanos em uma mistura. Novos procedimentos são aplicados, já que a equação (60) não descreve bem estes tipos de mistura:

- $nd_{i,j} \geq 2,9$ ou ser mistura aquosa.
- Substituição dos valores de viscosidades na equação (60) pelos respectivos valores de fluidez, ou seja, os inversos das viscosidades $(\frac{1}{\mu_i}, \frac{1}{\mu_j}, \frac{1}{\mu_m})$. Calculam-

se os valores de fluidez de mistura com as constantes obtidas em seguida a viscosidade por simples inversão. Temos que:

- Todos os critérios anteriores, inclusive aqueles do item 5.1 (regra(4)) passam a valer usando, ao invés da viscosidade, a fluidez. Ex.: $fc = |(1/\mu_i) \pm (1/\mu_j)|$, valor $|(1/\mu_i) - (1/\mu_j)| \leq 0,25$ para assumir a soma na expressão de fc, etc.
- Para misturas aquosas de álcoois e cetonas k é dado pelo valor máximo de $[x_{i,e}$, $1 - x_{i,e}]$ e para $1-z > 0,15$, o valor de k'' é dado pela equação (65).
- Para misturas não aquosas: multiplica-se a constante k escolhida entre os valores calculados com $m=fc$ e $m=1/fc$ por $(1/z)$, obtendo-se um valor k corrigido para aplicar na equação (60).

O procedimento de cálculo de parâmetros pode ser visto a seguir:

Figura 14: Fluxograma de cálculo para mistura com ponto de máximo intermediário.

5.2.1. Mistura clorofórmio/metanol

Escolhendo o clorofórmio ($CHCl_3$) como diluente “j” e o metanol (CH_3OH) como “i”, a tabela (2) fornece os raios atômicos necessários:

$$\frac{\sum ra_j^3}{\sum ra_i^3} = nd_{i,j} = ((0,77)^3 + (0,37)^3 + 3 \cdot (0,99)^3) / ((0,77)^3 + 4 \cdot (0,37)^3 + (0,74)^3) =$$

$$3,21$$

$$\frac{4 \cdot \sum ra_j^2}{\sum ra_i^2} = nc_{i,j} = 4 \cdot (6 \cdot (0,77)^2 + 14 \cdot (0,37)^2) / (6 \cdot (0,77)^2 + 12 \cdot (0,37)^2) = 8,7$$

$$\frac{\sum ra_i^3}{\sum ra_j^3} = nd_{j,i} = 1/3,21 = 0,311$$

$$\frac{4 \cdot \sum ra_i^2}{\sum ra_j^2} = nc_{j,i} = 16/8,7 = 1,84$$

Como $|1/\mu_i - 1/\mu_j| \leq 0,25$ então $fc = |1/\mu_i + 1/\mu_j| = 3,684$ (valores em cP de [12]).

Como a viscosidades dos componentes puros são próximas com ambos tem estrutura tetraédrica, usa-se valor de $m=1/fc$, que resulta na viscosidade de mistura da equação (60) mais próxima daquela da reta (A)(não interativa), nas equações (91) e (92) como se segue:

$$xie = \frac{1}{1,84 \cdot 3,684 + 0,31 + 1} = 0,124$$

$$1 - z = xje = \frac{1}{\frac{8,7}{3,684} + 3,21 + 1} = 0,152$$

O valor da constante k (mistura não aquosa) será:

$$k = \frac{xie}{z} = \frac{0,124}{1 - 0,152} = 0,146$$

E a equação (64) permite calcular k'' :

$$k'' = -\frac{0,146}{1 - 0,146} \cdot \ln\left(\frac{0,146}{1 - 0,152}\right) = 0,39$$

Esses três valores de parâmetros permitem calcular as fluidez de mistura através da equação (60), que por inversão dos valores resultam nas viscosidades do gráfico abaixo comparando com dados experimentais com PDmax =4,69%:

(♦) experimental, (—) não interativo equação (11), (—) equação (60)

Figura 15: Gráfico da viscosidade de mistura clorofórmio/metanol.

5.2.2. Mistura 1-metoxi-2-propanol/metanol

Escolhendo o 1-metoxi-2-propanol ($C_4H_{10}O_2$) como diluente “j” e o metanol (CH_3OH) como “i”, a tabela (2) fornece os raios atômicos necessários:

$$\frac{\sum ra_j^3}{\sum ra_i^3} = nd_{i,j} =$$

$$(4*(0,77)^3 + 10*(0,37)^3 + 2*(0,74)^3) / ((0,77)^3 + 4*(0,37)^3 + (0,74)^3) = 2,95$$

$$\frac{4 \cdot \sum ra_j^2}{\sum ra_i^2} =$$

$$nc_{i,j} = 4 * (4*(0,77)^2 + 10*(0,37)^2 + 2*(0,74)^2) / ((0,77)^2 + 4*(0,37)^2 + (0,74)^2) =$$

$$11,46$$

$$\frac{\sum ra_i^3}{\sum ra_j^3} = nd_{j,i} = 1/2,95 = 0,339$$

$$\frac{4 \cdot \sum ra_i^2}{\sum ra_j^2} = nc_{j,i} = 16/11,46 = 1,4$$

$$\text{Como } fc = |1/\mu_i + 1/\mu_j| = |1/1,67 + 1/0,546| = 2,43 \text{ (valores em cP [10])}$$

Como as moléculas de ambos componentes são alifáticas e possuem grupo –OH em extremidade de cadeia, usa-se valor de $m=1/fc$, que resulta na viscosidade de mistura da equação (60) mais próxima daquela da reta (A)(não interativa), nas equações (91) e (92) como se segue:

$$xie = \frac{1}{(1,4/2,43) + 0,339 + 1} = 0,21$$

$$1 - z = xje = \frac{1}{11,46 * 2,43 + 2,95 + 1} = 0,115$$

O valor da constante k (mistura não aquosa) será:

$$k = \frac{xie}{z} = \frac{0,21}{1 - 0,115} = 0,239$$

E com a equação (64) é possível calcular k'' :

$$k'' = -\frac{0,239}{1 - 0,239} \cdot \ln\left(\frac{0,239}{1 - 0,115}\right) = 0,411$$

Com esses três valores de parâmetros é possível calcular as fluidez de mistura através da equação (60), que por inversão dos valores resultam nas viscosidades do gráfico abaixo comparando com dados experimentais com $PD_{max} = 2,32\%$:

(♦) experimental, (—) não interativo equação (11) (—) equação (60)

Figura 16: Gráfico da viscosidade de mistura 1-metoxi 2-propanol/metanol.

5.2.3. Mistura etanol/água

Escolhendo o etanol (C_2H_5OH) como diluente “j” e a água (H_2O) como “i”, a tabela (2) fornece os raios atômicos necessários:

$$\frac{\sum r a_j^3}{\sum r a_i^3} = n d_{ij} = (2*(0,77)^3 + 6*(0,37)^3 + (0,74)^3) / ((2*(0,37)^3 + (0,74)^3)) = 3,2$$

$$\frac{4 \cdot \sum r a_j^2}{\sum r a_i^2} = n c_{ij} = 4*(2*(0,77)^2 + 6*(0,37)^2 + (0,74)^2) / ((2*(0,37)^2 + (0,74)^2)) = 12,44$$

$$\frac{\sum r a_i^3}{\sum r a_j^3} = n d_{ji} = 1/3,2 = 0,313$$

$$\frac{4 \cdot \sum r a_i^2}{\sum r a_j^2} = n c_{ji} = 16/12,44 = 1,286$$

Mas como $|\mu_i - \mu_j| \leq 0,25 \Rightarrow f_c = |1/\mu_i + 1/\mu_j| = |1/1,081 + 1/0,89| = 2$ (valores em cP da [9]).

Usa-se valor de $m=1/f_c$, que resulta na viscosidade de mistura da equação (60) mais afastada daquela da reta (A) (não interativa), nas equações (91) e (92) como se segue:

$$k = xie = \frac{1}{1,286/2 + 0,313 + 1} = 0,255$$

$$1 - z = xje = \frac{1}{12,44 * 2 + 3,2 + 1} = 0,097$$

E com a equação (64) é possível calcular k'' :

$$k'' = -\frac{0,255}{1 - 0,255} \cdot \ln\left(\frac{0,255}{1 - 0,097}\right) = 0,402$$

Esses valores de parâmetros conduzem ao seguinte gráfico:

(■) experimental, (—) não interativo equação (11), (—) equação (60) para $k=0,255$, $k''=0,432$, $1-z=0,097$

Figura 17: Gráfico da viscosidade de mistura etanol/água.

A previsão feita não foi adequada. Lembrando o item 4.3.4, temos que:

$$k \propto \left(\frac{\partial \mu_m}{\partial x_j} \right)_{x_j=0}$$

Pela forma da curva fornecida pelos dados experimentais, o valor de $k=0,255$ seria muito baixo para a equação (60). Mantendo o valor $1-z=0,0833$, a regra (2) permite apenas o valor alternativo de k seja $1-0,255=0,745$ (mais adequado aos dados experimentais indicam k alto conforme relação acima). Refazendo o cálculo para k'' pela equação (64) resulta $k''=0,562$.

Com esses três valores de parâmetros é possível calcular os valores de fluidez de mistura através da equação (60), que por inversão dos valores resultam nas viscosidades representadas no gráfico abaixo comparando com dados experimentais com $PD_{max}=4,06\%$:

(■) experimental, (—) não interativo equação (11), (—) equação (60) para $k=0,745$, $k''=0,562$, $1-z=0,097$

Figura 18: Gráfico da viscosidade de mistura etanol/água.

Verifica-se então um procedimento distinto para a mistura etanol/água, ou seja: $1-z=x_{je}$ e $k=1-x_{i,e}$. Seria interessante checar esta conduta para uma situação similar.

5.2.4. Mistura metanol/água

Escolhendo o metanol (CH_3OH) como diluente “j” e a água (H_2O) como “i”, a tabela (2) fornece os raios atômicos necessários:

$$\frac{\sum ra_j^3}{\sum ra_i^3} = nd_{ij} = ((0,77)^3 + 4*(0,37)^3 + (0,74)^3) / ((2*(0,37)^3 + (0,74)^3) = 2,1$$

$$\frac{4.\sum ra_j^2}{\sum ra_i^2} = nc_{ij} = 4*((0,77)^2 + 4*(0,37)^2 + (0,74)^2) / ((2*(0,37)^2 + (0,74)^2) = 8,22$$

$$\frac{\sum ra_i^3}{\sum ra_j^3} = nd_{ji} = 1/2,1 = 0,476$$

$$\frac{4.\sum ra_i^2}{\sum ra_j^2} = nc_{ji} = 16/8,22 = 1,946$$

O metanol é a substância orgânica mais similar à água (apesar desta não conter átomos de C na sua molécula) então $fc = |1/\mu_i + 1/\mu_j| = |1,124 + 1,768| = 2,89$ (valores em cP [14]). Usa-se valor de $m=1/fc$, que resulta na viscosidade de mistura da equação (60) mais afastada daquela da reta (A) (não interativa), nas equações (91) e (92) como se segue:

$$x_{ie} = \frac{1}{(1,946 * 2,89) + 0,476 + 1} = 0,141$$

$$1 - z = x_{je} = \frac{1}{(8,22/2,89) + 2,1 + 1} = 0,168$$

Sendo $k = 1 - x_{ie}$, análogo o caso do etanol/água. Temos:

$$k = 1 - 0,141 = 0,859$$

E a equação (65) (pois, $1-z > 0,15$) permite calcular k'' :

$$k'' = -\frac{0,859}{1 - 0,859} \cdot \ln\left(\frac{0,859}{1}\right) = 0,926$$

Esses três valores de parâmetros permitem calcular os valores de fluidez de mistura através da equação (60), que por inversão dos valores resultam nas viscosidades do gráfico abaixo comparando com dados experimentais com PDmax = 8%:

(■) experimental, (—) não interativo equação (11), (—) equação (60)

Figura 19: Gráfico da viscosidade de mistura metanol/água.

Os dois sistemas aquosos (etanol/água) e (metanol/água) seguem o mesmo procedimento.

5.2.5. Mistura dioxina/água

Escolhendo a dioxina ($C_4H_8O_2$) como diluente “j” e a água (H_2O) como “i”, a tabela (2) fornece os raios atômicos necessários:

$$\frac{\sum ra_j^3}{\sum ra_i^3} = nd_{ij} = \frac{4 \cdot (0,77)^3 + 8 \cdot (0,37)^3 + 2 \cdot (0,74)^3}{(2 \cdot (0,37)^3 + (0,74)^3)} = 5,6$$

$$\frac{4 \cdot \sum ra_j^2}{\sum ra_i^2} = nc_{ij} = \frac{4 \cdot ((0,77)^2 + 8 \cdot (0,37)^2 + 2 \cdot (0,74)^2)}{(2 \cdot (0,37)^2 + (0,74)^2)} = 19,56$$

$$\frac{\sum ra_i^3}{\sum ra_j^3} = nd_{ji} = 1/5,6 = 0,178$$

$$\frac{4 \cdot \sum ra_i^2}{\sum ra_j^2} = nc_{ji} = 16/19,56 = 0,818$$

A molécula de dioxina é cíclica e a molécula de água plana, então, $fc = \left| \frac{1}{\mu_i} - \frac{1}{\mu_j} \right| = \left| \frac{1}{0,468} - \frac{1}{0,89} \right| = 0,738$ (valores em cP [2]). Usa-se valor de $m=fc$, que resulta na viscosidade de mistura da equação (60) mais próxima (moléculas bastante distintas) daquela da reta (A) (não interativa), nas equações (91) e (92) como se segue:

$$k = xie = \frac{1}{(0,818/0,738) + 0,178 + 1} = 0,437$$

$$1 - z = xje = \frac{1}{19,56 * 0,738 + 5,6 + 1} = 0,0475$$

E a equação (65) permite calcular k'' :

$$k'' = -\frac{0,437}{1 - 0,437} \cdot \ln\left(\frac{0,437}{1 - 0,0475}\right) = 0,605$$

Com esses três valores de parâmetros, é possível calcular os valores de fluidez de mistura através da equação (60), que por inversão dos valores resultam nas viscosidades representadas no gráfico abaixo comparando com dados experimentais com $PD_{max} = 3,09\%$.

(•) experimental, (—) não interativo equação (11), (—) equação (60)

Figura 20: Gráfico da viscosidade de mistura 1,4 dioxina/água.

O procedimento “normal” de cálculo ($k = x_{i,e}$ e $1 - z = x_{j,e}$) é usado. Nos sistemas água+álcoois, o procedimento ($k = 1 - x_{i,e}$ e $1 - z = x_{j,e}$), resulta também adequado para o sistema propanol-água conforme gráfico abaixo:

(•) experimental, (—) não interativo equação (11), (—) equação (60)

Figura 21: Viscosidade da mistura 1-propanol/água, $k=0,55$, $k'=0,693$, $1-z=0,0307$, PDmax=4,81%. Dados experimentais de Pang F.M. *et al.* [28].

5.3. Misturas com ponto de mínimo/máximo intermediário

O uso de um tratamento análogo às misturas com ponto de máximo intermediário considerando a ocorrência de nd_{ij} elevado para a mistura tolueno/metanol é feito no item a seguir.

5.3.1. Mistura tolueno/metanol

Escolhendo o tolueno (C_7H_8) como diluente “j” e o metanol (CH_3OH) como “i”, a tabela (2) fornece os raios atômicos necessários:

$$\frac{\sum ra_j^3}{\sum ra_i^3} = nd_{ij} = (7*(0,77)^3 + 8*(0,37)^3) / ((0,77)^3 + 4*(0,37)^3 + (0,74)^3) = 3,38$$

$$\frac{4 \cdot \sum ra_j^2}{\sum ra_i^2} = nc_{ij} = 4*(7*(0,77)^2 + 8*(0,37)^2) / ((0,77)^2 + 4*(0,37)^2 + (0,74)^2) = 12,43$$

$$\frac{\sum ra_i^3}{\sum ra_j^3} = nd_{ji} = 1/3,38 = 0,295$$

$$\frac{4 \cdot \sum ra_i^2}{\sum ra_j^2} = nc_{ji} = 16/12,43 = 1,29$$

Assumindo, por simplicidade, $fc \sim 1$ (dados experimentais em cP [7])

Que na equação (75) resultam em:

$$k = xie = \frac{1}{1,29 + 0,295 + 1} = 0,386$$

$$1 - z = x_{je} = \frac{1}{12,43 + 3,38 + 1} = 0,06$$

E com a equação (64) é possível calcular k'' :

$$k'' = -\frac{0,386}{1 - 0,386} \cdot \ln\left(\frac{0,386}{1 - 0,06}\right) = 0,612$$

Com esses três valores de parâmetros é possível calcular as fluidez de mistura através da equação (60), que por inversão dos valores resultam nas viscosidades representadas no gráfico abaixo comparando com dados experimentais com PDmax = 12,6%:

Figura 22: Viscosidade da mistura tolueno/metano

A metodologia usada não consegue representar satisfatoriamente esse tipo de mistura. Aplica-se, portanto, o tratamento heurístico conforme o fluxograma de cálculo:

Figura 23: Fluxograma de cálculo para mistura com pontos de máximo/mínimo intermediário

5.3.2. Mistura tolueno/metanol-tratamento heurístico

Utilizando os valores do item 5.3.1, temos $x_{ie} = 0,25$ e $x_{je} = 0,0556$. Com $M_i = 32\text{g/mol}$ e $M_j = 92\text{ g/mol}$, na equação (84) resulta em:

$$x_{jc} = 1 - \frac{32}{92} = 0,652$$

Usando o valores de $\mu_i = 0,587\text{ cP}$ e $\mu_j = 0,589\text{ cP}$ [7] com o valor acima, na equação (83):

$$\mu_c = 0,652 \cdot 0,589 + (1 - 0,652) \cdot 0,587 = 0,588\text{cP}$$

A partir das equações (87) à (90) temos a seguir:

- Curva "A": $fa = 0,414 \rightarrow k = 0,16$ que com $1-z=0,06$ na equação (64) resulta em $k'' = 0,366$. Assim são obtidos todos os valores para uso da equação (85).

- Curva "B": $fb = 0,192 \rightarrow k = 0,074$ que com $1-z=0,06$ na equação (64) resulta em $k'' = 0,21$. Assim são obtidos todos os valores para uso da equação (86).

Com os parâmetros acima e os dados experimentais de [7], obtém-se um valor de $PD_{\max}=2,1\%$ e o seguinte gráfico:

(•) experimental, (—) não interativo equação (11), (—) curva A, (—) curva B

Figura 24: Viscosidade da mistura tolueno/metanol-tratamento heurístico.**5.3.3. Mistura benzeno/metanol**

Escolhendo o benzeno (C_6H_6) como diluente “j” e o metanol (CH_3OH) como “i” a tabela (2) fornece os raios atômicos necessários:

$$\frac{\sum ra_j^3}{\sum ra_i^3} = nd_{ij} = (6*(0,77)^3 + 6*(0,37)^3) / ((0,77)^3 + 4*(0,37)^3 + (0,74)^3) = 2,86$$

$$\frac{4 \cdot \sum ra_j^2}{\sum ra_i^2} = nc_{ij} = 4*(6*(0,77)^2 + 6*(0,37)^2) / ((0,77)^2 + 4*(0,37)^2 + (0,74)^2) = 10,38$$

$$\frac{\sum ra_i^3}{\sum ra_j^3} = nd_{ji} = 1/2,86 = 0,35$$

$$\frac{4 \cdot \sum ra_i^2}{\sum ra_j^2} = nc_{ji} = 16/10,38 = 1,54$$

Como $fc = |\mu_i + \mu_j| = |0,5821 + 0,6485| = 1,23 \sim 1$ (valores em cP [32])

Nas equações (91) e (92), resultam em:

$$k = xie = \frac{1}{1,54 + 0,35 + 1} = 0,35$$

$$1 - z = xje = \frac{1}{10,38 + 2,86 + 1} = 0,0702$$

Com $M_i = 32 \text{ g/mol}$ e $M_j = 92 \text{ g/mol}$, na equação (84), resulta em:

$$x_{jc} = 1 - \frac{32}{78} = 0,59$$

Com o valor acima, na equação (83) fica:

$$\mu_c = 0,59 \cdot 0,6485 + (1 - 0,59) \cdot 0,5821 = 0,621 \text{ cP}$$

A partir das equações (87) à (90) conclui-se:

- Curva "A": $fa = 0,167 \rightarrow k = 0,0585$ que com $1-z=0,0667$ na equação (64) resulta $k'' = 0,166$. Assim são obtidos todos os valores para uso da equação (85).

- Curva "B": $fb = 0,123 \rightarrow k = 0,043$ que com $1-z=0,0667$ na equação (64) resulta em $k'' = 0,135$. Assim são obtidos todos os valores para uso da equação (86).

Com os parâmetros acima e os dados experimentais de [32], obtém-se um valor de $PD_{max}=0,7\%$ e a figura (27):

(•) experimental, (—) não interativo equação (11), (—) curva A, (—) curva B

Figura 25: Viscosidade da mistura benzeno/metanol-tratamento heurístico.

5.3.4. Mistura clorofórmio/metanol (inferido como tendo pontos de máximo e mínimo)

Utilizando os valores do item 5.2.1, temos $x_{ie} = 0,25$ e $x_{je} = 0,0741$. Com $M_i = 32\text{g/mol}$ e $M_j = 119,5\text{ g/mol}$, na equação (84) resulta em:

$$x_{jc} = 1 - \frac{32}{119,5} = 0,732$$

Usando o valores de $\mu_i = 0,533\text{ cP}$ e $\mu_j = 0,553\text{ cP}$ [12] com o valor acima, na equação (83):

$$\mu_c = 0,732 \cdot 0,553 + (1 - 0,732) \cdot 0,533 = 0,538cP$$

A partir das equações (87) à (90) conclui-se:

- Curva "A": $fa = 0,915 \rightarrow k = 0,915 \cdot 0,32 = 0,293$ que com $1-z=0,0774$ na equação (64) resulta em $k'' = 0,514$. Assim são obtidos todos os valores para uso da equação (85).
- Curva "B": $fb = 0,416 \rightarrow k = 0,416 \cdot 0,32 = 0,133$ que com $1-z=0,0774$ na equação (64) resulta em $k'' = 0,308$. Assim são obtidos todos os valores para uso da equação (86).

Com os parâmetros acima e os dados experimentais de [12], obtém-se um valor de PDmax=1,65% e o seguinte gráfico:

(•) experimental, (—) não interativo equação (11), (—) curva A, (—) curva B.

Figura 26: Viscosidade da mistura clorofórmio/metanol-tratamento heurístico.

Convém ressaltar que o tratamento heurístico é melhor do que aquele do item 5.2.1 considerando a diminuição do PDmax observada (4,69% para 1,65%).

5.4. Resultados Gerais na Tabela 1

			PD max						
			Modelos Preditivos				Modelos ajustados		
							Mc Allister		
	Referência	T(K)	UNIFAC-VISCO	ASGO-VISCO	Grunberg-Nissan	Equação (60)	Teja-Rice	-3	-4
CHCl ₃ +1-propanol	[12]	303,15	13,24	1,9	4,66	1,87	1,98	1	0,3
CHCl ₃ +1-butanol	[12]	303,15	9,72	1,45	3,94	1,78	1,73	0,66	0,3
CHCl ₃ +metanol	[13]	298,15	48,17	21,7	3,12	4,69	1,71	1,35	0,38
acetona+etanol	[13]	298,15	6,56	4,77	10,05	1,89	0,76	0,36	0,2
acetona+metanol	[13]	298,15	16,13	14,31	3,47	3,26	1,78	0,37	0,27
acetona+hexano	[13]	298,15	3,22	3,45	6,35	0,94	0,78	0,61	0,21
acetona+ciclohexano	[13]	298,15	7,83	1,71	7,82	5,61	2,9	0,6	0,33
hexano+etanol	[13]	298,15	12,75	10,08	1,17	1,56	1,16	0,83	0,33
hexano+CHCl ₃	[13]	298,15	7,75	1,74	0,72	1,81	0,76	0,37	0,33
hexano+ciclohexano	[13]	298,15	2,11	6,64	11,74	1,65	0,77	0,24	0,23
etanol+ciclohexano	[13]	298,15	3,24	7,01	16,07	1,78	2,01	0,85	0,33
metanol+etanol	[13]	298,15	3,15	3,28	10,46	2,48	0,46	0,25	0,17
metanol+2-propanol	[13]	298,15	1,48	8,9	17,74	0,89	1,44	0,5	0,28
etanol+2-propanol	[13]	298,15	1,81	1,42	4,72	2,92	0,28	0,3	0,26
ciclohexano+2-propanol	[13]	298,15	12,87	1,1	27,49	0,94	2,94	0,94	0,38
acetona+2-propanol	[13]	298,15	11,35	8,16	39,9	5,29	3,72	0,86	0,21
metilciclohexano+etanol	[14]	298,15	1,36	5,86	13,55	0,65	1,56	0,29	0,28
metilciclohexano+1-propanol	[14]	298,15	3,72	7,08	10,55	1,58	3,69	1,87	1,05
metilciclohexano+1-butanol	[14]	298,15	19,26	21,53	7,83	2,42	1,25	1,62	0,73
metilciclohexano+2-propanol	[14]	298,15	18,63	4,18	23,51	2,09	1,72	0,5	0,43
metilciclohexano+3-metil-1-butanol	[14]	298,15	12,36	17,39	3,67	1,65	2,13	0,38	0,19
metilciclohexano+2-metil-1-propanol	[14]	298,15	8,78	0,68	16,16	3,37	1,31	0,52	0,37
etilbenzeno+etanol	[16]	298,15	0,9	2,93	13,33	1,07	2,45	0,59	0,45
etilbenzeno+1-propanol	[16]	298,15	2,6	1,45	15,69	3,76	4,16	0,98	0,89
etilbenzeno+1-butanol	[16]	298,15	1,8	2,21	16,06	4,56	2,51	1,36	0,64
ciclohexano+acetona	[17]	298,15	1,03	1,38	5,86	5,71	0,78	0,47	0,24
ciclohexano+butanona	[17]	298,15	2,44	0,37	7,54	2,61	1,17	0,43	0,25
ciclohexano+2-pentanona	[17]	298,15	3,33	0,62	8,6	0,45	1,01	0,32	0,25
ciclopentano+acetona	[17]	298,15	0,97	3,28	7,91	1,48	0,63	0,48	0,38
ciclopentano+butanona	[17]	298,15	0,83	4,03	7,81	2,03	0,72	0,32	0,27
ciclopentano+2-pentanona	[17]	298,15	1,37	3,79	7,7	1,77	0,5	0,44	0,28
médias			7,77	5,63	10,81	2,41	1,64	0,67	0,36

Tabela 5: Desvio percentual médio para diversas misturas binárias [5], acrescidos daqueles gerados pela metodologia desenvolvida neste trabalho.

A tabela (5) é uma reprodução da tabela (1), incluindo resultados da equação (60) com metodologias desenvolvidas. Os valores de PDmax médios para os casos semi-empíricos ou preditivos podem ser comparados na figura (27):

Figura 27: Comparação dos desvios médios dos métodos preditivos semi-empíricos da tabela (3).

Os dados das misturas da tabela (5) ajudaram a balizar empiricamente os métodos estudados para avaliação de parâmetros para aplicação da equação (60) que resultou no menor desvio PDmax média como se pode ver na figura 27.

Foi verificado, de forma restrita às misturas avaliadas, que podemos aplicar os métodos para determinação dos parâmetros para equação (60), (85) e (86) da seguinte forma:

As soluções aquosas com álcoois tem um parâmetro dado por $k = 1 - x_{i,e}$, maior em geral do que de outras misturas ($k = x_{i,e}$), provavelmente associado a presença de pontes de hidrogênio. Os valores de PDmax para estas soluções são relativamente elevados, no entanto, abaixo de 11%.

Apesar da existência de critérios específicos para cálculos dos parâmetros, tais métodos são de fácil aplicação. É interessante chegar a um entendimento teórico das origens desses critérios, notadamente, os efeitos dos grupos $-CH_3$ e $-OH$ como ramificações. Esses efeitos deveriam ser avaliados melhor com mais casos de misturas.

Foi possível tratar com baixo desvio, misturas com ponto mínimo intermediário e exemplos significativos de misturas com ponto máximo intermediário, notadamente as misturas aquosas conforme os exemplos mostram.

Obviamente há necessidade de examinar mais misturas para verificar outras limitações.

Existem casos para algumas misturas contendo acetona, como a mistura de acetona/ciclo-hexano que apresenta desvio de 5,61%, resultando em um gráfico comparativo abaixo:

(•) experimental. (—) não interativo. (—) equação (60).

Figura 28: Avaliação de viscosidade da mistura ciclo-hexano/acetona usando $f_c = |\mu_i - \mu_j| = 0,59$, calculado a partir das viscosidades dos compostos puros.

Qualitativamente, esperam-se interações dissociativas nessa mistura e não um comportamento não interativo conforme observado na figura 28.

Substituindo as viscosidades dos compostos puros pelos respectivos momentos dipolares: 2,9 debyes para acetona e 0,3 debyes para o ciclo-hexano, no cálculo de f_c , resulta em $f_c = 2,6$ e o gráfico análogo á figura (28) será:

(·) experimental, (-) não interativo, (-) equação (60).

Figura 29: Avaliação de viscosidade da mistura ciclo-hexano/acetona, usando $f_c = 2,6$, calculado a partir dos momentos dipolares dos compostos puros em Debye.

O desvio PDmax para a figura (29) é de 1,33%. O fato de o momento dipolar ser mais representativo que a viscosidade para o cálculo paramétrico pode ser interpretado pelo fato da acetona possuir alto momento dipolar e molécula pequena, havendo pouca interação devido à forma molecular. Tal fato é um aspecto de pesquisa relevante.

6. CONCLUSÕES E SUGESTÕES

Considerando as bases teóricas da regra de mistura proposta para viscosidade como genéricas, esta pode ser adaptada como uma regra para outras propriedades.

Sugere-se investigar a aplicabilidade dessa regra de mistura para sistemas com mais de dois componentes.

A figura (27) mostra em média um desempenho, com metodologias propostas, superior a outros métodos preditivos e apenas superadas pelos modelos ajustados (Teja-Rice, McAllister) para misturas orgânicas.

O estudo deste método tentando estabelecer maior conexão com a Termodinâmica Química pode ser proveitoso.

Devido à sua relativa simplicidade as metodologias propostas podem ser implementadas facilmente em planilhas e programas de computador.

7. REFERÊNCIAS

1. BIRD, R.B.; STEWART, W.E.; LIGHFOOT, E.N. *Transport Phenomena*. 2^oed., Willey, c 2002.
2. POLING, B.E.; PRAUSNITZ, J.M.; O'CONNELL, J.P. *The Properties of Gases and Liquids*. Fifth Edition, Mc Graw-Hill Company, c 2004.
3. BLOOMFIELD, V.A.; DEWAN, R.K. *Viscosity of Liquids* ,The Journal of Physical Chemistry. v. 75, n.20, 1971.
4. BOSSE, D. *Diffusion, Viscosity and Thermodynamics in Liquid Systems*, Tese de doutorado, Technischen Universität Kaiserslautern, 2005.
5. KIJEVČANIN, M. LJ.; ET AL. *Viscosity of binary non-electrolyte Liquid Mixtures: Prediction and Correlation*, Chemical Industry & Chemical Engineering Quarterly, v.14 n.4, p.223–226, 2008.
6. SIENKO, M.J.; PLANE, R.A. *Química*. 3^a Edição, São Paulo, Companhia Editora Nacional p.69, c 1970.
7. MADSEN, N. *The Viscosity of System Methanol-Toluene*. Science v.114, p.500-1, 9 nov.1951.

8. MCGUIRE, C. *Viscosity of Liquids: Methanol and Water*. Disponível em: <http://woodlawnschool.pbworks.com/w/file/61882172/viscometerlab.pdf>. Acessado em 23 de fevereiro de 2016.

9. KHATTAB, I.S.; BANDAKAR, F.; FARKREE, M.A.A.; JOYBAN A. *Density, viscosity and surface tension of water+ethanol for 293 to 323K*, Korean Journal of Chemical Engineering v.29, p. 812-819, 2012.

10. PAL, A.; REKHA G. *Viscosities of binary liquid mixtures of some n-alkoxypropanols with n-alkanols at 298,15K*, Indian Journal of Chemistry, v.46, p. 1763-1771, 2007.

11. WHITE, A.; HANDLER, P.; SMITH E. *Princípios de Bioquímica*. 5º Edição, Rio de Janeiro, Editora Guanabara Koogan, p.113, 1976.

12. KADAM, U.B.; HIRAY, A.O.; SAWANT, A.B.; HASAN, M. *Densities, Viscosities and Ultrasonic Velocity Studies of Chloroform with Propan-1-ol and Butan-1-ol at (303,15 and 313,15)K*, J.Chem.Eng.Data, v.51, p.60, 2006.

13. I-CHIEN WEI, R.L.; ROWLEY, J. *Binary Liquid Mixtures Viscosities and Densities*, J.Chem.Eng.Data, v.29, p.332, 1984.

14. ARALAGUPPI, M.I.; BARAGI, J.G. *Physico-chemical and excess properties of binary mixtures of methylcyclohexane+ethanol+propan-1-ol+propano-2-ol+butan-1-ol+2 methyl-1-propanol or 3 methyl-1-butanol at T=(298.15, 303.15, 308.15) K*, J. Chem. Thermodyn. v.38, p.434, 2006.

15. VISWANAT, D.S.; GHOSH, T.; DESIKE, H.L.; PRASAD, N. V.K.D.; KALIPATNAPU, Y.R. *Viscosity of Liquids: Theory, Estimation, Experiment and Data*, p.422, Springer Publisher(The Netherlands), c 2007.

16. RATTAN, V.K.; SINGH, S.; SETHI, B.P.S. *Viscosities, Densities and Ultrasonic Velocities of Binary Mixtures of Ethylbenzene with Ethanol, 1-Propanol and 1-Butanol at (298.15 and 308.15)K*, J.Chem.Eng.Data, v.49, p.1074, 2004.
17. GONZALEZ, B.; DOMINGUEZ, J.T. *Dynamic Viscosities of Binary Systems Cyclohexane and Cyclopentane with Acetone, Butanone, or 2-Pentanone at Three Temperatures $T=(293.15, 298.15$ and $303.15)$ K*, J. Chem.Eng.Data v.50, p. 1462, 2005.
18. PRAUSNITZ, J.M.; LICHTENTHALER, R.N.; AZEVEDO, E.G. *Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria*, 3° ed., Printice-Hall, c 1999.
19. GLASSTONE, S.; LAIDLER, K.; EYRING, H. *The Theory of Rate Processes*, McGraw-Hill, New York, c 1941.
20. CHEVALIER, J. L.; PETRINO, P.; GASTON-BONHOMME, Y. *Estimation Method for the Kinematic Viscosity of Liquid-Phase Mixture*, Chem. Eng. Sci. v.43, p. 1303, 1988.
21. GASTON-BONHOMME, Y.; PETRINO, P.; CHEVALIER, J.L. *UNIFAC-VISCO Group Contribution Method for Predicting Kinematic Viscosity: Extension and Temperature Dependence*, Chem. Eng. Sci. v.49, p. 1799, 1994.
22. GRUNBERG, L.; NISSAN, A.H. *Mixture Law for Viscosity*, Nature v.164, p. 799, 1949.
23. ISDALE, J. D.; MACGILLIVRAY, J.C.; CARTWRIGHT, G. *Prediction of Viscosity of Organic Liquid Mixtures by a Group Contribution Method*, Natl. Eng. Lab. Rept., East Kilbride, Glasgow, Scotland, 1985.
24. TOCHIGI, K.; YOSHINO, K.; RATTAN, V.K. *Prediction of Kinematic Viscosities for Binary and Ternary Liquid Mixtures with an ASOG-VISCO Group Contribution Method*, International Journal of Thermophysics v.26, n.2, p. 413-419, 2005.

25. TEJA, A.S.; RICE, P. *The Measurement and Prediction of Viscosities of Some Binary Mixtures Containing N-Hexane*, Chem. Eng. Sci., v.36, p.7,1981.
26. MCALLISTER, R.A. *The Viscosity of Liquid Mixtures*, AIChE J. v.6, p. 427, 1960
27. SEADER, J.D.; HENLEY, E.J.; ROPER, D.K.; *Separation Process Principles*, 3ª edição, John Wiley&Sons Inc., 2011.
28. PANG, F.M.; SENG, C.E.; TENG, T.T.; IBRAHIM, M.H. *Densities and viscosities of aqueous solutions of 1-propanol and 2-propanol from 293.15K to 333.15K*, Journal of Molecular Liquids v.136, p. 71-78, 2007.
29. FISPQ-MERK. Disponível em:
<http://cloud.cnpqc.embrapa.br/wpcontent/igu/fispq/laboratorios/formamida%20109684.pdf>. Acessado em 16 de fevereiro de 2016.
30. Portal Wikipédia, a enciclopédia livre. Disponível em:
<https://pt.wikipedia.org/wiki/Isobutanol>. Acessado em 24 de fevereiro de 2016.
31. Portal Wikipédia, a enciclopédia livre. Disponível em:
<https://pt.wikipedia.org/wiki/3-metil-1-butanol>. Acessado em 22 de fevereiro de 2016.
32. IRVING, H.M.N.H.; SIMPSON, R.D. *The viscosity of mixtures of benzene and metanol*, Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry, v.34, p. 2241-2247, 1972.