

MISTURAS DE DIMETILFORMAMIDA-ÁGUA. I — VISCOSIDADE A DIFERENTES TEMPERATURAS.

Assis Vicente BENEDETTI *
Mário CILENSE *
Emília Harue FRUSHIO **

RESUMO: As viscosidades de misturas de dimetilformamida-água (DMF-H₂O) foram determinadas nas temperaturas (293,15; 298,15; 303,15; 313,15 e 323,15) ± 0,05K. Foi observado um máximo ($X_{DMF} \approx 0,3$) nas curvas η e η^E vs X_{DMF} . Os valores de η^E , que se referem aos desvios da linearidade de η da mistura com a fração molar, foram obtidos. Os valores de d foram calculados a partir da expressão $1n\eta = x_1 1n\eta_1 + x_2 1n\eta_2 + x_1 x_2 d$. As quantidades η^E e d são positivas mostrando forte interação entre os componentes. Isso também é sugerido pelos valores de ΔG^E obtidos da equação $\eta = A \exp(\Delta G^E/RT)$.

UNITERMOS: Viscosidade; dimetilformamida; água.

INTRODUÇÃO

As propriedades físico-químicas de misturas de dimetilformamida-água (DMF-H₂O) foram bastante estudadas, porém quase a totalidade dos estudos foram realizados a 25°C. Assim, foram feitas medidas de entalpias de mistura^{1,2,3}, tensão superficial⁴, ponto de congelamento^{4,5}, capacidade calorífica⁶, volume de excesso, $(\frac{\partial V^E}{\partial p})_T$, momento dipolare

polarizabilidade⁷ e constante dielétrica⁸ para o sistema DMF-H₂O, a 20 ou 25°C.

Medidas de densidade^{4,6} e viscosidade^{6,7} foram realizadas a 20 ou 25°C para frações molares entre 0-1 e viscosidade de excesso para $X_{DMF} = 0,5$ a diferentes temperaturas⁷.

Estas propriedades, quase na sua totalidade, mostram máximos ou mínimos

para $X_{DMF} \approx 0,3$, e muitos pesquisadores interpretaram este fenômeno como uma associação molecular (DMF.nH₂O). Medidas da velocidade e absorção de ultrassom^{9,10} também sugerem interação intermolecular (DMF-H₂O).

No presente trabalho foram medidas a viscosidade e a densidade de misturas de DMF-H₂O entre 20 e 50°C com o objetivo de verificar o comportamento de cada mistura em função da fração molar e da temperatura.

PARTE EXPERIMENTAL

Reagentes e Aparelhagem

Água destilada desionizada em desionizador PERMUTION, modelo 1800, foi utilizada na calibração do viscosímetro, picnômetro e material volumétrico, bem como no preparo das soluções. A dimetilformamida, DMF (Merck, p.a.) foi puri-

* Departamento de Físico-Química — Instituto de Química — UNESP — 14.800 — Araraquara — SP.

** Aluna de Iniciação a Pesquisa Científica — Departamento de Físico-Química — Instituto de Química — UNESP — 14.800

ficação conforme descrito na literatura¹¹. A DMF assim obtida contém 0,06% de água (v/v) conforme determinado pelo método de Karl Fischer. Um viscosímetro de Ostwald com tempo de escoamento superior a 450 s para água a 50°C foi utilizado nas medidas de viscosidade dos solventes e suas misturas. As densidades dos solventes e soluções foram determinadas com um picnômetro de Ostwald-Sprengel (10 cm³) e balança METTLER, modelo H51. Um ultratermostato U2C foi utilizado na termostatização (± 0,05°C) para todas as medidas.

Procedimento Experimental

Inicialmente foram calibrados o material volumétrico, o viscosímetro ($k = 1,16 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^2 \cdot \text{e}^2 \cdot \text{r}^2 = 0,99999$) e o picnômetro [$v = (10,3207 \pm 0,0002) \text{ cm}^3$] com água destilada e desionizada, entre 20 - 50°C. A dimetilformamida foi manipulada sob atmosfera de N₂ seco (White Martins S/A) e suas soluções aquosas foram usadas imediatamente após a preparação. Uma vez termostatizadas as soluções ou o solvente foram feitas as medidas do tempo de escoamento e densidade. Para a medida do tempo de escoamento foi utilizado um cronômetro com precisão de 0,1s. Os valores do tempo de escoamento e densidade para cada solvente ou solução utilizadas nos cálculos da viscosidade (η) representam a média de pelo menos cinco medidas.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

As viscosidades determinadas neste trabalho foram obtidas através da equação (1) na qual a contribuição para a energia cinética foi considerada desprezível.

$$\eta = kpt \quad (1)$$

onde k é a constante do viscosímetro, p é a densidade e t é o tempo de escoamento, sendo todas as unidades no sistema CGS.

A Tabela 1 mostra as densidades e viscosidades para o sistema DMF-H₂O em função da fração molar de DMF (X_{DMF}) e da temperatura. Na Fig. 1 estão os resultados de viscosidade em função da fração molar de dimetilformamida e da temperatura. As viscosidades e densidades obtidas para a dimetilformamida e para a mistura DMF-H₂O a 25°C estão de acordo com os dados da literatura^{4,11,12}.

A Fig. 2 mostra a viscosidade de excesso (η^E) obtida a partir da equação (2), vs X_{DMF} para as diferentes temperaturas.

$$\eta^E = \eta - X_{\text{H}_2\text{O}} \eta_{\text{H}_2\text{O}} - X_{\text{DMF}} \eta_{\text{DMF}} \quad (2)$$

As Figs. 1 e 2 mostram um máximo nas curvas η e η^E vs X_{DMF} para $X_{\text{DMF}} \approx 0,3$. Vários trabalhos na literatura têm observado um máximo aproximadamente nesta fração molar de DMF para diferentes propriedades físico-químicas deste sistema^{2,3,4,6,7}. Verifica-se também que o máximo diminui bastante com o aumento da temperatura, indicando que as forças de interação DMF-H₂O decrescem. A presença de máximo em algumas propriedades vs X_{DMF} tem sido interpretada como devida à formação de compostos entre DMF-H₂O^{1,4,10,13,14}. ASSARSSON e EIRICH¹⁵ também atribuíram à formação de compostos entre amida e água, a presença de máximo na curva η vs X_{amida} . O espectro Raman de soluções de DMF-H₂O mostrou a formação de ligações C=O... H₂O às expensas de ligações de hidrogênio H₂O-H₂O¹⁶, o que indica que a DMF atua destruindo a estrutura da água¹⁷. As entalpias de mistura DMF-H₂O³ foram interpretadas como consequência da interação entre o grupo C=O e água juntamente com o efeito de promoção da estrutura da água pelos grupos hidrofóbicos (CH₃) da dimetilformamida. PETERSEN¹⁸ mostrou que a ligação C = O ... H₂O é mais forte que as ligações H₂O-H₂O.

Todos estes fatores são indicativos de uma forte associação entre DMF-H₂O e

* Dados obtidos do CRC Handbook of Chemistry and Physics WEAST, R. C. (Ed.) (55th Edition CRC Press, Inc. 1974-5) p. F-11 e F-49.

Temp. °C	DMF	
	η (cP)	ρ (g/cm ³)
50	0,5468	0,98807
	0,650	0,9849
	0,928	0,9811
	1,201	0,9772
	1,273	0,9679
	1,305	0,9663
	1,258	0,9655
	0,847	0,9389
	0,603	0,9207
20	0,99823	0,99823
	0,9970	0,9970
	0,9986	0,9986
	0,9997	0,9997
	0,9946	0,9946
	0,9936	0,9936
	0,9920	0,9920
	0,9677	0,9677
	0,9488	0,9488
25	0,99707	0,99707
	0,9955	0,9955
	0,9960	0,9960
	1,261	0,9970
	1,931	0,9960
	2,677	0,9964
	2,841	0,9964
	2,883	0,9963
	2,833	0,9879
	2,386	0,9835
	1,285	0,9582
	0,799	0,9396
30	0,99567	0,99567
	0,9937	0,9937
	0,9932	0,9932
	1,468	0,9875
	1,482	0,9875
	2,012	0,9852
	2,110	0,9769
	2,172	0,9751
	2,091	0,9745
	1,175	0,9484
	0,753	0,9300
40	0,99224	0,99224
	0,982	0,982
	0,9829	0,9829
	1,613	0,9679
	1,617	0,9679
	1,580	0,9655
	0,985	0,9389
	0,668	0,9207

TABELA 1 — Densidades e Viscosidades de Soluções de Dimetilformamida e Água a Diferentes Temperaturas.

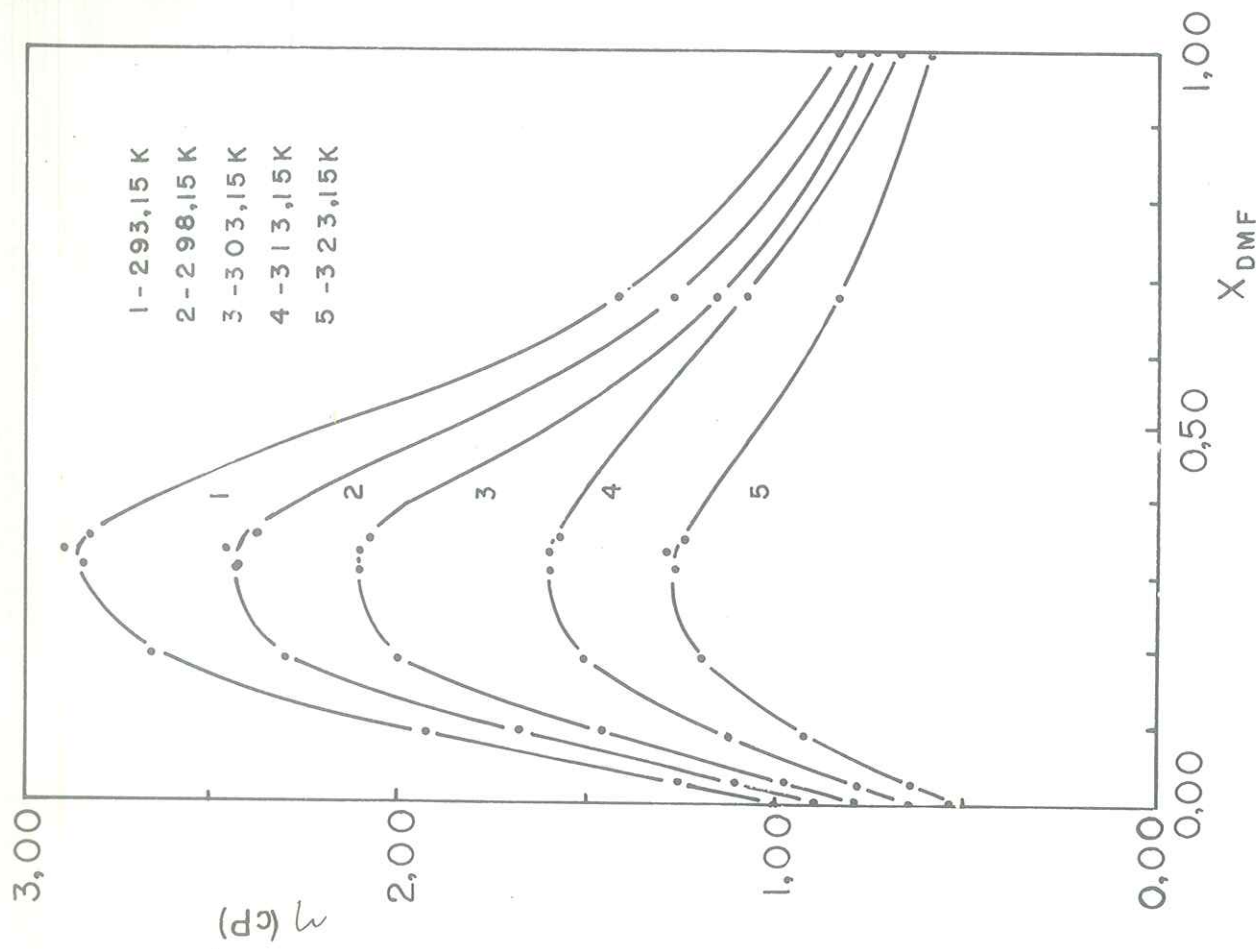


FIG. 1 — Viscosidade para misturas DMF-H₂O vs fração molar de dimetilformamida a diferentes temperaturas.

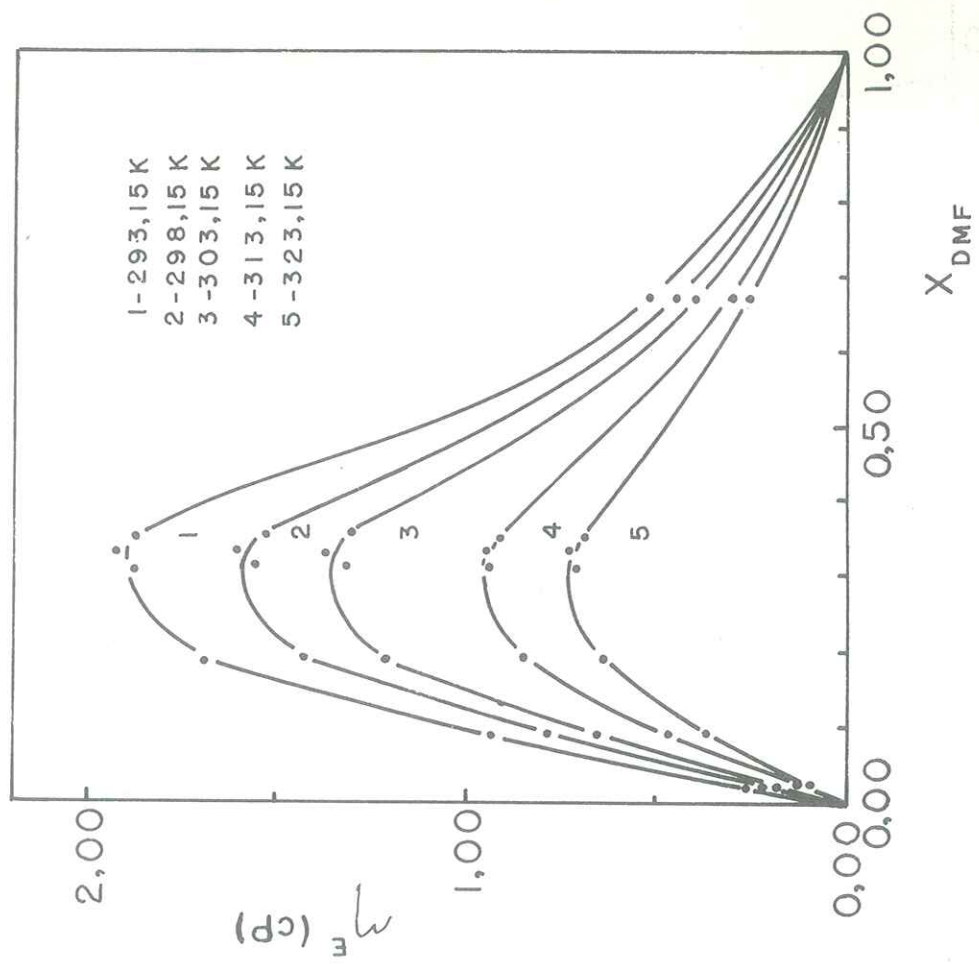


FIG. 2 — Viscosidade de excesso para misturas DMF-H₂O vs fração molar de dimetilformamida a diferentes temperaturas.

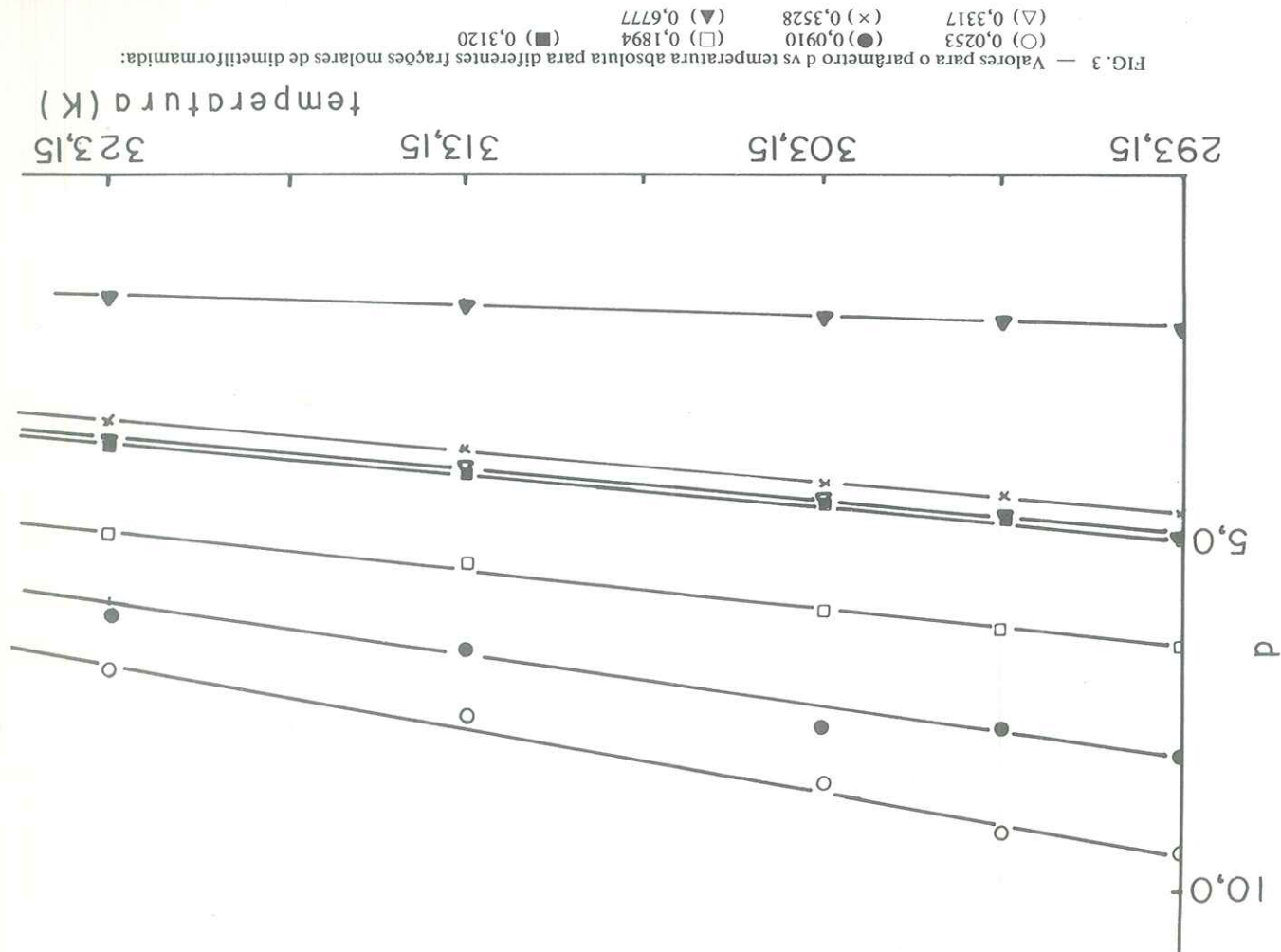


FIG. 3 — Valores para o parâmetro d vs temperatura absoluta para diferentes frações molares de dimetilformamida:

podem sugerir a formação de compostos. Os valores de η^E podem ser discutidos sob o ponto de vista de interações moleculares^{19,20}. Os valores de η^E são positivos para sistemas onde há transferência de carga ou interações por pontes de hidrogênio que podem resultar na formação de espécies complexas. O máximo na curva η^E vs X_{DMF} pode ser associado à formação de complexos estáveis²⁰. ARRHENIUS²¹ propôs a seguinte expressão para a viscosidade de uma solução binária:

$$\ln \eta = X_1 \ln \eta_1 + x_2 \ln \eta_2 \quad (3)$$

onde, X e η representam a fração molar e a viscosidade de cada componente, respectivamente. Porém, são encontrados desvios positivos e negativos desta equação, de modo que ela representa a viscosidade das soluções nas quais as interações entre os componentes são negligenciáveis. A equação (4) foi sugerida por GRUNBERG & NISSAN²² para expressar a viscosidade de uma mistura binária:

$$\ln \eta = x_1 \ln \eta_1 + x_2 \ln \eta_2 + x_1 x_2 d \quad (4)$$

onde d representa uma medida da força de interação entre os componentes^{19,22}. A Fig. 3 mostra graficamente os valores de d vs $T(^{\circ}K)$ para as diferentes frações molares de DMF, calculados pela equação (4) com η em cP. Nesta figura observa-se que d é positivo para todas as frações molares e diminui com a temperatura. Valores de d positivos foram encontrados para sistemas que apresentam desvios negativos da lei de Raoult²². Estas curvas são lineares no intervalo de temperaturas estudadas e $(-\frac{\partial d}{\partial T})_X$ é negativo e aproximadamente constante para frações molares de DMF entre 0.30 e 0.35. O valor negativo de $(-\frac{\partial d}{\partial T})_X$ mostra que a força de interação DMF-H₂O diminui com o aumento da temperatura conforme esperado. Para qualquer composição fixa os valores de d variam com a forma de interação entre os componentes de forma similar aos valores de η^E nas diferentes temperaturas. É interessante notar

também que os valores de d para as frações molares de DMF entre 0.30 e 0.35 são muito próximos, enquanto variam bastante quando X_{DMF} varia de ≈ 0 a ≈ 1 . Os valores de d mudam bastante com a composição quando forças de interação específicas podem variar com a composição.

Todas as observações e considerações feitas até aqui sugerem a presença de interações muito fortes entre DMF-H₂O que podem ser interpretadas como formação de espécies complexas.

Considerando-se a teoria das velocidades absolutas²³, a viscosidade está relacionada com a energia livre necessária para uma molécula vencer o campo de força atrativo produzido pelas suas vizinhas, de modo que ela possa pular para uma nova posição de equilíbrio. Desta forma, o desvio na viscosidade da mistura em relação ao dado pela equação (4) relaciona-se à energia livre de mistura ou energia livre de excesso. Por esta teoria a influência da temperatura sobre a viscosidade pode ser dada pela expressão abaixo:

$$\eta = A \exp \left| \frac{\Delta G^{\ddagger}}{RT} \right| \quad (5)$$

onde, ΔG^{\ddagger} é a energia de ativação para o escoamento viscoso. A Tabela 2 mostra os valores para a energia livre de ativação

TABELA 2 — Energia livre de ativação para o escoamento viscoso obtida a partir de $\ln \eta$ vs T^{-1} (ΔG^{\ddagger} e $\ln \eta^E$ vs $T^{-1}(\Delta G^{\ddagger E})$ para água, DMF e suas misturas.

X_{DMF}	ΔG^{\ddagger} (kJmol ⁻¹)	$\Delta G^{\ddagger E}$ (kJmol ⁻¹)
0,0000	15,84	—
0,0253	17,44	25,39
0,0910	19,41	24,64
0,1894	21,19	25,88
0,3120	21,07	25,78
0,3317	21,04	25,66
0,3528	21,23	26,31
0,6777	13,71	18,89
1,0000	9,10	—

para o escoamento viscoso obtidas a partir das inclinações de retas de $\ln \eta$ vs $1/T$, onde T é a temperatura absoluta e η é a viscosidade da solução ou viscosidade de excesso obtido a partir da equação (2), para diferentes frações molares de DMF. Os valores de $\Delta G^{\#}$ para as soluções são bem superiores aos dos componentes puros evidenciando mais uma vez a interação entre os componentes do sistema estudado.

CONCLUSÕES

A viscosidade das soluções e de excesso crescem até um máximo,

($X_{DMF} \approx 0.3$) para todas as temperaturas aqui estudadas. Para qualquer composição fixa, o aumento da temperatura produz um decréscimo no máximo sem promover um deslocamento apreciável do mesmo. Os valores positivos de η^E e d , parâmetros que caracterizam a interação entre os componentes da mistura, são interpretados em termos de fortes interações entre DMF-H₂O que pode sugerir a formação de espécies complexas. A forte interação é sugerida também pelos altos valores da energia livre de ativação para o escoamento viscoso, quando comparadas às obtidas para os componentes puros.

BENEDETTI, A. V. et alii — Dimethylformamide-water mixtures. I — Viscosity at different temperatures. Ecl. Quím., São Paulo, 8:33-41, 1983.

ABSTRACT: Viscosities at (293.15; 298.15; 303.15 and 323.15) \pm 0.05K have been measured for mixtures of dimethylformamide with water (DMF-H₂O). The η s vs X_{DMF} and η^E vs X_{DMF} curves showed a maximum at $X_{DMF} \approx 0.3$. The values of the quantity η^E which refer to the deviations from the rectilinear dependence of viscosity η of mixture on mole fraction have been calculated. Also the values of the parameter d have been calculated from the expression $\ln \eta = x_1 \ln \eta_1 + x_2 \ln \eta_2$. The η^E and d values are positive showing a strong interaction between DMF-water. This is also suggested by the $\Delta G^{\#}$ values obtained from $\eta = A \exp(\Delta G^{\#}/RT)$.

KEY-WORDS: Viscosity; dimethylformamide; water.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. GELLER, B.E. - Zh. Fiz. Khim., 1961, 35, 1105.
2. PETERS, H. & TAPPE, E. — Monatsber. Dtsch. Akad. Wiss., 1967, 9, 692.
3. CILENSE, M. et alii - Thermochim. Acta, 1983, 63, 151.
4. BLANKENSHIP, F. & CLAMPITT, B. - Proc. Oklahoma Acad. Sci., 1950, 31, 106.
5. KESSLER, Y.M. et alii - Zh. Fiz. Khim., 1981, 55, 2682.
6. VISSER, C. et alii — J. Chem. Eng. Data, 1977, 22, 74.
7. SAPHON, S. & BITTRICH, H.J. - Z. Phys. Chem. Leipzig, 1973, 252, 113.
8. DOUHÉRET, M.M.G. & MORENAS, M. C.R. Acad. Sci., Ser. C., 1967, 264, 729.
9. KAWAIZUMI, F. et alii - Bull. Chem. Soc. Jpn., 1977, 50, 2229.
10. KAWAIZUMI, F. et alii — Bull. Chem. Soc. Jpn, 1979, 52, 3135.
11. BRUMMER, S.B. - J. Chem. Phys., 1965, 42, 1636.
12. GOPAL, R. & RASTOZI, P.P. - Z. Physik, Chem. Neue Folge, Bd., 1970, 69, 1.
13. VERTAKOV, E.S. et alii - Zh. Strukt. Khim., 1980, 21, 91.
14. MISKUSTIN, A.I. & KESSLER, Yu. M. - Zh. Strukt. Khim., 1974, 15, 205.
15. ASSARSSON, P. & EIRICH, F.R. - J. Phys. Chem, 1968, 72, 2710.
16. RODGERS, G. E. & PLANE, R. A. — J. Chem. Phys., 1975, 63, 818.
17. SWENSON, C.A. - Arch. Biochem. Biophys., 1966, 117, 494.
18. PETERSEN, R.C. - J. Phys. Chem., 1960, 64, 184.

19. FORT, R. J. & MOORE, W. R. — Trans. Faraday Soc., 1966, 62, 1112.
20. NIGAM, R.K. & SINGH, P.P. - Indian J. Chem., 1971, 9, 691.
21. ARRHENIUS, S. - Z. Physik. Chem., 1887, 1, 285.
22. GRUNBERG, L. & NISSAN, A. H. - Nature, 1949, 164, 799.
23. GLASSTONE, S. et alii - The theory of rate processes. New York, McGraw-Hill, 1941, cap. 9.

Recebido em 08.02.83.