

Efecto de la Temperatura sobre la Viscosidad de Soluciones Acuosa Diluidas de 1,2-Pentanodiol

Manuel S. Páez^{1*}, Jennifer Lafont² y Alfonso A. Portacio²

Universidad de Córdoba, Facultad de Ciencias Básicas, (1) Departamento de Química, (2) Departamento de Física, Carrera 6 No. 76-103, Km 3, vía Cereté, Córdoba-Colombia (e-mail: mspaezm@unal.edu.co)

*autor a quien debe ser dirigida la correspondencia

Resumen

Se determinó la viscosidad de las soluciones acuosas diluidas de 1,2-pentanodiol a varias temperaturas entre 283 y 308 K usando un viscosímetro Ubbelohde. Se evaluaron los coeficientes B de viscosidad, la variación dB/dT , la entalpía, entropía y energía libre de Gibbs de activación. Se encontró que el coeficiente B, disminuye con el aumento de la temperatura. Los valores obtenidos para dB/dT son pequeños y negativos para todas las temperaturas, lo cual indica que el 1,2-pentanodiol tiene un efecto formador sobre la estructura del agua y la presencia de interacciones específicas causadas por uniones hidrógeno entre el diol y el agua.

Palabras clave: viscosidad, soluciones acuosas, efecto de la temperatura, 1,2-pentanodiol

Effect of the Temperature on the Viscosity of Diluted Aqueous Solutions of 1,2-Pentanediol

Abstract

Viscosity of diluted aqueous solutions of 1,2-pentanediol was determined at several temperatures between 283 and 308 K, using an Ubbelohde viscometer. The B coefficients for viscosity, the variation dB/dT , the enthalpy, the entropy and the free Gibbs activation energy were evaluated. It was found that the B coefficient decreases as the temperature increases. The values obtained for dB/dT are both low and negative for all the temperature measures, which indicate that the 1,2-pentanediol has a structure forming effect on water and the presence of specific interactions caused by hydrogen bonds between diol and water.

Keywords: viscosity, aqueous solutions, temperature effects, 1,2-pentanediol

INTRODUCCION

Los alcanodiolos constituyen los modelos estructurales más simples de polioles. Se ha encontrado (George y Sastry, 2003) que la adición de polioles previene la desnaturalización de proteínas en medios acuosos, disminuye la temperatura de congelación del agua en soluciones acuosas y conducen a la reorganización de las estructuras tridimensionales (3D) del agua. El mecanismo implicado en estos procesos no se conoce. La posibilidad de formar enlace de hidrógeno intramolecular en moléculas de alcanodiolos y su tendencia a formar enlace de hidrógeno con otras moléculas, es un comportamiento interesante en soluciones acuosas. Los estudios sobre la viscosidad de soluciones acuosas de alcanodiolos son limitados. Varios trabajos (Yang y Zhou, 2004) han sido realizados con dioles de cadena corta a 298,15 K. Sin embargo muy pocos datos han sido registrados en la literatura para alcanodiolos de cadena larga y a otras temperaturas (Jadzyn et al., 2002).

De ahí que el interés de los autores de este trabajo, consistió en realizar un estudio del efecto que la temperatura ejerce sobre la viscosidad de las soluciones acuosas de 1,2-pentanodiol, con el propósito de obtener información relevante de las interacciones que ocurren en la solución. Para lograr este objetivo, los datos de viscosidad relativa fueron correlacionados a través de la ecuación de Tsangaris – Martín (Hua, 2006); mientras que los datos de viscosidad absoluta fueron analizados con base en la teoría de Eyring (Aznarez et al., 2008; Pang et al., 2007; Kamalendra, 2006). La desviación de viscosidad fue evaluada y analizada de acuerdo con la ecuación sugerida por Parsa y Haghro (2008).

MATERIALES Y METODOS

Como reactivo se utilizó el 1,2-pentanodiol del 96% de pureza, Aldrich. El agua empleada para la calibración de los equipos y la preparación de las soluciones fue doblemente destilada, con una conductividad menor que $2 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$. Todas las soluciones fueron preparadas por el método de pesada, por triplicado usando una balanza OHAUS con una sensibilidad de $\pm 10^{-5}$ g en el rango más bajo. La densidad de las soluciones fue medida usando picnómetros de cuello capilar, tipo Wood y Brusie con una incertidumbre de $\pm 10^{-5}$ g·cm⁻³. La capacidad de estos picnómetros es de aproximadamente 80 cm³ los cuales fueron calibrados con agua a las temperaturas de trabajo. La viscosidad fue determinada usando un viscosímetro de Ubbelohde de nivel suspendido, con tiempos de flujo próximos a 300 s para el agua. Los tiempos de flujo son resultado del promedio de quince medidas independientes. La reproducibilidad fue en todos los casos mejor que 0.05% y incertidumbre en la determinación de la viscosidad fue de ± 0.001 mPa s. Todas las medidas se realizaron en un baño a temperatura constante controlada y las variaciones de temperatura en el mismo se registraron con un termómetro Fluke Hart Scientific de alta precisión con una incertidumbre de ± 0.005 K.

RESULTADOS Y DISCUSION

La viscosidad del sistema 1,2-pentanodiol + agua a las temperaturas de trabajo fueron calculadas desde las medidas de densidad y tiempos de flujo de cada mezcla. Los datos de viscosidad fueron obtenidos a partir de la ecuación (1) (Mohsen-Nia, et al., 2005),

$$\eta = \alpha \rho t - \beta \rho / t \quad (1)$$

Donde α y β son las constantes del viscosímetro, ρ es la densidad y t es el tiempo de flujo.

La viscosidad relativa fue determinada como la razón de la viscosidad de la solución y del solvente respectivamente, los resultados se muestran correlacionados en la figura 1. Estas viscosidades a su vez se ajustaron a partir de la ecuación Tsangaris – Martín (Hua, 2006) la cual se escribe como sigue.

$$\eta_r = 1 + Bm + Dm^2 \quad (2)$$

Donde m es la molalidad, η_r es la viscosidad relativa, B es un coeficiente que relaciona el tamaño y la forma del soluto en la molécula y los efectos de solvatación, mientras D según Hua (2006), representa un parámetro cuantitativo de interacción soluto-soluto y soluto-solvente a altas concentraciones.

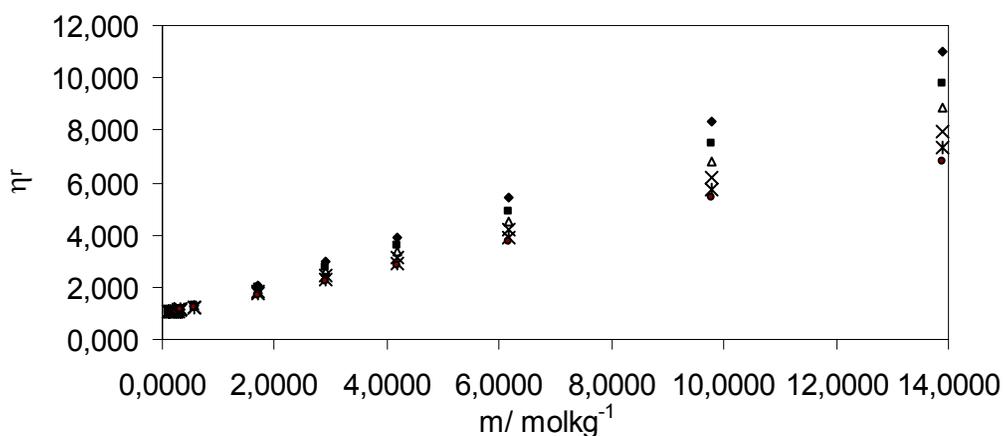


Fig. 1: Viscosidad relativa de soluciones acuosas de 1,2 – pentanodiol en función de la molalidad para ◆283,15; ■288,15; Δ293,15; × 298,15; * 303,15, ● 308,15 K

Experimentalmente se ha encontrado que el signo de dB/dT refleja el efecto de los solutos sobre la estructura del agua e indica el comportamiento hidrofóbico del soluto. El signo negativo se atribuye a que el soluto tiene un efecto formador sobre la estructura del agua y el signo positivo a que el soluto tiene un efecto disruptor (Hua, 2006). Los resultados para los coeficientes B con sus respectivas desviaciones estándar y la variación de B respecto a la temperatura, se muestran en la tabla 1.

Tabla 1: Coeficientes B y dB/dT para soluciones acuosas de 1,2 – pentanodiol en función de la temperatura

T/K	1,2-pentanodiol	
	$B/\text{kg mol}^{-1}$	dB/dT
283,15	$0,71 \pm 0,02$	-0,0235
288,15	$0,63 \pm 0,02$	-0,0225
293,15	$0,57 \pm 0,01$	-0,0215
298,15	$0,52 \pm 0,01$	-0,0205
303,15	$0,47 \pm 0,01$	-0,0195
308,15	$0,42 \pm 0,01$	-0,0185

En este trabajo no se analiza el coeficiente D , dado que la incertidumbre experimental en la determinación de este parámetro es mucho mayor que el parámetro mismo. Es evidente de los resultados presentados en la tabla 1, que este soluto se comporta hidrofóbicamente y en consecuencia puede ser catalogado como un soluto formador de la estructura del agua.

La desviación de viscosidad fue calculada por la ecuación (3) (Parsa y Haghro, 2008).

$$\Delta\eta = \eta_m - (\eta_1 x_1 + \eta_2 x_2) \quad (3)$$

Donde η_m , η_1 , η_2 , x_1 y x_2 son respectivamente la viscosidad de la mezcla, la viscosidad del agua, la viscosidad del 1,2-pentanodiol, la fracción molar del agua en la mezcla y la fracción molar del 1,2-pentanodiol en la mezcla.

En la figura 2, se correlacionan las desviaciones de viscosidad en función de la fracción molar para cada una de las temperaturas de trabajo. Experimentalmente se ha encontrado (Kapadi et al., 2001) que valores negativos de la desviación de viscosidad pueden ser interpretados considerando las fuerzas de los enlaces hidrógeno intermoleculares, el tamaño y la forma molecular de los componentes, de tal manera que grandes valores negativos de la desviación de viscosidad podrían indicar la formación de estructuras cíclicas de multimeros de especies diol-agua. Además el efecto de la temperatura sobre una mezcla diol-agua puede ser analizado de la siguiente manera: si al aumentar la temperatura los valores la desviación de viscosidad decrecen en valor absoluto entonces existe un debilitamiento de las interacciones diol-agua, si aumentan en valor absoluto las interacciones diol-agua se fortalecen. Puede verse de los resultados de la figura 2, que las desviaciones de viscosidad de las mezclas acuosas de 1,2-pentanodiol son todas negativas y sus valores disminuyen en valor absoluto con la temperatura, lo cual indica que las interacciones diol-agua se debilitan al aumentar la temperatura.

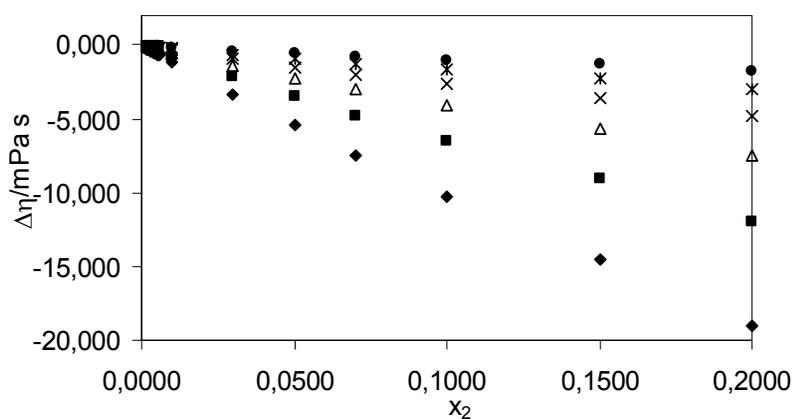


Fig. 2: Desviación de viscosidad ($\Delta\eta$) de las soluciones acuosas de 1, 2 – pentanodiol en función de la fracción molar a las temperaturas: ◆283,15; ■288,15; △293,15; × 298,15; * 303,15; ● 308,15K

Finalmente, los parámetros termodinámicos de activación pueden ser evaluados aplicando la teoría de las velocidades absolutas de Eyring (Kapadi et al., 2001; Aznarez et al., 2008; Pang et al., 2007; Kamalendra, 2006), según la cual la viscosidad dinámica de un fluido Newtoniano está dada por:

$$\eta = \frac{hN}{V_m} \exp\left(\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}\right) = \frac{hN}{V} \exp\left(\frac{\Delta H^\ddagger}{RT} - \frac{\Delta S^\ddagger}{R}\right) \quad (4)$$

Donde h es la constante de Planck, N es número de Avogadro, V_m es el volumen molar del líquido, $\Delta G^\ddagger, \Delta H^\ddagger, \Delta S^\ddagger$ es la energía libre de Gibbs, la entalpía y la entropía de activación para el flujo viscoso, respectivamente y T es la temperatura absoluta. De acuerdo con esta teoría grandes valores positivos de ΔG^\ddagger podrían asociarse con la formación de complejos a través de enlaces de hidrógeno intermoleculares entre moléculas similares y disimilares. A su vez este parámetro fue evaluado aplicando la ecuación (5) en la cual $\Delta H^\ddagger, \Delta S^\ddagger$ se obtienen de la gráfica de $\ln(\eta V_m/hN)$ contra $1/T$. Un ejemplo del cálculo de $\Delta H^\ddagger, \Delta S^\ddagger$ se muestra la figura 3, la cual es realizada para una molalidad de $0,1391 \text{ kgmol}^{-1}$.

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger \quad (5)$$

Los resultados de $\Delta G^\ddagger, \Delta H^\ddagger, \Delta S^\ddagger$ se muestran en la tabla 2, y como puede notarse ΔG^\ddagger presenta valores positivos para todas las concentraciones, los cuales disminuyen con el aumento de la temperatura, indicando que las interacciones diol-agua se debilitan al aumentar la temperatura, lo

que es consistente con los resultados obtenidos previamente, a partir de la pendiente dB/dT y de las desviaciones de viscosidad.

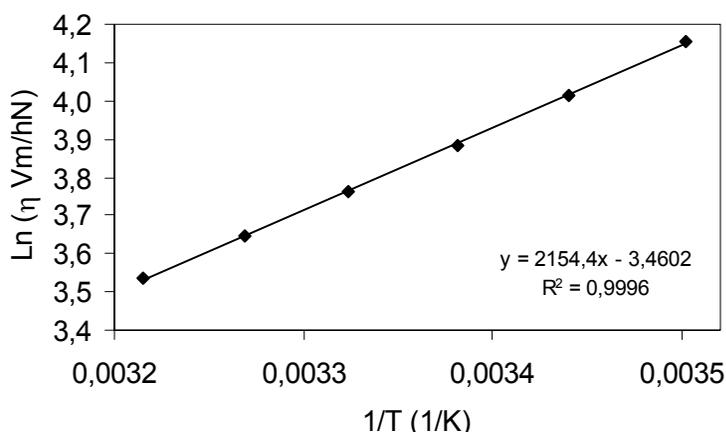


Fig. 3: Correlación del $\ln(\eta V_m/hN)$ en función del inverso de la temperatura para una molalidad de $0,1391 \text{ kgmol}^{-1}$

Tabla 2: Energía libre de Gibbs, entalpía y entropía de activación para el proceso de flujo en función de la molalidad y la temperatura

1,2-pentanodiol + agua			T/K					
m/ kgmol ⁻¹	$\Delta H^*/\text{kJmol}^{-1}$	$\Delta S^*/\text{Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$	283.15	288.15	293.15	298.15	303.15	308.15
			$\Delta G^*/\text{kJ mol}^{-1}$					
0,1112	17,82 ± 0,18	28,58 ± 0,61	9,73 ± 0,11	9,59 ± 0,11	9,44 ± 0,11	9,30 ± 0,11	9,16 ± 0,11	9,01 ± 0,11
0,1391	17,91 ± 0,18	28,77 ± 0,62	9,77 ± 0,11	9,62 ± 0,11	9,48 ± 0,11	9,33 ± 0,11	9,19 ± 0,11	9,05 ± 0,11
0,1670	17,97 ± 0,18	28,86 ± 0,60	9,80 ± 0,11	9,66 ± 0,11	9,51 ± 0,11	9,37 ± 0,11	9,22 ± 0,11	9,08 ± 0,11
0,1950	18,10 ± 0,23	29,19 ± 0,79	9,84 ± 0,14	9,69 ± 0,14	9,55 ± 0,14	9,40 ± 0,14	9,25 ± 0,14	9,11 ± 0,14
0,2229	18,16 ± 0,22	29,33 ± 0,73	9,88 ± 0,13	9,73 ± 0,13	9,58 ± 0,13	9,43 ± 0,13	9,28 ± 0,13	9,13 ± 0,13
0,2509	18,30 ± 0,23	29,50 ± 0,79	9,91 ± 0,14	9,77 ± 0,14	9,62 ± 0,14	9,47 ± 0,14	9,32 ± 0,14	9,17 ± 0,14
0,2789	18,31 ± 0,20	29,53 ± 0,67	9,94 ± 0,12	9,80 ± 0,12	9,65 ± 0,12	9,50 ± 0,12	9,35 ± 0,12	9,20 ± 0,12
0,3070	18,35 ± 0,32	29,56 ± 0,11	9,98 ± 0,14	9,83 ± 0,14	9,68 ± 0,14	9,54 ± 0,14	9,39 ± 0,14	9,24 ± 0,14
0,3351	18,44 ± 0,24	29,72 ± 0,08	10,02 ± 0,11	9,87 ± 0,11	9,73 ± 0,11	9,58 ± 0,11	9,43 ± 0,11	9,28 ± 0,11
0,5607	19,45 ± 0,26	32,27 ± 0,09	10,31 ± 0,11	10,15 ± 0,11	9,99 ± 0,11	9,83 ± 0,11	9,67 ± 0,11	9,50 ± 0,11
1,7168	23,31 ± 0,45	41,34 ± 0,15	11,60 ± 0,18	11,39 ± 0,18	11,19 ± 0,18	10,98 ± 0,18	10,77 ± 0,18	10,57 ± 0,18
2,9215	25,53 ± 0,31	45,64 ± 0,11	12,61 ± 0,12	12,38 ± 0,12	12,15 ± 0,12	11,93 ± 0,12	11,70 ± 0,12	11,47 ± 0,12
4,1780	26,63 ± 0,06	46,63 ± 0,10	13,43 ± 0,06	13,19 ± 0,06	12,96 ± 0,06	12,73 ± 0,06	12,49 ± 0,06	12,26 ± 0,06
6,1676	27,88 ± 0,46	47,47 ± 0,16	14,43 ± 0,19	14,20 ± 0,19	13,96 ± 0,19	13,72 ± 0,19	13,49 ± 0,19	13,25 ± 0,19
9,7956	29,71 ± 0,49	49,08 ± 0,17	15,82 ± 0,21	15,57 ± 0,21	15,33 ± 0,21	15,08 ± 0,21	14,83 ± 0,21	14,59 ± 0,21
13,8771	30,95 ± 0,48	50,05 ± 0,10	16,78 ± 0,23	16,53 ± 0,23	16,28 ± 0,23	16,03 ± 0,23	15,78 ± 0,23	15,53 ± 0,23
Puro	47,94 ± 0,48	80,68 ± 0,16	25,10 ± 0,20	24,70 ± 0,20	24,29 ± 0,20	23,89 ± 0,20	23,48 ± 0,20	23,08 ± 0,20

CONCLUSIONES

Para las soluciones acuosas de 1,2-pentanodiol la viscosidad disminuye con el aumento de la temperatura y aumenta con la concentración del soluto.

El coeficiente B disminuye sensiblemente con el aumento de la temperatura. La pendiente dB/dT es pequeña y negativa para las temperaturas estudiadas, lo cual podría indicar que el 1,2-pentanodiol tiene un efecto formador sobre la estructura del agua, debido a que el efecto de la cadena apolar sobrepasa la contribución de la hidratación hidrofílica.

Las desviaciones de viscosidad todas son negativas y aumentan en valor absoluto con el aumento de la concentración del soluto y de la temperatura. Los grandes valores negativos de desviaciones de viscosidad podrían estar asociados con la hidratación de las moléculas de soluto.

Para las soluciones acuosas del 1,2-pentanodiol la energía libre, la entropía y la entalpía de activación tienen valores positivos que aumentan con la concentración del soluto. Este comportamiento se explica considerando que las interacciones específicas por uniones hidrógeno entre el diol y el agua se favorecen en comparación a las interacciones diol–diol o agua–agua.

NOMENCLATURA

m	Molalidad	N	Número de Avogadro
η_r	Viscosidad relativa	h	Constante de Planck
η_m	Viscosidad de la mezcla	D	Coefficientes D de viscosidad
η_2	Viscosidad del 1,2-pentanodiol	B	Coefficientes B de viscosidad
η_1	Viscosidad del agua	ρ	Densidad
α y β	Constantes del viscosímetro	ΔG^\ddagger	Energía libre de Gibbs de activación
x_2	Fracción molar de 1,2-pentanodiol	ΔH^\ddagger	Entalpía de activación
x_1	Fracción molar de agua	ΔS^\ddagger	Entropía de activación
V_m	Volumen molar	T	Temperatura absoluta
t	Tiempo de flujo		

REFERENCIAS

Aznarez, S. y otros tres autores; Viscosimetric behaviour of n-alkanols with triethylene glycol monomethyl ether at different temperatures. *Journal of Molecular Liquids*: 139(1-3), 131–137 (2008).

George, J. y N.V. Sastry; *Densities, Dynamic Viscosities, Speeds of Sound, and Relative Permittivities for Water + Alkanediols (Propane-1,2- and -1,3-diol and Butane-1,2-, -1,3-, -1,4-, and -2,3-Diol) at Different Temperatures*. *J. Chem. Eng. Data*: 48(6), 1529-1539 (2003).

Hua, Z; *Viscosity B-coefficients and standard partial molar volumes of amino acids, and their roles in interpreting the protein (enzyme) stabilization*. *Biophysical Chemistry*: 122(3) 157–183 (2006).

Jadzyn, J., G. Czechowski y T. Stefaniak; *Viscosity of a Series of 1,2-Alkanediols*. *J. Chem. Eng. Data*: 47 (4) 978-979 (2002).

Kapadi, U.R., y otros cuatro autores; *Studies of viscosity and excess molar volume of binary mixtures of propane-1,2 diol with water at various temperatures*. *Fluid Phase Equilibria*: 192(1-2) 63–70 (2001).

Kamalendra, N; *The Thermodynamic Excess Properties of Binary Mixtures: I. Hexanol-1 + o-Xylene*. *J Solution Chem*: 35(7),1017–1028 (2006).

Mohsen-Nia, M., H. Modarress y H. Rasa; *Measurement and Modeling of Density, Kinematic Viscosity, and Refractive Index for Poly(ethylene Glycol) Aqueous Solution at Different Temperatures*. *J. Chem. Eng. Data*: 50(5), 1662-1666 (2005).

Pang, F. y otros tres autores; *Densities and viscosities of aqueous solutions of 1-propanol and 2-propanol at temperatures from 293.15 K to 333.15 K*. *Journal of Molecular Liquids*: 136(1-2), 71–78(2007).

Parsa, J. y Haghro, M; *Excess molar volume and viscosity deviation for binary mixtures of polyethylene glycol dimethyl ether 250 with 1,2-alkanediols (C3–C6) at T = (293.15 to 323.15) K*. *J. Chem. Thermodynamics*: 40(5), 782–788 (2008).

Yang, C. y Ma.P. Zhou; *Excess Molar Volume, Viscosity, and Heat Capacity for the Mixtures of 1,4-Butanediol + Water at Different Temperatures*. *J. Chem. Eng. Data*: 49 (3) 582-587 (2004).

Copyright of Información Tecnológica is the property of Centro de Informacion Tecnologica (CIT) and its content may not be copied or emailed to multiple sites or posted to a listserv without the copyright holder's express written permission. However, users may print, download, or email articles for individual use.