

PREDIÇÃO DO COEFICIENTE DE EXPANSÃO TÉRMICA DOS ÉSTERES: PROPIONATO DE ETILA, ISOVALERATO DE ETILA E HEXANOATO DE ETILA

PREDICTION OF THERMAL EXPANSION COEFFICIENT OF ESTERS: ETHYL PROPIONATE, ETHYL ISOVALERATE AND ETHYL HEXANOATE

César Augusto Canciam

Universidade Tecnológica Federal do Paraná - Campus Ponta Grossa, Avenida Monteiro Lobato, km 04, Ponta Grossa, Paraná, CEP: 84016-210, canciam@utfpr.edu.br

RESUMO

O conhecimento do coeficiente de expansão térmica de uma substância é importante para avaliar o impacto da dilatação térmica sobre a medição volumétrica. O presente trabalho teve por objetivo prever o coeficiente de expansão térmica dos ésteres: propionato de etila, isovalerato de etila e hexanoato de etila. Para tanto, foi realizada uma análise de regressão linear de dados experimentais da densidade de cada éster em função da temperatura. Estes valores foram encontrados em outro trabalho. Os valores do coeficiente de expansão térmica para os ésteres estudados encontram-se entre $7,8473 \times 10^{-4}$ e $9,7736 \times 10^{-4} \text{K}^{-1}$. Em todos os casos, os coeficientes de correlação foram próximos da unidade, classificando a correlação linear como muito forte.

Palavras-chave: Dilatação; Coeficiente; Ésteres; Predição; Regressão.

ABSTRACT

The knowledge of thermal expansion coefficient of a substance is important to evaluate the impact of thermal expansion of the volumetric measurement. This study aimed to predict the thermal expansion coefficient of esters: ethyl propionate, ethyl isovalerate and ethyl hexanoate. For this purpose, there was a linear regression analysis of experimental data of density of each ester in a function of temperature. These values were found in another study. The thermal expansion coefficients for esters studied are between 7.8473×10^{-4} and $9.7736 \times 10^{-4} \text{K}^{-1}$. In all cases, the correlation coefficients were near to unit, classifying as very strong linear correlation.

Keywords: Dilatation; Coefficient; Esters; Prediction; Regression.

1. INTRODUÇÃO

Os ésteres são compostos orgânicos derivados dos ácidos carboxílicos pela substituição da hidroxila por um grupo alquila (proveniente de álcoois) ou arila (proveniente de fenóis). São substâncias, via de regra, presentes no estado líquido; menos densas que a água e que apresentam ponto de ebulição normal, devido à ausência de ligações de hidrogênio (Campos *et al.*, 1997; Skoronski, 2006).

Devido à presença de dois átomos de oxigênio e ao ângulo formado entre as ligações dos átomos no grupo funcional, as moléculas dos ésteres apresentam certa polaridade. Essa polaridade é mais acentuada em ésteres de cadeia carbônica pequena (massa molecular pequena), em que predominam as interações intermoleculares do tipo dipolo permanente-dipolo permanente. À medida que a massa molecular aumenta, a polaridade vai se tornando menor e passam a existir interações intermoleculares do tipo dipolo instantâneo-dipolo induzido ou também chamadas de forças de Van der Waals (Campos *et al.*, 1997; Solomons; Fryhle, 2009).

Os ésteres de menor massa molecular são líquidos e conforme aumenta a massa molecular passam de líquidos oleosos e viscosos a sólidos (Solomons; Fryhle, 2009).

Ésteres com até três átomos de carbono são praticamente solúveis em água. Demais ésteres são insolúveis em água. Ésteres de maior massa molecular são solúveis em muitos solventes orgânicos apolares e pouco polares como hidrocarbonetos aromáticos, haletos de alquila e éteres, devido às interações do tipo dipolo instatâneo- dipolo induzido (Skoronski, 2006; Solomons; Fryhle, 2009).

Os ésteres são frequentemente empregados como solventes em reações orgânicas porque formam um meio reacional moderadamente polar e aprótico. É por esse motivo que os ésteres são utilizados como solventes em diversos setores industriais como petroquímica, alimentos, cosméticos, tintas e vernizes, entre outros (Skoronski, 2006).

Destaca-se também a utilização dos ésteres como plastificantes e secantes. Os ésteres são encontrados de maneira natural em condimentos, flores e frutas (Costa *et al.*, 2004; Garcia, 2008).

Um grande número de ésteres é volátil e apresenta odor geralmente agradável, sendo que muitos deles são utilizados na indústria de perfumes ou na formulação de aromas empregados nos alimentos (Bruice, 2006).

O hexanoato de etila (ou caproato de etila), juntamente com o butirato de etila, compõe 95% do total de ésteres responsáveis pelo aroma do suco de maracujá-amarelo (Bruice, 2006).

Já o propionato de etila é encontrado em toletes de cana-de-açúcar fermentados (Duarte *et al.*, 2003). Enquanto que o isovalerato de etila é um dos aromas frutais produzidos por culturas de *Pseudomonas* (Pereira, 2007).

A densidade (d) é uma propriedade da matéria que está intimamente relacionada com a temperatura e a pressão. De acordo com Chung e colaboradores (1996), a densidade é uma das mais fundamentais propriedades de um material e está intrinsecamente relacionada com outras propriedades. Uma dessas propriedades é o coeficiente de expansão térmica (β).

O coeficiente de expansão térmica é uma propriedade termodinâmica que está relacionada com a resposta dos materiais à aplicação de calor. E fornece uma medida da variação da densidade em resposta a uma mudança de temperatura, sob uma condição de pressão constante (Incropera; Dewitt, 1998; Callister, 2008).

A equação (1) relaciona a densidade com a variação da temperatura e o coeficiente de expansão térmica, em que T_0 e T correspondem, respectivamente, à temperatura inicial e à temperatura final; e, d_0 e d correspondem, respectivamente, às densidades nessas temperaturas (Cancian, 2005).

$$\ln\left(\frac{d_0}{d}\right) = \beta \cdot (T - T_0) \quad (1)$$

Assim, com base nos dados da densidade em função da temperatura, consegue-se determinar o coeficiente de expansão térmica (Santos; Vieira, 2010).

Segundo Cancian (2010), a equação (1) corresponde a uma função afim. Dessa forma, o gráfico de $\ln\left(\frac{d_0}{d}\right)$ versus $(T - T_0)$ fornece uma reta, em que o coeficiente angular corresponde, numericamente, ao coeficiente de expansão térmica (β).

Santos e Vieira (2010) comentam que a partir do conhecimento do coeficiente de expansão térmica é possível estimar outras propriedades físico-químicas (entre elas, a entalpia de vaporização) e avaliar os impactos nos sistemas de medição volumétrica devidos à mudança de temperatura.

O objetivo deste trabalho foi prever o coeficiente de expansão térmica dos ésteres: propionato de etila, isovalerato de etila e hexanoato de etila. A predição do coeficiente de expansão térmica de cada éster utilizou dados experimentais da densidade em função da temperatura encontrados em outro trabalho.

2. MATERIAL E MÉTODOS

O cálculo do coeficiente de expansão térmica (β) e do coeficiente de correlação (R^2) para a análise de regressão linear seguiu a rotina indicada pela Figura 1.

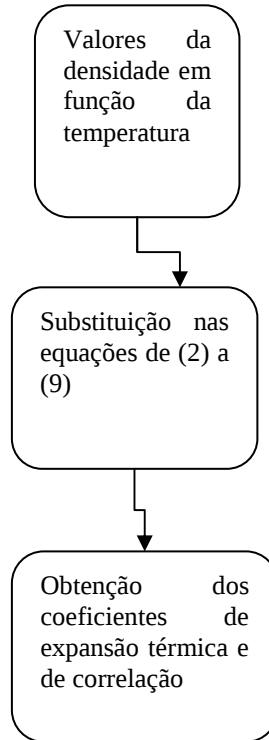


Figura 1 - Rotina de cálculo para a obtenção dos coeficientes de expansão térmica e de correlação

As equações (2) a (9) são adaptações do trabalho de Triola (2008) para a análise de regressão linear.

$$\beta = \left\{ \frac{n.a - b}{n.c - h} \right\} \quad (2)$$

$$R^2 = \frac{(n.a - b)}{\left(\sqrt{(n.c - h)} \right) \left(\sqrt{(n.e - f)} \right)} \quad (3)$$

$$a = \left\{ \sum [(T - T_0) \cdot \ln(d_0/d)] \right\} \quad (4)$$

$$b = \left\{ \left[\sum (T - T_0) \right] \left[\sum \ln(d_0/d) \right] \right\} \quad (5)$$

$$c = \sum (T - T_0)^2 \quad (6)$$

$$e = \sum [\ln(d_0/d)]^2 \quad (7)$$

$$f = \left[\sum \ln(d_0/d) \right]^2 \quad (8)$$

$$h = \left[\sum (T - T_0) \right]^2 \quad (9)$$

Sendo n correspondente ao número de dados amostrais emparelhados. Com base na Tabela 1, n é igual a 11 para os ésteres estudados.

Para cada éster, a densidade inicial (d_0) corresponde à densidade na temperatura inicial (T_0) de 293,15K.

A Tabela 1 relaciona os dados experimentais da densidade em função da temperatura para os ésteres: propionato de etila, isovalerato de etila e hexanoato de etila.

Tabela 1 - Efeito da temperatura na densidade dos ésteres estudados			
Temperatura (K)	Densidade do propionato de etila (g.cm ⁻³)	Densidade do isovalerato de etila (g.cm ⁻³)	Densidade do hexanoato de etila (g.cm ⁻³)
293,15	0,89162	0,86623	0,87901
298,15	0,88410	0,86401	0,87253
303,15	0,87931	0,86012	0,86931
308,15	0,87412	0,85598	0,86674
313,15	0,87061	0,85179	0,86328
318,15	0,86734	0,84739	0,86019
323,15	0,85843	0,84624	0,85642
328,15	0,85444	0,84235	0,85193
333,15	0,85389	0,84007	0,84788
338,15	0,85132	0,83631	0,84532
343,15	0,85004	0,83362	0,84146

Fonte: Djojoputro e Ismadji (2005).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 2 ilustra o gráfico de $\ln\left(\frac{d_0}{d}\right)$ versus $(T - T_0)$ para os ésteres estudados.

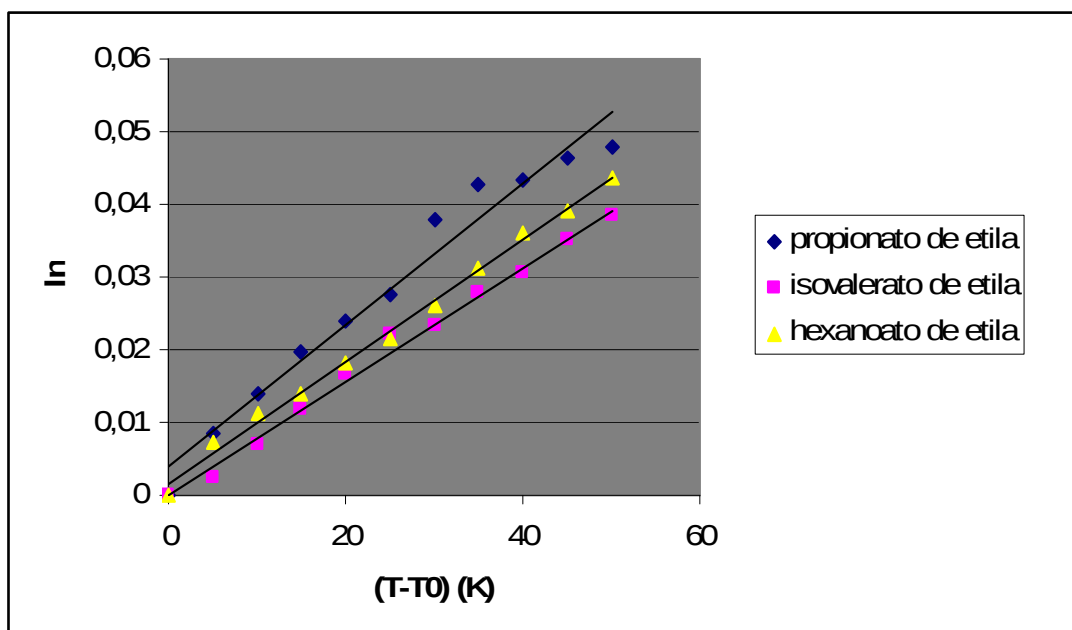


Figura 2 - Gráfico de $\ln\left(\frac{d_0}{d}\right)$ versus $(T - T_0)$ para os ésteres estudados

A Tabela 2 indica os resultados obtidos através das equações (2) e (3).

Foi realizada uma pesquisa na literatura e constatou-se a ausência de valores experimentais para o coeficiente de expansão térmica de qualquer éster. Dessa forma, dificulta a comparação dos resultados obtidos neste trabalho.

Tabela 2 - Coeficientes de expansão térmica e de correlação dos ésteres estudados

Éster	$\beta \cdot 10^{-4} (K^{-1})$	R^2
Propionato de etila	9,7736	0,9837
Isovalerato de etila	7,8473	0,9968
Hexanoato de etila	8,4063	0,9977

Pode-se observar na Tabela 2 que o propionato de etila apresentou o maior coeficiente de expansão térmica ($9,7736 \times 10^{-4} K^{-1}$), enquanto que o isovalerato de etila, o menor coeficiente de expansão térmica ($7,8473 \times 10^{-4} K^{-1}$) dentre os ésteres estudados.

Segundo Santos e Vieira (2010), os valores do coeficiente de expansão térmica estão relacionados com a energia de ligação química entre as partículas, de maneira que, materiais em que as ligações químicas são fortes apresentam baixos coeficientes de expansão térmica. Isto porque, de acordo com Padilha (1997), a dilatação térmica está associada à variação assimétrica da energia de ligação com a distância entre os átomos. Ou seja, durante o aquecimento, os átomos do material aumentam a frequência e a amplitude de vibração e como as forças de repulsão são sempre maiores que as forças de atração, a distância média entre os átomos também aumenta.

Assim, os resultados obtidos para os coeficientes de expansão térmica sugerem que no isovalerato de etila as forças de atração entre as moléculas são mais fortes, enquanto que no propionato de etila, as forças de atração entre as moléculas são mais fracas.

A Tabela 3 ilustra a razão entre o coeficiente de expansão térmica de cada éster estudado com o coeficiente de expansão térmica da água ($\beta = 2,07 \times 10^{-4} K^{-1}$). Este valor foi adaptado de Cabral e Lago (2002).

Tabela 3 - Razão entre os coeficientes de expansão térmica de cada éster e a água

Éster	Razão
Propionato de etila	4,72
Isovalerato de etila	3,79
Hexanoato de etila	4,06

A água apresenta ligações intermoleculares do tipo ligações de hidrogênio. As ligações de hidrogênio, em relação às interações intermoleculares do tipo dipolo instantâneo-dipolo induzido (características dos ésteres), são mais fortes (Bruice, 2006). Esta relação entre essas forças intermoleculares conferem, entre os coeficientes de expansão térmica, uma razão que varia de 3,79 a 4,72.

Santos e Vieira (2010) determinaram o coeficiente de expansão térmica do biodiesel entre 10 e 50°C. Esses autores mediram a densidade de 50 amostras de biodieseis metílicos e etílicos provenientes de diversas origens em função da temperatura e encontraram para o coeficiente de expansão térmica um valor igual a $8,49 \times 10^{-4} C^{-1}$, com um coeficiente de correlação igual a 0,9978.

O biodiesel é classificado como uma mistura de alquilésteres de cadeia linear, obtida pela reação de transesterificação dos triglicerídeos presentes em óleos e gorduras com álcoois de cadeia curta, catalisada por ácidos, bases ou enzimas. Esta reação de transesterificação gera como coproduto o glicerol (Lôbo *et al.*, 2009).

Cancian (2008) determinou o coeficiente de expansão térmica para o óleo de soja entre -20 e 80°C. O valor encontrado foi de $7,4676 \times 10^{-4} C^{-1}$, com um coeficiente de correlação igual a 0,9998.

Os óleos vegetais correspondem a uma mistura de triglicerídeos, ou seja, ésteres de ácidos graxos (ácidos carboxílicos de cadeia longa) e glicerol (Bruice, 2006).

Considerando que existe igualdade entre 1°C^{-1} e 1K^{-1} , ou seja, $1^{\circ}\text{C}^{-1} = 1\text{K}^{-1}$.

Dessa forma, pode-se observar que o coeficiente de expansão térmica do hexanoato de etila encontra-se próximo ao coeficiente de expansão térmica do biodiesel. Enquanto que o coeficiente de expansão térmica do isovalerato de etila encontra-se próximo ao coeficiente de expansão térmica do óleo de soja.

De acordo com Triola (2008), o coeficiente de correlação (R^2) mede o grau de relacionamento linear entre os valores emparelhados das variáveis dependente e independente em uma amostra, avaliando assim, a “qualidade” do ajuste.

O mesmo autor comenta que o coeficiente de correlação quanto mais próximo for da unidade, melhor é a “qualidade” do ajuste da função aos pontos do diagrama de dispersão.

Callegari-Jaques (2003), citado por Lira (2004), comenta que para valores do coeficiente de correlação maiores ou iguais a 0,90 e menores que 1,0, a correlação linear é classificada como muito forte. Dessa maneira, para todos os ésteres estudados, a correlação linear é classificada como muito forte.

Com relação aos impactos da dilatação térmica no sistema de medição, a ordem de aumento no volume dos ésteres estudados varia de 7,85 (isovalerato de etila) a 9,77 litros (propionato de etila), considerando uma variação de 10K para cada 1000 litros do éster específico.

4. CONCLUSÃO

A utilização de dados experimentais da densidade em função da temperatura permitiu prever os coeficientes de expansão térmica para os ésteres: propionato de etila, isovalerato de etila e hexanoato de etila.

Os valores encontrados para os coeficientes de expansão térmica variaram de $7,8473 \times 10^{-4} \text{K}^{-1}$ (isovalerato de etila) a $9,7736 \times 10^{-4} \text{K}^{-1}$ (propionato de etila).

A ausência na literatura de valores experimentais para os coeficientes de expansão térmica dos ésteres estudados, dificultou a comparação com os valores preditos.

Foi observada a proximidade do coeficiente de expansão térmica do isovalerato de etila com o coeficiente de expansão térmica do óleo de soja e do coeficiente de expansão térmica do hexanoato de etila com o coeficiente de expansão térmica do biodiesel.

Em todas as análises de regressão linear, o coeficiente de correlação encontrou-se próximo da unidade, caracterizando como uma correlação linear muito forte.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BRUICE, P.Y. Química Orgânica - volume 2. 4.ed. São Paulo: Pearson Education do Brasil, 2006. 704p.

CABRAL, F.; LAGO, A. Física 2. São Paulo: Harbra, 2002. 516p.

CALLISTER, W.D. Ciência e Engenharia de Materiais: uma introdução. 7.ed. Rio de Janeiro : LTC, 2008. 590p.

CAMPOS, M.M.; AMARAL, L.F.P.; SEOUD, O.E.; ALVARENGA, M.A.; VICENTINI, G.; YOSHIDA, M.; LOPES FILHO, J.C.; DE' ÁCQUA, A. Fundamentos de Química Orgânica. São Paulo: Edgard Blücher, 1997. 640p.

- CANCIAM, C.A. Predição do coeficiente de expansão térmica do óleo de algodão. Publicatio UEPG- Ciências Exatas e da Terra, Ciências Agrárias e Engenharias, v. 11, n. 3, p.27-31, dez. 2005.
- CANCIAM, C.A. Predição do coeficiente de expansão térmica do óleo de soja (*Glicine max*). Tecnológica, v.17, p.13-18, 2008.
- CANCIAM, C.A. Predição do coeficiente de expansão térmica do óleo de gergelim (*Sesamum indicum* L.) através da aplicação de regressão linear. E-xacta, v. 3, n. 1, p.20-28, 2010.
- CHUNG, S.K.; THIESSEN, D.B.; RHIM, D.B. A non contact measurement technique for the density and the thermal expansion coefficient of solids and liquid material. Review of Scientific Instruments, v. 67, n. 9, p.3003-3381, 1996.
- COSTA, T.S.; ORNELAS, D.L.; GUIMARÃES, P.I.C.; MERÇON, F. Confirmando a esterificação de Fisher por meio dos aromas. Química Nova na Escola, v. 19, p.36-38, mai. 2004.
- DJOJOPUTRO, H.; ISMADJI, S. Density and viscosity correlation for several common fragrance and flavor ester. Journal of Chemical and Engineering Data, v. 50, n. 2, p.727-731, 2005.
- DUARTE, A.G.; LIMA, I.S.; NAVARRO, D.M.A.F.; SANT'ANA, A.E.G. Captura de *Rhynchophorus palmarum* L. (Coleoptera: Curculionidae) em armadilhas iscadas com o feromônio de agregação e compostos voláteis de frutos do abacaxi. Revista Brasileira de Fruticultura, v. 25, n. 1, p.81-84, abr. 2003.
- GARCIA, V. Subproduto de destilaria de óleo fúsel: caracterização da composição química e estudo de dua aplicação industrial. 2008. 98f. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia Mauá, Instituto Mauá de Tecnologia, São Caetano do Sul.
- INCROPERA, F.P.; DEWITT, D.P. Fundamentos de Transferência de Calor e de Massa. 6.ed. Rio de Janeiro : LTC, 1998. 644p.
- LIRA, S.A. Análise de correlação: abordagem teórica e de construção dos coeficientes com aplicação. 2004. 196f. Dissertação (Mestrado) - Setor de Ciências Exatas e Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, Curitiba.
- LÔBO, I.P.; FERREIRA, S.L.C.; CRUZ, R.S. Biodiesel: parâmetros de qualidade e métodos analíticos. Química Nova, v. 32, n. 6, p.1596-1608, jul. 2009.
- PADILHA, A.F. Materiais de Engenharia: microestrutura e propriedades. São Paulo: Hemus, 1997. 349p.
- PEREIRA, C.D.A. Produção de metabólitos voláteis frutais por *Kluyveromyces marxianus* em fermentação submersa em meio à base de melaço de soja. 2007. 80f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Processos Biotecnológicos, Universidade Federal do Paraná, Curitiba.
- SANTOS, D.Q.; VIEIRA, D.F. Determinação de coeficiente de expansão térmica do biodiesel e seus impactos no sistema de medição volumétrico. Eclética Química, v. 35, n. 4, p.107-112, 2010.

SOLOMONS, T.W.G.; FRYHLE, C.B. Química Orgânica – volume 2. 9.ed. Rio de Janeiro: LTC, 2009. 518p.

SKORONSKI, E. Estudo cinético da síntese do octanoato de n-pentila catalisada pela enzima Lipozyme TL IM. 2006. 87f. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

TRIOLA, M.F. Introdução à Estatística. 10.ed. Rio de Janeiro: LTC, 2008. 720p.