

ESTUDO DA DILATAÇÃO VOLUMÉTRICA DOS ÉSTERES FORMIATO DE CIS-3-HEXENILA, 2-METIL-BUTIRATO DE ETILA E ISOBUTIRATO DE CIS-3-HEXENILA

César Augusto Canciam

Mestre em Engenharia Química/UEM/PR, Laboratório de Engenharia Química 2
canciam@utfpr.edu.br

RESUMO

Nos líquidos, para se avaliar os impactos no sistema de medição volumétrico decorrentes da variação de temperatura, é necessário fazer um estudo da dilatação volumétrica. O presente trabalho tem por objetivo estudar a dilatação volumétrica dos ésteres formiato de cis-3-hexenila, 2-metil-butirato de etila e isobutirato de cis-3-hexenila através da determinação do coeficiente de expansão térmica. Para tanto, foi realizada uma análise de regressão linear de dados experimentais da massa específica de cada éster em função da temperatura. Estes valores foram obtidos do trabalho de Djojoputro & Ismadji (2005). Para um intervalo de temperatura entre 293,15 e 343,15K e pressão de 1 atm, os valores encontrados para o coeficiente de expansão térmica foram de $4,57 \times 10^{-4} \text{K}^{-1}$ (para o formiato de cis-3-hexenila), $8,94 \times 10^{-4} \text{K}^{-1}$ (para o 2-metil-butirato de etila) e $1,00 \times 10^{-3} \text{K}^{-1}$ (para o isobutirato de cis-3-hexenila). Em todos os casos estudados, os coeficientes de correlação encontram-se entre 0,90 e 1,0, que de acordo com Lira (2004), classifica a correlação linear como muito forte.

Palavras-chave: Dilatação; Ésteres; Regressão linear.

ABSTRACT

In liquids, to assess the impacts on volumetric measurement system due to temperature variation, it is necessary to make a study of volumetric dilatation. The present work aims to study the volumetric expansion of esters cis-3-hexenyl formate, ethyl 2-methylbutyrate and cis-3-hexenyl isobutyrate by determining the coefficient of thermal expansion. For this purpose, there was a linear regression analysis of experimental data of the specific weight of each ester in function of temperature. These values were obtained from Djojoputro & Ismadji (2005). For a temperature range between 293.15 and 343.15K and pressure equal 1 atm, the values for the thermal expansion coefficient were $4.57 \times 10^{-4} \text{K}^{-1}$ (for cis-3-hexenyl formate), $8.94 \times 10^{-4} \text{K}^{-1}$ (for ethyl 2-methylbutyrate) and $1.00 \times 10^{-3} \text{K}^{-1}$ (for cis-3-hexenyl isobutyrate). In all cases studied, the correlation coefficients were between 0.90 and 1.0, which according Lira (2004), classifies the linear correlation as very strong.

Keywords: Dilatation; Esters; Linear regression.

1. INTRODUÇÃO

Os ésteres são compostos orgânicos derivados dos ácidos carboxílicos com a substituição do grupo hidroxila por um grupo alquila. Em geral, são substâncias presentes no estado líquido e são menos densas que a água, devido à ausência de ligações de hidrogênio (SKORONSKI, 2006; BRUICE, 2006).

Os ésteres são frequentemente empregados como solventes, sendo utilizados em diversos setores industriais (como, petroquímica e de alimentos) e produtos (cosméticos, tintas e vernizes, entre outros) (SKORONKI, 2006).

Destaca-se também a utilização dos ésteres como plastificantes e secantes (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).

Por exemplo, o formiato de cis-3-hexenila ($C_7H_{12}O_2$) apresenta odor adocicado de fruta verde. O isobutirato de cis-3-hexenila ($C_{10}H_{18}O_2$) apresenta odor de fruta verde, enquanto que o 2-metil-butirato de etila ($C_7H_{14}O_2$) apresenta odor de fruta verde remanescente de maçã (DJOJOPUTRO & ISMADJI, 2005).

A dilatação térmica, juntamente com a capacidade calorífica e a condutividade térmica, são propriedades associadas à reação dos materiais devido à aplicação de calor. E dessa forma, são classificadas como propriedades térmicas da matéria. Segundo Jerônimo (2012), são propriedades que podem ser padronizadas e dimensionadas por cálculos de engenharia.

De acordo com Canciam (2012a), dados de propriedades térmicas de ésteres, como a dilatação térmica, são escassos na literatura.

Neste sentido, o objetivo deste trabalho foi estudar a dilatação volumétrica dos ésteres formiato de cis-3-hexenila, 2-metil-butirato de etila e isobutirato de cis-3-hexenila através da determinação do coeficiente de expansão térmica.

2. METODOLOGIA

A determinação do coeficiente de expansão térmica (β) seguiu a metodologia proposta por Canciam (2012b). Essa metodologia considerou que para dados de $\ln\left(\frac{d_o}{d}\right)$ em função de $(T - T_0)$ existe uma correlação linear, em que o coeficiente angular da reta obtida equivale, numericamente, ao coeficiente de expansão térmica (β). Nessa metodologia, d e d_0 correspondem, respectivamente, à massa específica na temperatura final T e à massa específica na temperatura inicial T_0 .

As Equações 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 e 8 fazem parte da análise de regressão linear de dados de $\ln\left(\frac{d_o}{d}\right)$ em função de $(T - T_0)$.

$$\beta = \frac{(n \cdot a - b)}{(n \cdot c - e)} \quad (1)$$

$$a = \left\{ \sum_{i=0}^n \left[(T_i - T_0) \cdot \ln \left(\frac{d_0}{d_i} \right) \right] \right\} \quad (2)$$

$$b = \left\{ \left[\sum_{i=0}^n (T_i - T_0) \right] \cdot \left[\sum_{i=0}^n \ln \left(\frac{d_0}{d_i} \right) \right] \right\} \quad (3)$$

$$c = \sum_{i=0}^n (T_i - T_0)^2 \quad (4)$$

$$e = \left[\sum_{i=0}^n (T_i - T_0) \right]^2 \quad (5)$$

$$R^2 = \frac{(n \cdot a - b)}{\sqrt{(n \cdot c - e)} \cdot \sqrt{(n \cdot g - f)}} \quad (6)$$

$$f = \left[\sum_{i=0}^n \ln \left(\frac{d_0}{d_i} \right) \right]^2 \quad (7)$$

$$g = \sum_{i=0}^n \left[\ln \left(\frac{d_0}{d_i} \right) \right]^2 \quad (8)$$

A Equações 6, 7 e 8 determinam o coeficiente de correlação (R^2).

A Tabela 1 relaciona os dados experimentais da massa específica em função da temperatura para o éster formiato de cis-3-hexenila.

Enquanto que Tabelas 2 e 3 relacionam, respectivamente, os dados experimentais da massa específica em função da temperatura para os ésteres 2-metil-butirato de etila e isobutirato de cis-3-hexenila.

Os dados indicados nas Tabela 1, 2 e 3 foram obtidos do trabalho de Djojoputro & Ismadji (2005). Neste trabalho, a massa específica em função da temperatura foi medida considerando a pressão como sendo a atmosférica.

Este trabalho foi considerado, pois, na literatura consultada, é o único que tratou da massa específica dos ésteres formiato de cis-3-hexenila, 2-metil-butirato de etila e isobutirato de cis-3-hexenila em função da temperatura.

Adotou-se como sistema de unidades, o Sistema Internacional (SI).

Dessa forma, a unidade da massa específica foi convertida para $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$.

Tabela 1: Efeito da temperatura sobre a massa específica do formiato de cis-3-hexenila

Temperatura (K)	Massa específica (kg.m ⁻³)
293,15	909,15
298,15	908,13
303,15	906,60
308,15	904,95
313,15	903,17
318,15	901,19
323,15	898,99
328,15	896,72
333,15	894,16
338,15	891,54
343,15	888,73

Fonte: Dados adaptados de Djojoputro & Ismadji (2005).

Tabela 2: Efeito da temperatura sobre a massa específica do 2-metil-butirato de etila

Temperatura (K)	Massa específica (kg.m ⁻³)
293,15	869,73
298,15	865,00
303,15	861,48
308,15	857,88
313,15	853,41
318,15	849,32
323,15	846,74
328,15	841,59
333,15	838,41
338,15	835,48
343,15	831,46

Fonte: Dados adaptados de Djojoputro & Ismadji (2005).

Tabela 3: Efeito da temperatura sobre a massa específica do isobutirato de cis-3-hexenila

Temperatura (K)	Massa específica (kg.m ⁻³)
293,15	885,08
298,15	878,12
303,15	873,61
308,15	870,34
313,15	865,22
318,15	861,49
323,15	857,38
328,15	852,44
333,15	848,44
338,15	845,31
343,15	840,09

Fonte: Dados adaptados de Djojoputro & Ismadji (2005).

Com base nos dados indicados nas Tabelas 1, 2 e 3 e nas Equações 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 e 8 foram determinados o coeficiente de expansão térmica (β) e o coeficiente de correlação (R^2).

Nos cálculos, a temperatura inicial T_0 corresponde a 293,15K e a massa específica d_0 , ao valor correspondente a essa temperatura, de acordo com cada uma das tabelas apresentadas.

O número de dados amostrais (n) equivale a 11, conforme as Tabelas 1, 2 e 3.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 4 relaciona os resultados encontrados para o coeficiente de expansão térmica (β) e o coeficiente de correlação (R^2).

Já a Figura 1 ilustra o gráfico de $\ln\left(\frac{d_o}{d}\right)$ em função de $(T - T_0)$ para os ésteres estudados.

De acordo com Triola (2008), o coeficiente de correlação (R^2) mede o grau de relacionamento linear entre os valores emparelhados das variáveis em uma amostra, avaliando

assim, a qualidade do ajuste. Ou seja, se existe uma relação numérica linear para os pontos amostrais analisados.

Tabela 4: Resultados obtidos da análise de regressão linear

Éster	Coefficiente de expansão térmica (β) (K^{-1})	Coefficiente de correlação (R^2)
Formiato de cis-3-hexenila	$4,57 \times 10^{-4}$	0,9923
2-metil-butirato de etila	$8,94 \times 10^{-4}$	0,9992
Isobutirato de cis-3-hexenila	$1,00 \times 10^{-3}$	0,9986

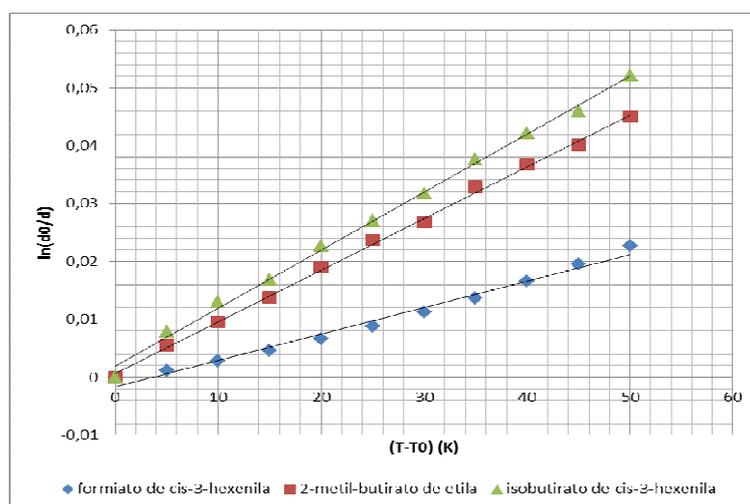


Figura 1: Gráfico de $\ln\left(\frac{d_0}{d}\right)$ versus $(T - T_0)$ para os ésteres estudados

Lira (2004) comenta que a correlação linear é classificada como muito forte quando os valores do coeficiente de correlação (R^2) são maiores ou iguais a 0,90 e menores que 1,0.

Dessa forma, pode-se observar na Tabela 4, a proximidade dos valores do coeficiente de correlação com a unidade e a classificação da correlação linear como muito forte.

Com relação ao coeficiente de expansão térmica, pode-se observar na Tabela 4, que o éster formiato de cis-3-hexenila apresenta um menor coeficiente de expansão térmica. Enquanto que o éster isobutirato de cis-3-hexenila, um maior coeficiente de expansão térmica.

A justificativa para a diferença nos valores do coeficiente de expansão térmica provavelmente está associada ao tamanho da cadeia carbônica e as forças intermoleculares estabelecidas.

A Figura 2 indica as fórmulas estruturais dos ésteres formiato de cis-3-hexenila (fórmula estrutural [a]), 2-metil-butirato de etila (fórmula estrutural [b]) e isobutirato de cis-3-hexenila (fórmula estrutural [c]).



Figura 2: Fórmulas estruturais dos ésteres estudados

De acordo com Solomons & Fryhle (2009), à medida que a cadeia carbônica de um éster aumenta, a polaridade vai se tornando menor e passam a existir interações do tipo dipolo instantâneo-dipolo induzido. Essas interações são mais fracas quando comparadas com as interações do tipo dipolo permanente-dipolo permanente, típicas de ésteres de cadeia carbônica pequena.

Assim, pode-se observar na Figura 2, que o éster isobutirato de cis-3-hexenila (fórmula estrutural [c]) apresenta uma cadeia carbônica maior quando comparado com o éster formiato de cis-3-hexenila (fórmula estrutural [a]).

Segundo Jerônimo (2012), materiais em que as ligações químicas são fortes apresentam baixos coeficientes de expansão térmica. A dilatação está associada à variação assimétrica da energia de ligação com a distância entre as espécies químicas. Isto é, durante o aquecimento, as espécies químicas do material aumentam a frequência e a amplitude de vibração (estado excitado) e como as forças de repulsão são sempre maiores em relação às forças de atração, a distância entre as espécies químicas também aumenta.

Dessa forma, espera-se que o éster isobutirato de cis-3-hexenila apresente uma interação intermolecular mais fraca, em virtude do tamanho da cadeia carbônica. Enquanto que para o éster formiato de cis-3-hexenila, a interação intermolecular é mais forte em relação aos demais. Por consequência disso, o éster isobutirato de cis-3-hexenila apresenta um maior coeficiente de expansão térmica e o éster formiato de cis-3-hexenila, um menor coeficiente de expansão térmica.

A Tabela 5 relaciona alguns ésteres quanto à dilatação volumétrica.

Tabela 5: Valores do coeficiente de expansão térmica para outros ésteres

Éster	Coefficiente de expansão térmica (K ⁻¹)	Fonte
Butirato de etila	6,4300x10 ⁻⁴	Canciam (2012c)
Butirato de butila	7,4500x10 ⁻⁴	Canciam (2012c)
Butirato de isoamila	7,8300x10 ⁻⁴	Canciam (2012c)
Butirato de hexila	8,7000x10 ⁻⁴	Canciam (2012c)
Propionato de etila	9,7736x10 ⁻⁴	Canciam (2012a)
Isovalerato de etila	7,8473x10 ⁻⁴	Canciam (2012a)
Hexanoato de etila	8,4063x10 ⁻⁴	Canciam (2012a)

Comparando as Tabelas 4 e 5 pode-se observar, que entre esses ésteres, o éster isobutirato de cis-3-hexenila apresenta o maior coeficiente de expansão térmica. Enquanto que o éster formiato de cis-3-hexenila, o menor coeficiente de expansão térmica. O éster 2-metil-butirato de etila apresenta coeficiente de expansão térmica próximo ao coeficiente do éster butirato de hexila.

Em uma pesquisa na literatura, constatou-se a ausência de valores do coeficiente de expansão térmica para os ésteres formiato de cis-3-hexenila, 2-metil-butirato de etila e isobutirato de cis-3-hexenila.

O coeficiente de expansão térmica mede a variação relativa do volume devido à alteração da temperatura, mantendo-se a pressão constante. Por exemplo, se o coeficiente de expansão térmica de um material é igual a $1,0 \times 10^{-2} \text{ K}^{-1}$ significa que o acréscimo de 1 grau tem como resultado o aumento do volume em 1% (NETZ & ORTEGA, 2008).

Seguindo a mesma linha de raciocínio, para cada 1 grau de acréscimo de temperatura, o aumento do volume do éster formiato de cis-3-hexenila corresponde a 0,0457%. Para o éster 2-metil-butirato de etila, este valor corresponde a 0,0894%. Enquanto que para o éster isobutirato de cis-3-hexenila, o aumento do volume é de 0,1000%.

Esses valores podem parecer pequenos, mas se comparados com a água (0,0207%) (NETZ & ORTEGA, 2008). O aumento do volume do éster formiato de cis-3-hexenila equivale a 2,21 vezes mais que o aumento do volume da água. Para o éster 2-metil-butirato de etila, equivale a 4,32 vezes mais. Enquanto que para o éster isobutirato de cis-3-hexenila, esse valor chega a 4,83 vezes mais que o aumento do volume da água.

5. CONCLUSÕES

A utilização de dados experimentais da massa específica em função da temperatura permitiu determinar os coeficientes de expansão térmica para os ésteres formiato de cis-3-hexenila, 2-metil-butirato de etila e isobutirato de cis-3-hexenila.

Os coeficientes de expansão térmica variaram de $4,57 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ (formiato de cis-3-hexenila) a $1,00 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ (isobutirato de cis-3-hexenila).

A partir do coeficiente de correlação, as correlações lineares foram classificadas como muito fortes para todos os ésteres estudados.

Constatou-se a ausência na literatura de valores do coeficiente de expansão térmica para os ésteres estudados nesse trabalho.

Em comparação aos valores do coeficiente de expansão térmica para outros ésteres, o éster isobutirato de cis-3-hexenila apresentou o maior coeficiente de expansão térmica. Enquanto que o éster formiato de cis-3-hexenila, o menor coeficiente de expansão térmica. O éster 2-metil-butirato de etila apresentou coeficiente de expansão térmica próximo ao coeficiente do éster butirato de hexila.

6. REFERÊNCIAS

BRUICE, Paula Yurkanis. *Química Orgânica - volume 2*. São Paulo: Pearson Education do Brasil, 2006.

CANCIAM, C. A. Predição do coeficiente de expansão térmica dos ésteres: propionato de etila, isovalerato de etila e hexanoato de etila. *Revista CIATEC-UPF*, v. 4, n. 1, p. 11-18, 2012a.

CANCIAM, C. A. Predição do coeficiente de expansão térmica do óleo de girassol através da aplicação da análise de regressão linear. *Revista Brasileira de Tecnologia Agroindustrial*, v. 6, n. 2, p. 852-863, 2012b.

CANCIAM, C. A. Aplicação da análise de regressão linear na predição do coeficiente de expansão térmica dos butiratos de etila, butila, isoamila e hexila. *Revista da Universidade Vale do Rio Verde*, v. 10, n. 2, p. 65-72, 2012c.

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.

GARCIA, V. Subproduto de destilaria de óleo fúsel: caracterização da composição química e estudo de sua aplicação industrial. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos), São Caetano do Sul: Instituto Mauá de Tecnologia, 2008.

JERÔNIMO, C. E. M. Predição do coeficiente de dilatação térmica de naftas pela curva de destilação ASTM. *Revista Virtual de Química*, v. 4, n. 4, p. 405-412, 2012.

LIRA, S. A. Análise de correlação: abordagem teórica e de construção dos coeficientes com aplicação. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Programa de Pós-Graduação em Métodos Numéricos em Engenharia, Curitiba: Universidade Federal do Paraná, 2004.

NETZ, Paulo A.; ORTEGA, George G. *Fundamentos de físico-química: uma abordagem conceitual para as ciências farmacêuticas*. Porto Alegre: Artmed, 2008.

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

SOLOMONS, Thomas. W. G.; FRYHLE, Craig B. *Química Orgânica – volume 2*. Rio de Janeiro: LTC, 2009.

TRIOLA, Mário F. *Introdução à Estatística*. Rio de Janeiro: LTC, 2008.