

Aplicação da análise de regressão linear na predição do coeficiente de expansão térmica dos butiratos de etila, butila, isoamila e hexila

César Augusto CANCIAM*

*Mestre em Engenharia Química, professor lotado na Coordenação de Engenharia Química da Universidade Tecnológica Federal do Paraná - Campus Ponta Grossa, canciam@utfpr.edu.br

Recebido em: 19/06/2012 - Aprovado em: 02/12/2012 - Disponibilizado em: 30/12/2012

RESUMO:

O conhecimento do coeficiente de expansão térmica permite estudar o comportamento da dilatação térmica dos materiais, uma vez que cada material reage diferentemente a uma variação de temperatura. Com base no coeficiente de expansão térmica é possível avaliar o impacto da dilatação térmica sobre a medição volumétrica. O presente trabalho tem por objetivo prever o coeficiente de expansão térmica dos ésteres: butirato de etila, butirato de butila, butirato de isoamila e butirato de hexila. 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 são $6,43 \times 10^{-4} \text{K}^{-1}$ (para o butirato de etila), $7,45 \times 10^{-4} \text{K}^{-1}$ (para o butirato de butila), $7,83 \times 10^{-4} \text{K}^{-1}$ (para o butirato de isoamila) e $8,70 \times 10^{-4} \text{K}^{-1}$ (para o butirato de hexila). Em todos os casos estudados, os coeficientes de correlação foram próximos da unidade, classificando a correlação linear como muito forte.

Palavras-chave: Dilatação. Expansão. Coeficiente. Predição. Ésteres.

Application of linear regression analysis to predict the thermal expansion coefficient of ethyl butyrate, butyl, isoamyl and hexyl

ABSTRACT:

The knowledge of the thermal expansion coefficient enables to study the behavior of the thermal expansion of the materials, since each material reacts differently to a change in temperature. On the basis of the thermal expansion coefficient is possible to evaluate the impact of the thermal expansion of the volumetric measurement. This study aims to predict the thermal expansion coefficient of esters: ethyl butyrate, butyl butyrate, isoamyl butyrate and hexyl butyrate. For this purpose, there was a linear regression analysis of experimental data of density of each in a function of temperature. These values were found in another study. The thermal expansion coefficients for esters studied are $6.43 \times 10^{-4} \text{K}^{-1}$ (for ethyl butyrate), $7.45 \times 10^{-4} \text{K}^{-1}$ (for butyl butyrate), $7.83 \times 10^{-4} \text{K}^{-1}$ (for isoamyl butyrate) and $8.70 \times 10^{-4} \text{K}^{-1}$ (for hexyl butyrate). In all cases studied, the correlation coefficients were near to unit, classifying as very strong linear correlation.

Keywords: Dilatation. Expansion. Coefficient. Prediction. Esters.

INTRODUÇÃO

A densidade (d) é uma propriedade da matéria que está intimamente relacionada com a temperatura e a pressão. De acordo com CHUNG *et al.* (1996), a densidade é uma das mais fundamentais propriedades de

um material e está intrinsicamente 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 condição de pressão constante (INCROPERA e 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 (CANCIAM, 2005).

$$\ln(d_0/d) = \beta \cdot (T - T_0) \quad (1)$$

Assim, com base nos dados experimentais da densidade em função da temperatura, consegue-se determinar o coeficiente de expansão térmica (SANTOS e VIEIRA, 2010).

Segundo CANCIAM (2010), a Equação 1 corresponde uma função afim. Dessa forma, o gráfico de $\ln(d_0/d)$ 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 devido à mudança de temperatura.

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 e menos densas que a água, 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 (CAMPOS *et al.*, 1997; SOLOMONS e FRYHLE, 2009).

Os ésteres são frequentemente empregados como solventes em reações orgânicas porque formam um meio reacional moderadamente polar e aprótico. É por este 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 formulação de aromas empregados nos alimentos e na indústria de perfumes (BRUICE, 2006).

Os butiratos de etila e hexila, por exemplo, estão associados às notas doces e frutais. Ao butirato de etila é atribuído o aroma doce do suco de maracujá além de denotar um aroma de fruta fresca (SANDI *et al.*, 2003).

O butirato de isoamila, em conjunto com o acetato de hexila, é uma mistura volátil que contribui para o aroma característico de pêra (ARAGÃO *et al.*, 2009).

O objetivo deste trabalho foi prever o coeficiente de expansão térmica dos butiratos de etila, butila, isoamila e hexila. A predição do coeficiente de expansão térmica utilizou dados experimentais da densidade em função da temperatura encontrados em outro trabalho.

MATERIAIS E MÉTODOS

A Tabela 1 relaciona os dados experimentais da densidade em função da temperatura para os butiratos de etila e butila.

Enquanto que a Tabela 2 relaciona os dados experimentais da densidade em função da temperatura para os butiratos de isoamila e hexila. Todos os dados foram adaptados do trabalho de DOJOPUTRO e ISMADJI (2005).

Tabela 1 - Efeito da temperatura na densidade dos butiratos de etila e butila.

Temperatura (K)	Densidade (kg.m ⁻³)	
	Butirato de etila	Butirato de butila
293,15	876,91	872,45
298,15	874,42	869,14
303,15	870,13	866,10
308,15	866,21	862,19
313,15	864,31	858,94
318,15	861,32	854,31
323,15	858,43	851,47
328,15	854,44	848,01
333,15	853,89	846,22
338,15	851,32	844,03
343,15	850,04	841,47

Fonte: Adaptado de DOJOPUTRO e ISMADJI (2005).

Tabela 2 - Efeito da temperatura na densidade dos butiratos de isoamila e hexila.

Temperatura (K)	Densidade (kg.m ⁻³)	
	Butirato de isoamila	Butirato de hexila
293,15	866,13	860,73
298,15	862,04	851,00
303,15	859,14	846,52
308,15	857,08	841,51
313,15	853,42	837,46
318,15	850,11	834,65
323,15	845,78	830,78
328,15	842,31	828,19
333,15	840,73	826,77
338,15	835,45	823,81
343,15	832,76	820,76

Fonte: Adaptado de DOJOPUTRO e ISMADJI (2005).

A predição do coeficiente de expansão térmica (β) para cada um dos ésteres é realizada através da substituição dos dados indicados na Tabela 1 e na Tabela 2 nas Equações 2, 3, 4, 5 e 6.

Para o cálculo do coeficiente de correlação (R^2) são empregadas as Equações 7, 8 e 9.

As Equações de 2 a 9 fazem parte da análise de regressão linear dos dados de $\ln(d_0/d)$ versus $(T - T_0)$. Essas equações são adaptações do trabalho de TRIOLA (2008).

$$\beta = \frac{(n \cdot a - b)}{(n \cdot c - e)} \quad (2)$$

$$a = \left\{ \sum [(T - T_0) \cdot \ln(d_0/d)] \right\} \quad (3)$$

$$b = \left\{ \sum (T - T_0) \right\} \left\{ \sum \ln(d_0/d) \right\} \quad (4)$$

$$c = \sum (T - T_0)^2 \quad (5)$$

$$e = \left[\sum (T - T_0) \right]^2 \quad (6)$$

$$R^2 = \frac{(n \cdot a - b)}{\sqrt{(n \cdot c - e) \cdot (n \cdot g - f)}} \quad (7)$$

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

$$g = \sum [\ln(d_0/d)]^2 \quad (9)$$

Sendo n correspondente ao número de dados amostrais emparelhados. Nas Tabelas 1 e 2, n equivale a 11.

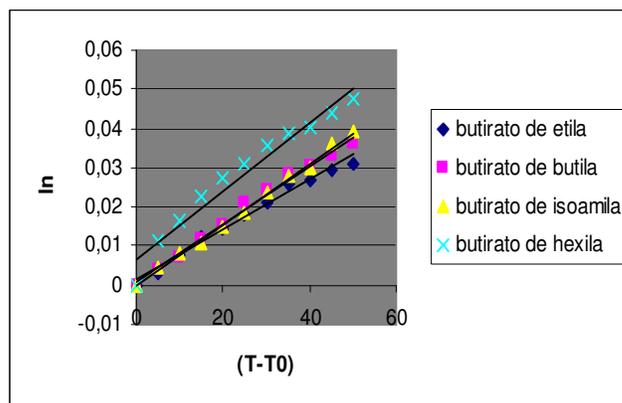
Para cada éster, a densidade inicial (d_0) corresponde à densidade na temperatura inicial (T_0) de 293,15K.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1 ilustra o gráfico de $\ln(d_0/d)$ versus $(T - T_0)$ para os ésteres estudados neste trabalho.

A Tabela 3 relaciona os resultados obtidos através da análise de regressão linear dos dados indicados nas Tabelas 1 e 2.

Figura 1: Gráfico $\ln(d_0/d)$ versus $(T - T_0)$ para os butiratos de etila, butila, isoamila e hexila.



Fonte: Autor.

Tabela 3 - Coeficientes de expansão térmica e de correlação para os ésteres estudados.

Éster	Resultados da análise de regressão linear	
	Coeficiente de expansão térmica (K^{-1})	Coeficiente de correlação
Butirato de etila	$6,43 \times 10^{-4}$	0,99
Butirato de butila	$7,45 \times 10^{-4}$	0,99
Butirato de isoamila	$7,83 \times 10^{-4}$	0,99
Butirato de hexila	$8,70 \times 10^{-4}$	0,99

Fonte: Autor

Pode-se observar na Tabela 3, que o butirato de hexila apresentou maior coeficiente de expansão térmica. Enquanto que o butirato de etila apresentou o menor coeficiente de expansão térmica 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 valores para o coeficiente 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 as partículas. Ou seja, durante o aquecimento, as partículas 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 as partículas também aumenta.

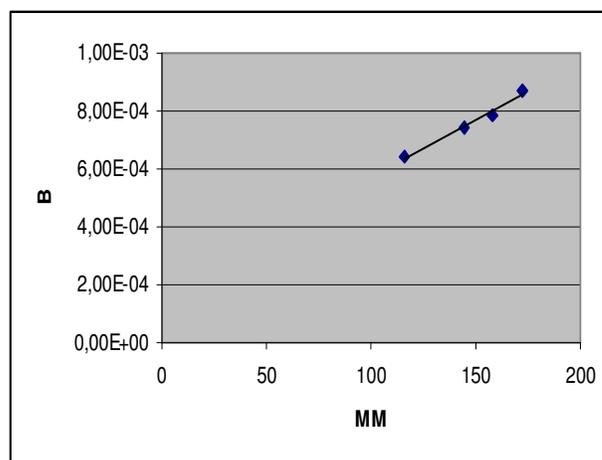
Assim, os resultados obtidos para os valores do coeficiente de expansão térmica sugerem que no butirato de hexila as forças de atração entre as moléculas durante o aquecimento são mais fracas, enquanto que no butirato de etila, as forças de atração entre as moléculas durante o aquecimento são mais fortes.

A Figura 2 ilustra o gráfico do coeficiente de expansão térmica (β) versus a massa molecular (MM) de cada um dos ésteres estudados. Neste gráfico, as massas moleculares correspondem: 116,16kg.kmol⁻¹ para o butirato de etila, 144,21kg.kmol⁻¹ para o butirato de butila, 158,23kg.kmol⁻¹ para o butirato de isoamila e 172,27kg.kmol⁻¹ para o butirato de hexila.

Pode-se observar na Figura 2, que à medida que se aumenta a massa molecular do éster, aumenta o coeficiente de expansão térmica. Isto provavelmente está associado com as considerações feitas por CAMPOS *et al.* (1997) e SOLOMONS e FRYHLE (2009). Ou seja, que a 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. Com o aumento da massa molecular, a polaridade é menor e passam a existir interações intermoleculares do tipo dipolo instântaneo-dipolo induzido.

Figura 2 - Gráfico β versus MM para os butiratos de etila, butila, isoamila e hexila.



Fonte: Autor.

As interações intermoleculares do tipo dipolo permanente-dipolo permanente, em comparação com as interações intermoleculares do tipo dipolo instântaneo-dipolo induzido, são mais fortes (BRUICE, 2006).

Dessa forma, os resultados sugerem que quanto maior a massa molecular do éster, menor é a interação molecular neste éster durante o aquecimento, implicando em um maior valor para o coeficiente de expansão térmica.

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.

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 neste trabalho, a correlação linear é classificada como muito forte.

O coeficiente de correlação para a reta obtida pela Figura 2 corresponde a 0,98. Dessa forma, os resultados sugerem que existe uma correlação linear muito forte entre os valores do coeficiente de expansão térmica e as massas moleculares dos ésteres estudados.

Foi realizada uma pesquisa na literatura e constatou-se a ausência de valores experimentais para o coeficiente de expansão térmica dos ésteres estudados neste trabalho; o que dificulta a comparação dos resultados obtidos.

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 $8,49 \times 10^{-4} \text{C}^{-1}$, 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. Essa reação de transesterificação gera como coproduto o glicerol (LÔBO *et al.*, 2009).

A Tabela 4 relaciona alguns óleos vegetais e seus respectivos coeficientes de expansão térmica.

Tabela 4 - Coeficientes de expansão térmica de alguns óleos vegetais.

Óleos vegetais	Valores encontrados na literatura	
	Coeficiente de expansão térmica ($^{\circ}\text{C}^{-1}$)	Referência
Óleo bruto de mamona (variedade BRS-188 Paraguaçu)	$5,2705 \times 10^{-4}$	CANCIAM (2011)
Óleo bruto de mamona (variedade BRS-149 Nordestina)	$5,2745 \times 10^{-4}$	CANCIAM (2011)
Azeite de oliva	$7,20 \times 10^{-4}$	CABRAL e LAGO (2002)
Óleo de algodão	$7,4355 \times 10^{-4}$	CANCIAM (2005)
Óleo de soja	$7,4676 \times 10^{-4}$	CANCIAM (2008)

Fonte: Autor.

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} , isto é:

$$1^{\circ}\text{C}^{-1} = 1\text{K}^{-1} \quad (10)$$

Assim, pode-se observar que o valor do coeficiente de expansão térmica do butirato de etila encontra-se localizado entre os valores dos coeficientes de expansão térmica dos óleos brutos de mamona e do azeite de oliva. O valor do coeficiente de expansão térmica do butirato de butila encontra-se localizado entre os valores dos coeficientes de expansão térmica dos óleos de algodão e soja. Já para o butirato de isoamila, o valor do coeficiente de expansão térmica encontra-se localizado entre os valores dos coeficientes de expansão térmica do óleo de soja e do biodiesel. O valor do coeficiente de expansão térmica para o butirato de hexila é maior que o valor do coeficiente de expansão térmica para o biodiesel.

Com relação aos impactos da dilatação térmica no sistema de medição, a ordem de aumento no volume dos butiratos estudados varia de $6,43 \times 10^{-3}$ (butirato de etila) a $8,70 \times 10^{-3} \text{m}^3$ (butirato de hexila), considerando uma variação de 10K para cada 1m^3 do éster específico.

CONCLUSÃO

A utilização de dados experimentais da densidade em função da temperatura permitiu prever os valores para o coeficiente de expansão térmica dos butiratos de etila, butila, isoamila e hexila.

Os valores encontrados variam de $6,43 \times 10^{-4}$ (butirato de etila) a $8,70 \times 10^{-4} \text{K}^{-1}$ (butirato de hexila).

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

Foi observada a proximidade dos coeficientes de expansão térmica dos ésteres estudados com alguns óleos vegetais e o biodiesel.

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

Os resultados sugerem que existe uma correlação linear muito forte entre o coeficiente de expansão térmica e a massa molecular, de maneira que, quanto maior a massa molecular do éster, menor é a interação intermolecular deste éster durante o aquecimento, implicando em um maior valor para o coeficiente de expansão térmica.

REFERÊNCIAS

ARAGÃO, V. C.; ANSCHAU, A.; PORCIUNCULA, B. D. A.; THIESEN, C.; KALIL, S. J.; BURKERT, C. A. V.; BURKERT, J. F. M. Síntese enzimática de butirato de isoamila empregando lipases microbianas comerciais. *Química Nova*, v. 32, n. 9, p. 2268-2272, 2009.

BRUCE, P. Y. *Química Orgânica – volume 2*. Pearson Education do Brasil, São Paulo, 2006. 641p.

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

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

- CAMPOS, M. N.; 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. Edgard Blücher, São Paulo, 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, 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.
- CANCIAM, C. A. Predição do coeficiente de expansão térmica e da energia de ativação do óleo bruto de mamona através da aplicação da análise de regressão linear. E-xacta, v. 4, n. 3, p. 7-18, 2011.
- 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, 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.
- GARCIA, V. Subproduto de destilaria de óleo fúsel: caracterização da composição química e estudo de sua aplicação industrial. Dissertação de Mestrado do Programa de Mestrado em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos do Instituto Mauá de Tecnologia, 2008. 98p.
- INCROPERA, F. P.; DEWITT, D. P. Fundamentos de Transferência de Calor e de Massa. LTC, Rio de Janeiro, 1998. 644p.
- LIRA, S. A. Análise de correlação: abordagem teórica e de construção dos coeficientes com aplicação. Dissertação de Mestrado do Programa de Mestrado em Ciências da Universidade Federal do Paraná, 2004. 196p.
- 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, 2009.
- PADILHA, A. F. Materiais de Engenharia: microestrutura e propriedades. Hemus, São Paulo, 1997. 349p.
- SANDI, D.; CHAVES, J. B. P.; SOUZA, A. C. G.; SILVA, M. T. C.; PARREIRA, J. F. M. Correlações entre características físico-químicas e sensoriais em suco de maracujá-amarelo (*Passiflora edulis* VAR. *flavicarpa*) durante o armazenamento. Ciência e Tecnologia de Alimentos, v. 23, n. 3, p. 355-361, 2003.
- 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.
- SKORONSKI, E. Estudo cinético da síntese do octanoato de n-pentila catalisada pela enzima Lipozyme TL IM. Dissertação de Mestrado do Programa de Mestrado em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina, 2006. 87p.
- SOLOMONS, T. W. G.; FRYHLE, C. B. Química Orgânica – volume 2. LTC, Rio de Janeiro, 2009. 518p.
- TRIOLA, M. F. Introdução à Estatística. LTC, Rio de Janeiro, 2008. 720p.