



ISSN: 1984-3151

EFEITO DA TEMPERATURA NA VISCOSIDADE DE ALGUNS ÉSTERES: PREDIÇÃO DA ENERGIA DE ATIVAÇÃO VISCOSA

EFFECT OF TEMPERATURE ON VISCOSITY OF SOME ESTERS: PREDICTION OF ACTIVATION ENERGY FOR VISCOUS FLOW

César Augusto Canciam¹

¹ Mestre em Engenharia Química. UEM. 2001. Professor da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – Campus Ponta Grossa – UTFPR. Ponta Grossa, PR. canciam@utfpr.edu.br

Recebido em: 24/02/2012 - Aprovado em: 30/06/2012 - Disponibilizado em: 30/07/2012

RESUMO: O conhecimento da viscosidade é um fator de fundamental importância para cálculos que envolvem a seleção de equipamentos e o dimensionamento de bombas e tubulações, assim como para a implementação de um efetivo controle de processos e garantia de qualidade do produto final. O presente trabalho teve por objetivo prever a energia de ativação viscosa dos ésteres: formato de etila, formato de cis-3-hexenila, acetato de etila, acetato de butila, acetato de isoamila, acetato de hexila, acetato de trans-2-hexenila, acetato de cis-3-hexenila, propionato de etila, butirato de etila, butirato de butila, butirato de isoamila, butirato de hexila, isobutirato de cis-3-hexenila, 2-metilbutirato de etila, hexanoato de etila e isovalerato de etila. Para tanto, realizou-se uma análise de regressão linear de dados experimentais da viscosidade de cada éster em função da temperatura. Estes dados experimentais foram encontrados na literatura. Os valores da energia de ativação viscosa para os ésteres estudados encontram-se entre 6,454 e 12,745 kJ.mol⁻¹. Os coeficientes de correlação foram próximos da unidade. A ausência na literatura de valores da energia de ativação viscosa para os ésteres estudados neste trabalho dificultou a comparação e a classificação dos valores da energia de ativação viscosa.

PALAVRAS-CHAVE: Energia de ativação viscosa. Ésteres. Predição.

ABSTRACT: The knowledge of viscosity is fundamental for calculations that involve the selection of equipments and plotting of pumps and pipes, as well as for the implementation of effective processes control and warranty of quality of the final product. This study aimed to predict the activation energy for viscous flow of esters: ethyl formate, cis-3-hexenyl formate, ethyl acetate, butyl acetate, isoamyl acetate, hexyl acetate, trans-2-hexenyl acetate, cis-3-hexenyl acetate, ethyl propionate, ethyl butyrate, butyl butyrate, isoamyl butyrate, hexyl butyrate, cis-3-hexenyl isobutyrate, ethyl 2-methylbutyrate, ethyl hexanoate and ethyl isovalerate. For this purpose, there was a linear regression analysis of experimental data of viscosity of each ester in a function of temperature. These experimental data were found in the literature. The values of activation energy for viscous flow for the esters studied are between 6.454 and 12.745 kJ.mol⁻¹. The correlation coefficients were near to unit. In the literature, the absence of values of activation energy for viscous flow for the esters studied in this work made it difficult to compare and rank the values of activation energy for viscous flow.

KEYWORDS: Activation energy for viscous flow. Esters. Prediction.

1 INTRODUÇÃO

A viscosidade é uma propriedade de transporte fundamental para o projeto de processos nas mais diferentes indústrias químicas e petroquímicas, em

que envolvem o transporte de fluidos, agitação, mistura, filtração, concentração e transferência de calor, comentam Lin, Hsieh e Lee (2007).

A viscosidade de um fluido mede a resistência interna oferecida ao movimento relativo das diferentes partes desse fluido (resistência ao fluxo) (SHAMES, 1999).

Neste sentido, a determinação da viscosidade de líquidos tem como base na Teoria do Estado Ativado de Eyring (1941). Essa teoria considera que um líquido é constituído por moléculas intercaladas por posições desocupadas (vacâncias), e essas moléculas, mesmo com o líquido em repouso, movem-se com o propósito de ocuparem as vacâncias adjacentes a elas. A viscosidade está relacionada com a força que tende a se opor a esse movimento, sendo uma medida de fricção interna do fluido. Dessa maneira, quanto maior a barreira potencial que uma molécula terá que vencer a fim de “saltar” para a vacância adjacente, maior é a viscosidade. Essa barreira potencial é conhecida como Energia de Ativação Viscosa (RIBEIRO; DA CRUZ; REIS, 2005; SILVA; PAREDES; REIS, 2007).

A temperatura é um parâmetro relacionado com a energia interna de uma substância. Vários estudos têm demonstrado que a viscosidade de um líquido é altamente influenciada por mudanças na temperatura (OLIVEIRA; BARROS; ROSSI, 2009).

Shames (1999) comenta que a viscosidade é diretamente proporcional à força de atração entre as moléculas. Com o aumento da temperatura, essa força de atração diminui, diminuindo também a viscosidade. Dessa maneira, observa-se nos líquidos que a viscosidade diminui com o aumento da temperatura.

A redução da viscosidade dos líquidos com o aumento da temperatura é atribuída ao aumento das distâncias intermoleculares provocadas durante o aquecimento. O aumento das distâncias intermoleculares reduz as forças atrativas entre as moléculas, diminuindo a viscosidade (GRANJEIRO *et al.*, 2007).

Giap (2010) comenta que o efeito da temperatura sobre a viscosidade é modelado por uma relação do tipo Arrhenius, conforme a Eq. 1.

$$\eta = \eta_{\infty} \cdot e^{\left(\frac{E_a}{R \cdot T}\right)} \quad (1)$$

Em que E_a corresponde à Energia de Ativação Viscosa; R , à constante dos gases ideais; T , à temperatura absoluta; η , à viscosidade e η_{∞} , à viscosidade quando a temperatura tende ao infinito.

De acordo com Gratão, Berto e Silveira Júnior (2004), a Eq. 1 pode ser reescrita na forma de:

$$\ln \eta = \ln \eta_{\infty} + \left(\frac{E_a}{R}\right) \cdot \frac{1}{T} \quad (2)$$

Um gráfico de $\ln \eta$ versus $\frac{1}{T}$, segundo Canciam (2008), fornece uma reta, em que o coeficiente angular é numericamente igual à razão $\left(\frac{E_a}{R}\right)$ e o coeficiente linear, à $\ln \eta_{\infty}$.

A Eq. 2 indica a dependência da viscosidade de um fluido com a temperatura e a mesma pode ser utilizada com dados experimentais da viscosidade, na determinação da Energia de Ativação Viscosa e do parâmetro η_{∞} . O conhecimento destes parâmetros permite verificar os efeitos da temperatura sobre a viscosidade, além de modelar matematicamente o comportamento reológico desse fluido (GRATÃO; BERTO; SILVEIRA JÚNIOR, 2004).

Com relação à Energia de Ativação Viscosa (E_a), esta grandeza indica a sensibilidade da viscosidade devido à mudança de temperatura, de maneira que, quanto maior for a Energia de Ativação Viscosa, maior será a influência da temperatura, ou seja, alta Energia de Ativação Viscosa indica uma mudança mais rápida

na viscosidade com a temperatura (PEREIRA; QUEIROZ; FIGUEIRÉDO, 2003; SILVA, 2008).

Os ésteres são compostos orgânicos derivados dos ácidos carboxílicos pela substituição da sua hidroxila por um grupo alquila (proveniente de álcoois) ou arila (proveniente de fenóis). São substâncias, via de regra, líquidas, 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 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 dos ésteres 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 e FRYHLE, 2009).

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

Ésteres de menor massa molecular são parcialmente 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 intermoleculares do tipo dipolo instantâneo-dipolo induzido. São solúveis em álcoois e os ésteres com até três átomos de carbono são praticamente solúveis em água (SOLOMONS e FRYHLE, 2009; SKORONSKI, 2006).

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 são voláteis e apresentam odor geralmente agradável, sendo que alguns deles são utilizados na indústria de perfumes ou na formulação de aromas empregados nos alimentos (BRUICE, 2006).

O objetivo deste trabalho foi prever a Energia de Ativação Viscosa para os ésteres: formato de etila, formato de cis-3-hexenila, acetato de etila, acetato de butila, acetato de isoamila, acetato de hexila, acetato de trans-2-hexenila, acetato de cis-3-hexenila, propionato de etila, butirato de etila, butirato de butila, butirato de isoamila, butirato de hexila, isobutirato de cis-3-hexenila, 2-metilbutirato de etila, hexanoato de etila e isovalerato de etila. A predição da Energia de Ativação Viscosa utilizou a regressão linear dos dados da viscosidade de cada um dos ésteres em função da temperatura, encontrados em outro trabalho.

2 METODOLOGIA

O cálculo da razão $\frac{E_a}{R}$, de $\ln \eta_\infty$ e do coeficiente de correlação (r^2) seguiu a rotina indicada pela FIG. 1.

A Eq. 3 e a Eq. 8 são adaptações do trabalho de Triola (2008) e determinam, respectivamente, a razão $\frac{E_a}{R}$ e

$\ln \eta_\infty$.

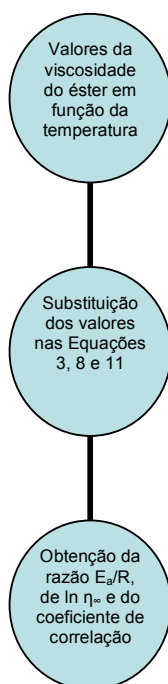


Figura 1 - Rotina de cálculo para a obtenção da razão $\frac{E_a}{R}$, de $\ln \eta_\infty$ e do coeficiente de correlação de cada um dos ésteres estudados

$$\frac{E_a}{R} = \frac{(n \cdot c) - d}{(n \cdot f) - g} \quad (3)$$

Em que:

$$c = \sum \left(\frac{1}{T} \cdot \ln \eta \right) \quad (4)$$

$$d = \left(\sum \frac{1}{T} \right) \cdot \sum \ln \eta \quad (5)$$

$$f = \sum \left(\frac{1}{T} \right)^2 \quad (6)$$

$$g = \left(\sum \frac{1}{T} \right)^2 \quad (7)$$

$$\ln \eta_\infty = \frac{(n \cdot f \cdot h) - (d \cdot i)}{(n \cdot f) - g} \quad (8)$$

Em que:

$$h = \sum \ln \eta \quad (9)$$

$$i = \sum \frac{1}{T} \quad (10)$$

A Eq. 11, também adaptada de Triola (2008), fornece o coeficiente de correlação (r^2) para a análise de regressão linear dos dados de $\ln \eta$ versus $\frac{1}{T}$.

$$r^2 = \frac{(n \cdot c) - d}{\sqrt{[(n \cdot f) - g] \cdot [(n \cdot j) - h^2]}} \quad (11)$$

Em que:

$$j = \sum (\ln \eta)^2 \quad (12)$$

Sendo n correspondente ao número de dados amostrais emparelhados.

O produto da multiplicação da razão $\frac{E_a}{R}$ por R , fornece como resultado a Energia de Ativação Viscosa (E_a). Para este cálculo, foi considerado que a constante dos gases ideais (R) é igual a $8,314 \times 10^{-3}$ kJ.mol⁻¹.K⁻¹.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A TAB. 1, a TAB. 2, a TAB. 3 e a TAB.4 indicam, respectivamente, os dados da viscosidade (η) do formato de etila (C₃H₆O₂), do formato de cis-3-hexenila (C₇H₁₂O₂), do acetato de etila (C₄H₈O₂) e do acetato de butila (C₆H₁₂O₂) em função da temperatura (T). Estes dados foram obtidos de Djojoputro e Ismajji (2005).

A TAB. 5, a TAB. 6, a TAB. 7 e a TAB.8 relacionam, respectivamente, os dados da viscosidade dos acetatos de isoamila (C₇H₁₄O₂), hexila (C₈H₁₆O₂),

trans-2-hexenila ($C_8H_{14}O_2$) e cis-3-hexenila ($C_8H_{14}O_2$) em função da temperatura. Estes dados foram obtidos de Djojoputro e Ismadji (2005).

Tabela 1

Viscosidade do formato de etila em função da temperatura

Temperatura (K)	Viscosidade (mPa.s)
293,15	0,402
298,15	0,381
303,15	0,362
308,15	0,345
313,15	0,329
318,15	0,314
323,15	0,300

Fonte – DJOJOPUTRO; ISMADJI, 2005, p. 729.

Tabela 2

Viscosidade do formato de cis-3-hexenila em função da temperatura

Temperatura (K)	Viscosidade (mPa.s)
293,15	0,599
298,15	0,561
303,15	0,527
308,15	0,496
313,15	0,469
318,15	0,443
323,15	0,421
328,15	0,400
333,15	0,380
338,15	0,363
343,15	0,346

Fonte – DJOJOPUTRO; ISMADJI, 2005, p. 729.

A TAB. 9 indica os dados da viscosidade do propionato de etila ($C_5H_{10}O_2$) em função da temperatura. Estes dados foram obtidos de Djojoputro e Ismadji (2005).

A TAB. 10 e a TAB. 11 relacionam, respectivamente, os dados da viscosidade dos butiratos de etila ($C_6H_{12}O_2$) e butila ($C_8H_{16}O_2$) em função da

temperatura. Estes dados foram obtidos de Djojoputro e Ismadji (2005).

Tabela 3

Viscosidade do acetato de etila em função da temperatura

Temperatura (K)	Viscosidade (mPa.s)
293,15	0,443
298,15	0,421
303,15	0,399
308,15	0,381
313,15	0,363
318,15	0,346
323,15	0,330
328,15	0,315
333,15	0,301
338,15	0,288
343,15	0,275

Fonte – DJOJOPUTRO; ISMADJI, 2005, p. 729.

Tabela 4

Viscosidade do acetato de butila em função da temperatura

Temperatura (K)	Viscosidade (mPa.s)
293,15	0,732
298,15	0,677
303,15	0,628
308,15	0,585
313,15	0,546
318,15	0,512
323,15	0,481
328,15	0,453
333,15	0,428
338,15	0,405
343,15	0,384

Fonte – DJOJOPUTRO; ISMADJI, 2005, p. 729.

A TAB. 12 e a TAB. 13 relacionam, respectivamente, os dados da viscosidade dos butiratos de isoamila ($C_9H_{18}O_2$) e hexila ($C_{10}H_{20}O_2$) em função da temperatura. Estes dados foram obtidos de Djojoputro e Ismadji (2005).

Tabela 5

Viscosidade do acetato de isoamila em função da temperatura

Temperatura (K)	Viscosidade (mPa.s)
293,15	0,888
298,15	0,827
303,15	0,773
308,15	0,724
313,15	0,678
318,15	0,638
323,15	0,601
328,15	0,567
333,15	0,536
338,15	0,507
343,15	0,481

Fonte – DJOJOPUTRO; ISMADJI, 2005, p. 729.

Tabela 6

Viscosidade do acetato de hexila em função da temperatura

Temperatura (K)	Viscosidade (mPa.s)
293,15	1,118
298,15	1,036
303,15	0,962
308,15	0,895
313,15	0,836
318,15	0,782
323,15	0,733
328,15	0,689
333,15	0,649
338,15	0,612
343,15	0,579

Fonte – DJOJOPUTRO; ISMADJI, 2005, p. 729.

A TAB. 14 e a TAB. 15 indicam, respectivamente, os dados da viscosidade do isobutirato de cis-3-hexenila ($C_{10}H_{18}O_2$) e do 2-metilbutirato de etila ($C_7H_{14}O_2$) em função da temperatura. Estes dados foram obtidos de Djojoputro e Ismadji (2005).

A TAB. 16 e a TAB. 17 indicam, respectivamente, os dados da viscosidade do hexanoato de etila ($C_8H_{16}O_2$) e do isovalerato de etila ($C_7H_{14}O_2$) em função da temperatura. Estes dados foram obtidos de Djojoputro e Ismadji (2005).

Tabela 7

Viscosidade do acetato de trans-2-hexenila em função da temperatura

Temperatura (K)	Viscosidade (mPa.s)
293,15	0,901
298,15	0,831
303,15	0,770
308,15	0,715
313,15	0,666
318,15	0,622
323,15	0,582
328,15	0,547
333,15	0,514

Fonte – DJOJOPUTRO; ISMADJI, 2005, p. 729.

Tabela 8

Viscosidade do acetato de cis-3-hexenila em função da temperatura

Temperatura (K)	Viscosidade (mPa.s)
293,15	0,893
298,15	0,823
303,15	0,763
308,15	0,708
313,15	0,660
318,15	0,616
323,15	0,576
328,15	0,542
333,15	0,509

Fonte – DJOJOPUTRO; ISMADJI, 2005, p. 729.

Tabela 9

Viscosidade do propionato de etila em função da temperatura

Temperatura (K)	Viscosidade (mPa.s)
293,15	0,523
298,15	0,492
303,15	0,464
308,15	0,441
313,15	0,418
318,15	0,398
323,15	0,378
328,15	0,360
333,15	0,344
338,15	0,329
343,15	0,315

Fonte – DJOJOPUTRO; ISMADJI, 2005, p. 729.

Tabela 10

Viscosidade do butirato de etila em função da temperatura

Temperatura (K)	Viscosidade (mPa.s)
293,15	0,662
298,15	0,620
303,15	0,583
308,15	0,549
313,15	0,519
318,15	0,491
323,15	0,465
328,15	0,442
333,15	0,420
338,15	0,400
343,15	0,382

Fonte – DJOJOPUTRO; ISMADJI, 2005, p. 729.

Tabela 12

Viscosidade do butirato de isoamila em função da temperatura

Temperatura (K)	Viscosidade (mPa.s)
293,15	1,044
298,15	0,967
303,15	0,897
308,15	0,836
313,15	0,781
318,15	0,731
323,15	0,686
328,15	0,646
333,15	0,609
338,15	0,575
343,15	0,545

Fonte – DJOJOPUTRO; ISMADJI, 2005, p. 729.

Tabela 11

Viscosidade do butirato de butila em função da temperatura

Temperatura (K)	Viscosidade (mPa.s)
293,15	0,948
298,15	0,876
303,15	0,812
308,15	0,755
313,15	0,705
318,15	0,659
323,15	0,618
328,15	0,581
333,15	0,548
338,15	0,517
343,15	0,486

Fonte – DJOJOPUTRO; ISMADJI, 2005, p. 729.

Tabela 13

Viscosidade do butirato de hexila em função da temperatura

Temperatura (K)	Viscosidade (mPa.s)
293,15	1,351
298,15	1,234
303,15	1,131
308,15	1,014
313,15	0,961
318,15	0,889
323,15	0,825
328,15	0,768
333,15	0,718
338,15	0,669
343,15	0,627

Fonte – DJOJOPUTRO; ISMADJI, 2005, p. 730.

Tabela 14

Viscosidade do isobutirato de cis-3-hexenila em função da temperatura

Temperatura (K)	Viscosidade (mPa.s)
293,15	1,024
298,15	0,941
303,15	0,868
308,15	0,804
313,15	0,741
318,15	0,690
323,15	0,650
328,15	0,606
333,15	0,560
338,15	0,535
343,15	0,503

Fonte – DJOJOPUTRO; ISMADJI, 2005, p. 730.

Tabela 15

Viscosidade do 2-metilbutirato de etila em função da temperatura

Temperatura (K)	Viscosidade (mPa.s)
293,15	0,831
298,15	0,774
303,15	0,723
308,15	0,677
313,15	0,635
318,15	0,597
323,15	0,563
328,15	0,532
333,15	0,503
338,15	0,476
343,15	0,452

Fonte – DJOJOPUTRO; ISMADJI, 2005, p. 730.

A partir dos dados da viscosidade (η) em função da temperatura (T), foi plotado o gráfico de $\ln \eta$ versus $\frac{1}{T}$ para cada éster estudado.

A FIG. 2 ilustra o gráfico de $\ln \eta$ versus $\frac{1}{T}$ para os formatos de etila e cis-3-hexenila.

Tabela 16

Viscosidade do hexanoato de etila em função da temperatura

Temperatura (K)	Viscosidade (mPa.s)
293,15	0,816
298,15	0,757
303,15	0,704
308,15	0,656
313,15	0,614
318,15	0,576
323,15	0,541
328,15	0,509
333,15	0,482
338,15	0,456
343,15	0,429

Fonte – DJOJOPUTRO; ISMADJI, 2005, p. 730.

Tabela 17

Viscosidade do isovalerato de etila em função da temperatura

Temperatura (K)	Viscosidade (mPa.s)
293,15	0,805
298,15	0,752
303,15	0,703
308,15	0,659
313,15	0,620
318,15	0,581
323,15	0,544
328,15	0,516
333,15	0,485
338,15	0,457
343,15	0,431

Fonte – DJOJOPUTRO; ISMADJI, 2005, p. 730.

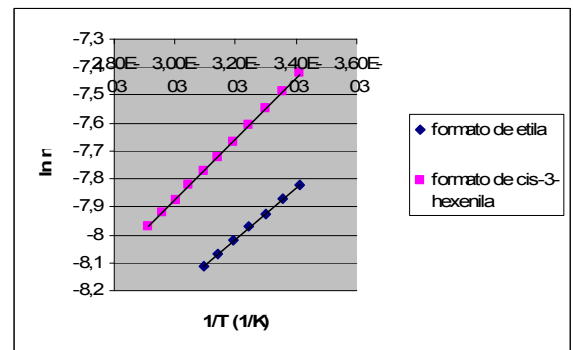


Figura 2 – Gráfico de $\ln \eta$ versus $\frac{1}{T}$ para os formatos de etila e cis-3-hexenila

A FIG. 3 ilustra o gráfico de $\ln \eta$ versus $\frac{1}{T}$ para os acetatos de etila, butila, isoamila e hexila.

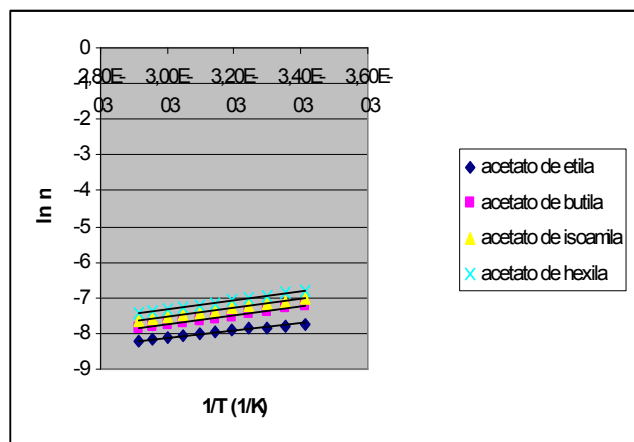


Figura 3 – Gráfico de $\ln \eta$ versus $\frac{1}{T}$ para os acetatos de etila, butila, isoamila e hexila

A FIG. 4 ilustra o gráfico de $\ln \eta$ versus $\frac{1}{T}$ para o acetato de trans-2-hexenila, propionato de etila e hexanoato de etila.

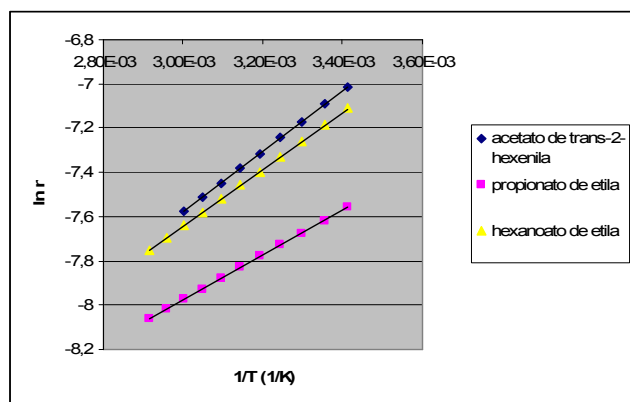


Figura 4 – Gráfico de $\ln \eta$ versus $\frac{1}{T}$ para o acetato de trans-2-hexenila, propionato de etila e hexanoato de etila

A FIG. 5 ilustra o gráfico de $\ln \eta$ versus $\frac{1}{T}$ para o acetato de cis-3-hexenila, isobutirato de cis-3-hexenila, isovalerato de etila e 2-metilbutirato de etila.

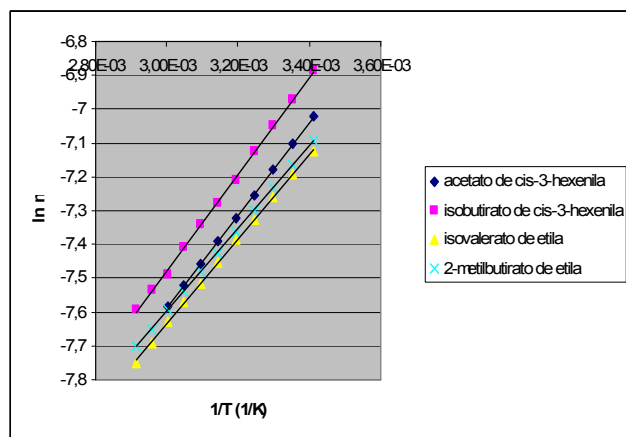


Figura 5 – Gráfico de $\ln \eta$ versus $\frac{1}{T}$ para o acetato de cis-3-hexenila, isobutirato de cis-3-hexenila, isovalerato de etila e 2-metilbutirato de etila

A FIG. 6 ilustra o gráfico de $\ln \eta$ versus $\frac{1}{T}$ para os butiratos de etila, butila, isoamila e hexila.

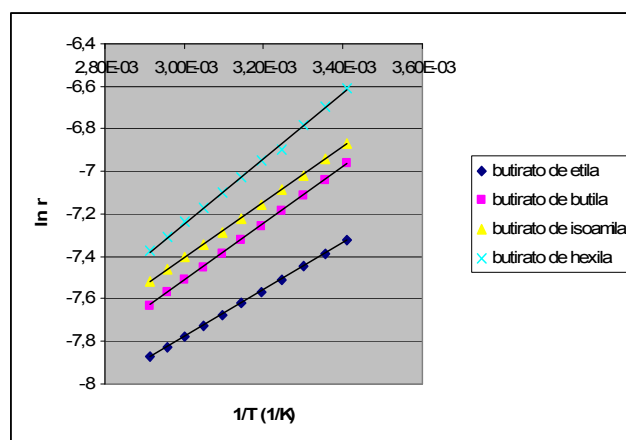


Figura 6 – Gráfico de $\ln \eta$ versus $\frac{1}{T}$ para os butiratos de etila, butila, isoamila e hexila

A TAB. 18 relaciona a massa molecular dos ésteres estudados.

Tabela 18

Massa molecular dos ésteres estudados

Éster	Massa molecular (u.m.a.)
Formato de etila	74,08
Formato de cis-3-hexenila	128,17
Acetato de etila	88,11
Acetato de butila	116,16
Acetato de isoamila	130,19
Acetato de hexila	144,21
Acetato de trans-2-hexenila	142,20
Acetato de cis-3-hexenila	142,20
Propionato de etila	102,13
Butirato de etila	116,16
Butirato de butila	144,21
Butirato de isoamila	158,23
Butirato de hexila	172,27
Isobutirato de cis-3-hexenila	170,25
Isovalerato de etila	130,19
2-metilbutirato de etila	130,19
Hexanoato de etila	144,21

Fonte – DJOJOPUTRO; ISMADJI, 2005, p. 728.

A TAB. 19 relaciona os valores encontrados para a

razão $\frac{E_a}{R}$. Enquanto que a TAB. 20, os valores

encontrados para $\ln \eta_\infty$.

O coeficiente de correlação (r^2), determinado através da Eq. 11, obteve valor igual a 0,999 para todos os ésteres, com exceção do acetato de etila, que apresentou coeficiente de correlação igual a 0,962.

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

Tabela 19

Valores encontrados para $\frac{E_a}{R}$

Éster	$\frac{E_a}{R}$ (K)
Formato de etila	922,038
Formato de cis-3-hexenila	1100,536
Acetato de etila	776,308
Acetato de butila	1296,146
Acetato de isoamila	1232,637
Acetato de hexila	1324,966
Acetato de trans-2-hexenila	1369,130
Acetato de cis-3-hexenila	1369,761
Propionato de etila	1016,788
Butirato de etila	1105,066
Butirato de butila	1335,522
Butirato de isoamila	1308,189
Butirato de hexila	1533,003
Isobutirato de cis-3-hexenila	1434,538
Isovalerato de etila	1252,901
2-metilbutirato de etila	1224,067
Hexanoato de etila	1285,429

Tabela 20

Valores encontrados para $\ln \eta_\infty$

Éster	$\ln \eta_\infty$
Formato de etila	-10,965
Formato de cis-3-hexenila	-11,178
Acetato de etila	-10,425
Acetato de butila	-11,648
Acetato de isoamila	-11,232
Acetato de hexila	-11,317
Acetato de trans-2-hexenila	-11,685
Acetato de cis-3-hexenila	-11,696
Propionato de etila	-11,027
Butirato de etila	-11,092
Butirato de butila	-11,520
Butirato de isoamila	-11,331
Butirato de hexila	-11,844
Isobutirato de cis-3-hexenila	-11,782
Isovalerato de etila	-11,393
2-metilbutirato de etila	-11,270
Hexanoato de etila	-11,499

Triola (2008) 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 (r^2) maiores ou iguais a 0,90 e menores que 1,0, a correlação linear é classificada como muito forte. Dessa forma, para todos os ésteres estudados, a correlação linear é classificada como muito forte.

A TAB. 21 indica os valores encontrados para a Energia de Ativação Viscosa (E_a).

Tabela 21

Valores encontrados para a Energia de Ativação Viscosa

Éster	E_a (kJ.mol ⁻¹)
Formato de etila	7,669
Formato de cis-3-hexenila	9,150
Acetato de etila	6,454
Acetato de butila	10,776
Acetato de isoamila	10,248
Acetato de hexila	11,016
Acetato de trans-2-hexenila	11,383
Acetato de cis-3-hexenila	11,388
Propionato de etila	8,454
Butirato de etila	9,188
Butirato de butila	11,104
Butirato de isoamila	10,876
Butirato de hexila	12,745
Isobutirato de cis-3-hexenila	11,927
Isovalerato de etila	10,417
2-metilbutirato de etila	10,177
Hexanoato de etila	10,687

Pode-se observar na TAB. 21, que o butirato de hexila apresentou a maior Energia de Ativação Viscosa e o acetato de etila, a menor Energia de Ativação Viscosa.

Assim, de acordo com a TAB. 21, os resultados sugerem que o butirato de hexila apresenta uma maior

sensibilidade da viscosidade quanto ao aumento de temperatura, enquanto que o acetato de etila apresenta uma menor sensibilidade da viscosidade quanto ao aumento de temperatura, quando comparados aos outros ésteres.

Comparando os dados indicados na TAB. 3 e na TAB. 13, observa-se que para a mesma temperatura, a viscosidade do butirato de hexila é maior que a viscosidade do acetato de etila.

Dessa forma é possível associar os valores da viscosidade com a Energia de Ativação Viscosa, onde altos valores da viscosidade estão associados a altos valores da Energia de Ativação Viscosa.

A TAB. 22 relaciona os valores da Energia de Ativação Viscosa (E_a) com a variação da viscosidade ($\Delta\eta$).

A variação da viscosidade ($\Delta\eta$) corresponde à diferença entre a viscosidade na temperatura de 293,15K e a viscosidade na temperatura de 343,15K para cada um dos ésteres.

As exceções no cálculo correspondem ao formato de etila em que a variação da viscosidade ($\Delta\eta$) corresponde à diferença entre a viscosidade na temperatura de 293,15K e a viscosidade na temperatura de 323,15K e aos acetatos de cis-3-hexenila e trans-2-hexenila. Nestes dois últimos, a variação da viscosidade ($\Delta\eta$) corresponde à diferença entre a viscosidade na temperatura de 293,15K e a viscosidade na temperatura de 333,15K

A FIG. 7 ilustra o gráfico da Energia de Ativação Viscosa (E_a) em função da variação da viscosidade ($\Delta\eta$).

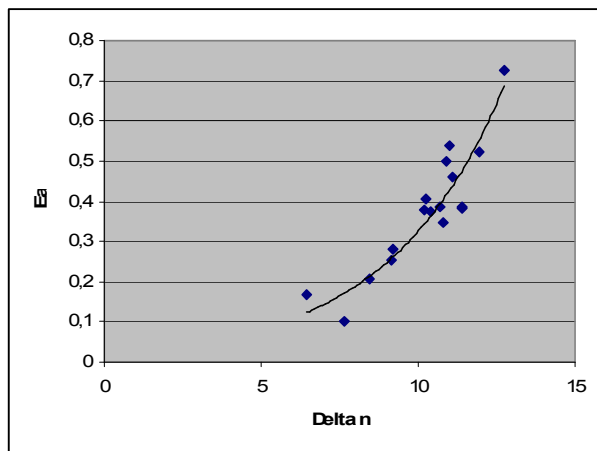
Pode-se observar na FIG. 7, um aumento exponencial da Energia de Ativação Viscosa à medida que a variação da viscosidade aumenta. É de se esperar esta constatação, pois a Energia de Ativação Viscosa está relacionada com a temperatura e; conforme a Eq.

1, o efeito da temperatura sobre a viscosidade é modelado por uma relação do tipo Arrhenius, que é uma relação exponencial entre a viscosidade e a temperatura.

Tabela 22

Energia de Ativação Viscosa em função da variação da viscosidade

E_a (kJ.mol ⁻¹)	$\Delta\eta$ (mPa.s)
6,454	0,168
7,669	0,102
8,454	0,208
9,15	0,253
9,188	0,28
10,177	0,379
10,248	0,407
10,417	0,374
10,687	0,387
10,776	0,348
10,876	0,499
11,016	0,539
11,104	0,462
11,383	0,387
11,388	0,384
11,927	0,521
12,745	0,724

Figura 7 – Gráfico de E_a versus $\Delta\eta$

A TAB. 23 relaciona os valores da Energia de Ativação Viscosa (E_a) com a massa molecular (MM) de cada

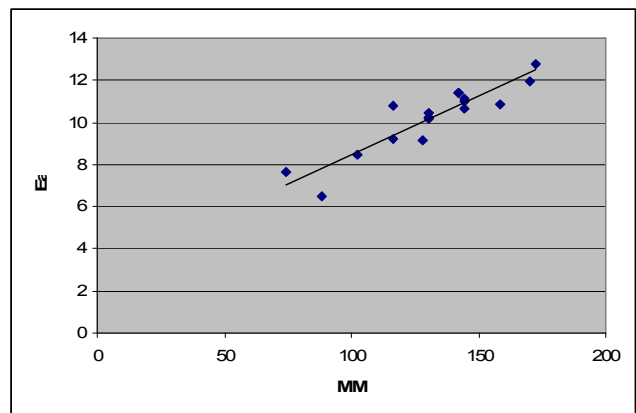
éster correspondente. Enquanto que a FIG. 8 ilustra o gráfico obtido pelos dados indicados nesta tabela.

Pode-se observar na FIG. 8 que a Energia de Ativação em função da massa molecular do éster apresenta um comportamento linear, de maneira que um aumento da massa molecular do éster implica em um aumento da Energia de Ativação Viscosa.

Tabela 23

Energia de Ativação Viscosa em função da massa molecular do éster

E_a (kJ.mol ⁻¹)	MM (u.m.a.)
6,454	74,08
7,669	88,11
8,454	102,13
9,15	116,16
9,188	116,16
10,177	128,17
10,248	130,19
10,417	130,19
10,687	130,19
10,776	142,2
10,876	142,2
11,016	144,21
11,104	144,21
11,383	144,21
11,388	158,23
11,927	170,25
12,745	172,27

Figura 8 – Gráfico de E_a versus a massa molecular do éster

O coeficiente de correlação (r^2) para a análise de regressão linear dos dados de E_a versus a massa molecular do éster forneceu como resultado um valor de 0,831.

Segundo Callegari-Jaques (2003), citado por Lira (2004), para valores do coeficiente de correlação (r^2) maiores ou iguais a 0,60 e menores que 0,90, a correlação linear é classificada como forte.

Dessa forma, existe uma forte correlação linear entre a Energia de Ativação Viscosa e a massa molecular do éster.

A TAB. 24 relaciona os valores da variação da viscosidade ($\Delta\eta$) com a massa molecular do éster correspondente (MM).

A FIG. 9 ilustra o gráfico da variação da viscosidade em função da massa molecular do éster.

O coeficiente de correlação (r^2) para a análise de regressão linear dos dados de $\Delta\eta$ versus a massa molecular do éster forneceu como resultado um valor de 0,847.

Dessa forma, existe uma forte correlação linear entre a variação da viscosidade e a massa molecular do éster.

Quanto a valores experimentais da Energia de Ativação Viscosa de ésteres, não foram encontrados valores para esta grandeza na literatura.

A título de comparação, Granjeiro e colaboradores (2007) comentam que a Energia de Ativação Viscosa para polpas concentradas de figo-da Índia varia de 3,04 a 10,64kJ.mol⁻¹.

Canciam (2008) comenta que as Energias de Ativação Viscosa para soluções aquosas de sacarose (20, 40 e 60% em massa de sacarose) apresentaram valores, respectivamente, iguais a 17,516kJ.mol⁻¹, 22,714kJ.mol⁻¹ e 34,802kJ.mol⁻¹.

Tabela 24

Variação da viscosidade em função da massa molecular do éster correspondente

$\Delta\eta$ (mPa.s)	MM (u.m.a.)
0,102	74,08
0,168	88,11
0,208	102,13
0,28	116,16
0,348	116,16
0,253	128,17
0,407	130,19
0,374	130,19
0,379	130,19
0,387	142,2
0,384	142,2
0,462	144,21
0,539	144,21
0,387	144,21
0,499	158,23
0,521	170,25
0,724	172,27

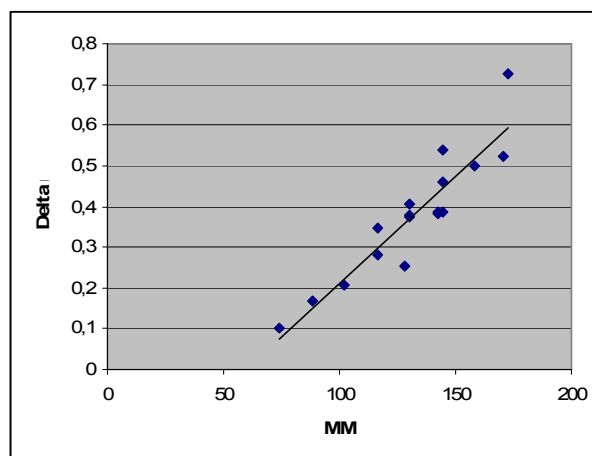


Figura 9 – Gráfico de $\Delta\eta$ versus a massa molecular do éster

Bezerra e colaboradores (2009) relatam que a Energia de Ativação Viscosa para polpa integral de morango varia de 10,907 a 14,274kJ.mol⁻¹. Os mesmos autores comentam que a polpa integral de morango apresenta Energia de Ativação Viscosa intermediária, quando comparada a produtos alimentícios muito fluidos e muito pastosos.

A ausência de valores da Energia de Ativação Viscosa para a maioria das substâncias químicas dificulta a comparação e a classificação para os ésteres estudados neste trabalho.

4 CONCLUSÃO

A Energia de Ativação Viscosa para os ésteres estudados variou de $6,454\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (acetato de etila) a $12,745\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (butirato de hexila). Sugerindo que o butirato de hexila apresenta uma maior sensibilidade da viscosidade quanto ao aumento de temperatura, quando comparado aos outros ésteres.

Para todos os ésteres, as correlações lineares foram classificadas como muito fortes.

Foi observado que existe uma forte correlação linear entre a Energia de Ativação Viscosa e a massa molecular do éster, de maneira que, à medida que se aumenta a massa molecular do éster, maior é a Energia de Ativação Viscosa.

Foram observadas também uma correlação linear forte entre variação da viscosidade e a massa molecular do éster e uma correlação exponencial entre a Energia de Ativação Viscosa e a variação da viscosidade. Em ambos os casos, a correlação foi positiva, ou seja, o aumento da variável independente implica no aumento da variável dependente.

A ausência na literatura de valores da Energia de Ativação Viscosa para os ésteres estudados neste trabalho dificulta a comparação e a classificação dos valores da Energia de Ativação Viscosa em alto, intermediário e baixo.

REFERÊNCIAS

BEZERRA, J. R. M. V.; RIGO, M.; DEMCZUK JUNIOR, B.; CORDOVA, K. R. V. Estudo do efeito da temperatura nas propriedades reológicas da polpa de morango (*Fragaria ananassa*). *Revista Ambiente*. Guarapuava, 2009. 11 p.

BRUCE, P. Y. *Química Orgânica- volume 2*. São Paulo: Editora Pearson Education do Brasil, 2006. 704 p. ISBN: 978-85-760-5068-1.

CAMPOS, M. M.; AMARAL, L. F. P.; SEUD, O. E.; ALVARENGA, M. A.; VICENTINI, G.; YOSHIDA, M.; LOPES FILHO, J. C.; DE' ÁCQUA, A. *Fundamentos de Química Orgânica*. São Paulo: Editora Edgard Blücher, 1997. 640 p. ISBN: 852-120-124-9.

CANCIAM, C. A. Efeito da temperatura na viscosidade de soluções de sacarose. In: SANTOS JÚNIOR, G.; ALMEIDA, D. M.; MICHALOSKI, A. O. (eds). *Série em Ciência e Tecnologia de Alimentos: agroindústria, energia e meio ambiente*. Ponta Grossa: UTFPR, 2008. ISBN: 978-85-7014-041-8.

COSTA, T. S.; ORNELAS, D. L.; GUIMARÃES, P. I. C.; MERÇON, F. Confirmando a esterificação de Fischer por meio dos aromas. *Revista Química Nova na Escola*. São Paulo, SBQ, 2004. 3 p.

DJOJOPUTRO, H.; ISMADJI, S. Density and viscosity correlation for several common fragrance and flavor esters. *Journal of Chemical and Engineering Data*. Washington, 2005. 5.p.

GARCIA, V. Subproduto de destilaria de óleo fúsel: caracterização da composição química e estudo de sua aplicação industrial. 98 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos), IMT, São Caetano do Sul, 2008.

GIAP, S. G. E. The hidden property of Arrhenius-type relationship: viscosity as a function of temperature. *Journal of Physical Science*. Kelantan, 2010. 11 p.

GRANJEIRO, A. A.; QUEIROZ, A. J. M.; FIGUEIRÊDO, R. M. F.; MATA, M. E. R. M. C. Viscosidades de polpas concentradas de figo-da-Índia. *Revista Brasileira de Agrociência*. Pelotas, 2007. 6 p.

GRATÃO, A. C. A.; BERTO, M. I.; SILVEIRA JÚNIOR, V. Reologia do açúcar líquido invertido: influência da temperatura na viscosidade. *Revista Ciência e Tecnologia de Alimentos*. Campinas, 2004. 5 p.

LIN, C. F.; HSIEH, H. M.; LEE, L.S. Estimations of the viscosities of binary mixtures with different equations

of state and mixing rules. *Journal of the Chinese Institute of Chemical Engineers*. Taiwan, 2007, 20 p.

LIRA, S. A. Análise de correlação: abordagem teórica e de construção dos coeficientes com aplicação. 196 p. Dissertação (Mestrado em Ciências), UFPR, Curitiba, 2004.

OLIVEIRA, R. C.; BARROS, S. T. D.; ROSSI, R. M. Aplicação da metodologia Bayesiana para o estudo reológico da polpa de uva. *Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais*. Campina Grande, 2009. 8 p.

PEREIRA, E. A.; QUEIROZ, A. J. M.; FIGUEIRÊDO, R. M. F. Comportamento reológico de mel da abelha uruçú (*Melipona scutellaris*, L.). *Revista Ciências Exatas e Naturais*. Guarapuava, 2003. 8 p.

RIBEIRO, L. D.; DA CRUZ, S. R. A.; REIS, R. A. Cálculo de viscosidade de misturas não eletrolíticas. In: Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica, 6º, Campinas. Anais. Unicamp, 2005.

SHAMES, I. H. *Mecânica dos Fluidos – volume 1*. São Paulo: Editora Edgard Blücher, 1999. 192 p. ISBN: 852-120-170-2.

SILVA, A. A.; PAREDES, M. L. L.; REIS, R. A. Modelagem de viscosidade de misturas não eletrolíticas. In: Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica, 7º, São Carlos. Anais. UFSCAR, 2007.

SILVA, S. A. Estudo do comportamento reológico dos adesivos *hot melt* PSA e a sua relação com a composição e as propriedades adesivas. 123 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), UFRGS, Porto Alegre, 2008.

SKORONSKI, E. Estudo cinético da síntese do octanoato de n-pentila catalisada pela enzima Lipozyme TL IM. 87 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), UFSC, Florianópolis, 2006.

SOLOMONS, T. W. G.; FRYHLE, C. B. *Química Orgânica- volume 2*. Rio de Janeiro: LTC Editora, 2009. 518 p. ISBN: 852-16-1678-3.

TRIOLA, M .F. *Introdução à Estatística*. Rio de Janeiro: LTC Editora, 2008. 720 p. ISBN: 978-85-2161-586-6.