

## ESTUDO DO COEFICIENTE DE EXPANSÃO TÉRMICA DE SOLUÇÕES AQUOSAS DE SODA CÁUSTICA

César Augusto Canciam (UTFPR) ccanciam@gmail.com

**Resumo:** O conhecimento do coeficiente de expansão térmica permite avaliar os impactos no sistema de medição decorrentes da variação da temperatura. O objetivo desse trabalho foi estudar o coeficiente de expansão térmica de soluções aquosas de soda cáustica, a partir da modelagem matemática de dados experimentais da massa específica em função da temperatura. Os valores encontrados para o coeficiente de expansão térmica variaram de  $4,71 \times 10^{-4} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$  (solução aquosa com 50% em peso de soda cáustica) e  $5,07 \times 10^{-4} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$  (solução aquosa com 20% em peso de soda cáustica). O intervalo de temperatura foi de 15 a  $100^\circ\text{C}$ . Na literatura, observou a ausência de valores experimentais para os coeficientes de expansão térmica das soluções estudadas, o que dificultou a análise dos resultados.

**Palavras-chave:** dilatação; soda cáustica; solução aquosa; efeito; temperatura.

## THE STUDY OF THE THERMAL EXPANSION COEFFICIENT OF AQUEOUS SOLUTIONS OF CAUSTIC SODA

**Abstract:** The knowledge of the thermal expansion coefficient allows evaluating the impacts in the measuring system due to temperature variation. The objective of this work was to study the thermal expansion coefficient of aqueous solutions of caustic soda from the mathematical modeling of experimental data of specific weight as a function of temperature. The values found for the thermal expansion coefficient ranged from  $4.7115 \times 10^{-4} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$  (sodium hydroxide, 50 wt% solution in water) to  $5.0714 \times 10^{-4} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$  (sodium hydroxide, 20 wt% solution in water). The range of temperature was 15 to  $100^\circ\text{C}$ . The absence of experimental values for the thermal expansion coefficients of the studied solutions in the literature became difficult to analyze the results.

**Keywords:** dilatation; caustic soda; aqueous solution; effect; temperature.

### 1. INTRODUÇÃO

Cada material reage diferentemente a uma variação de temperatura. Alguns materiais apresentam uma grande variação nas suas dimensões com o aumento da temperatura, enquanto outros praticamente não mudam suas dimensões. Tal fato é explicado pelo coeficiente de expansão térmica.

Segundo Jerônimo, Balbino e Fernandes (2012), o coeficiente de expansão térmica está associado à energia de ligação química entre as espécies (átomos ou moléculas). Materiais em que as ligações químicas são fortes apresentam baixos coeficientes de expansão térmica. Isto porque a dilatação térmica está associada à variação assimétrica da energia de ligação com a distância entre as espécies. Durante o aquecimento, as espécies aumentam a frequência e a amplitude de vibração. Como as forças de repulsão são sempre maiores que as forças de atração, a distância média entre as espécies também aumenta.

A dissolução da soda cáustica (NaOH) em água é um processo de dispersão que implica (ATKINS, 2011):

- Na ruptura das ligações existentes no soluto, isto porque a atração das moléculas de água sobre os íons  $\text{Na}^+$  e  $\text{OH}^-$  são maiores que a atração entre os íons;
- A água age no sentido de evitar que os íons se atraiam novamente. Nesse processo, ocorre a solvatação dos íons, ou seja, os íons  $\text{Na}^+$  e  $\text{OH}^-$  são rodeados por moléculas de água.

Dessa forma, à medida que a soda cáustica é dissolvida na água ocorre a solvatação dos íons  $\text{Na}^+$  e  $\text{OH}^-$  e diminuindo assim a atração entre as moléculas de água (ligações de hidrogênio) (ATKINS, 2011).

Na água ocorrem ligações intermoleculares do tipo ligações de hidrogênio. As ligações de hidrogênio são consideradas interações intermoleculares fortes, quando comparadas com outras interações (interações de Keeson, Debye e London) (NETZ; ORTEGA, 2008).

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

O coeficiente de expansão térmica ( $\beta$ ) ou expansividade volumétrica indica a variação do volume ( $V$ ) provocada pela variação de temperatura ( $T$ ), enquanto a pressão ( $P$ ) permanece constante. A Equação (1) define matematicamente o coeficiente de expansão térmica (CALLISTER, 2002).

$$\beta = \frac{1}{V} \cdot \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (1)$$

De acordo com Canciam (2005), a Equação (1) pode ser reescrita na forma de:

$$\ln \left( \frac{V}{V_0} \right) = \beta \cdot (T - T_0) \quad (2)$$

Em que  $V$  e  $T$  correspondem, respectivamente, ao volume e à temperatura finais; enquanto  $V_0$  e  $T_0$  correspondem, respectivamente, ao volume e à temperatura iniciais.

Em função da massa específica, a Equação (2) é reescrita na forma de (CANCIAM, 2005):

$$\ln \left( \frac{\rho_0}{\rho} \right) = \beta \cdot (T - T_0) \quad (3)$$

Em que  $\rho$  e  $\rho_0$  correspondem, respectivamente, à massa específica na temperatura final e à massa específica na temperatura inicial.

Segundo Canciam (2013) e Jerônimo (2012), o conhecimento do coeficiente de expansão térmica de um material permite:

- Estudar o comportamento da dilatação volumétrica do material;
- Avaliar os impactos no sistema de medição volumétrico devido à variação da temperatura;
- Servir de dado no projeto de equipamentos e acessórios, considerando possíveis dilatações resultantes de fortes mudanças de temperatura;
- Corresponder a uma das variáveis na estimativa da tensão volumétrica e da entalpia de vaporização;
- Estudar a convecção livre que influencia na transferência de calor em tubulações.

Soluções de soda cáustica são utilizadas em diversos segmentos industriais, destacando a produção de tecidos, papel, sabão, alumínio, vidro e biodiesel. Soda cáustica

também é usada no refino de petróleo e seus derivados, no tratamento de água, no refino de óleos vegetais, no processamento de metais e na neutralização de efluentes ácidos (SILVA, 2012).

A Figura 1 relaciona a segmentação do consumo da produção brasileira de soda cáustica no ano de 2012, segundo o Relatório Anual da Indústria Brasileira de Álcalis, Cloro e Derivados (2014).

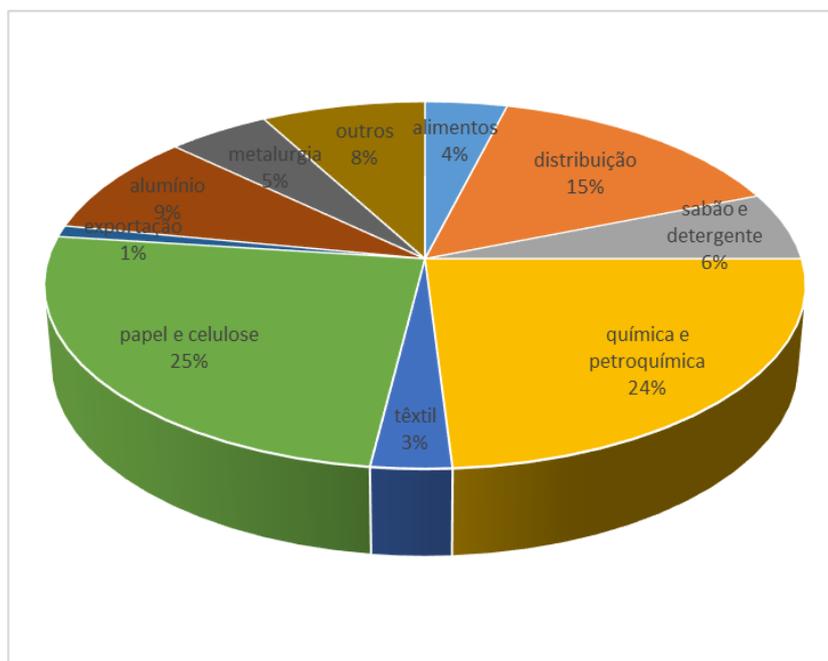


Figura 1 – Segmentação do consumo da produção brasileira de soda cáustica no ano 2012.

O objetivo desse trabalho foi estudar o coeficiente de expansão térmica de soluções aquosas de soda cáustica, a partir de dados experimentais da massa específica em função da temperatura.

## 2. MATERIAIS E MÉTODOS

O estudo do coeficiente de expansão térmica seguiu a metodologia proposta por Canciam (2012), em que realiza a análise de regressão linear de dados  $\ln\left(\frac{\rho_0}{\rho}\right)$  em função de  $(T - T_0)$ .

Essa metodologia propõe que o gráfico de  $\ln\left(\frac{\rho_0}{\rho}\right)$  versus  $(T - T_0)$  fornece uma reta, em que o coeficiente angular dessa reta é numericamente igual ao coeficiente de expansão térmica ( $\beta$ ).

Na realização da análise de regressão linear foram utilizadas as Equações (4) e (5). Essas equações foram obtidas do trabalho de Canciam (2012).

A Equação (4) obtém o coeficiente de expansão térmica ( $\beta$ ); enquanto que a Equação (5), o coeficiente de correlação ( $R^2$ ).

$$\beta = \frac{\left\{ n \cdot \left[ \sum (T - T_0) \cdot \ln \left( \frac{\rho_0}{\rho} \right) \right] \right\} - \left[ \sum (T - T_0) \right] \cdot \sum \ln \left( \frac{\rho_0}{\rho} \right)}{\left\{ n \cdot \left[ \sum (T - T_0)^2 \right] - \left[ \sum (T - T_0) \right]^2 \right\}} \quad (4)$$

$$R^2 = \frac{\left\{ n \cdot \left[ \sum (T - T_0) \cdot \ln \left( \frac{\rho_0}{\rho} \right) \right] - \left[ \sum (T - T_0) \cdot \sum \ln \left( \frac{\rho_0}{\rho} \right) \right] \right\}}{\sqrt{\left\{ n \cdot \left[ \sum (T - T_0)^2 \right] - \left[ \sum (T - T_0) \right]^2 \right\} \cdot \left\{ n \cdot \left[ \sum \left[ \ln \left( \frac{\rho_0}{\rho} \right) \right]^2 \right] - \left[ \sum \ln \left( \frac{\rho_0}{\rho} \right) \right]^2 \right\}}} \quad (5)$$

A Tabela 1 relaciona os valores experimentais da massa específica das soluções aquosas de soda cáustica nas concentrações de 1, 2, 4, 8 e 12% (em peso) em função da temperatura. Enquanto que a Tabela 2 relaciona os valores experimentais da massa específica das soluções aquosas de soda cáustica nas concentrações de 16, 20, 24, 28 e 32% (em peso) em função da temperatura. Esses dados foram obtidos do trabalho de Índio do Brasil (2004).

Tabela 1 – Valores experimentais da massa específica de soluções aquosas de soda cáustica (1, 2, 4, 8 e 12%, em peso) em função da temperatura.

<i>T</i> (°C)	$\rho$ (kg.m <sup>-3</sup> )				
	1% (em peso)	2% (em peso)	4% (em peso)	8% (em peso)	12% (em peso)
15	1010,65	1021,98	1044,41	1088,87	1133,27
20	1009,50	1020,70	1042,80	1086,90	1130,90
40	1003,30	1013,90	1035,20	1078,60	1121,00
60	994,10	1004,50	1025,40	1067,60	1110,10
80	982,40	992,90	1013,90	1056,00	1098,30
100	969,30	979,70	1000,90	1043,20	1085,50

Tabela 2 – Valores experimentais da massa específica de soluções aquosas de soda cáustica (16, 20, 24, 28 e 32%, em peso) em função da temperatura.

<i>T</i> (°C)	$\rho$ (kg.m <sup>-3</sup> )				
	16% (em peso)	20% (em peso)	24% (em peso)	28% (em peso)	32% (em peso)
15	1177,61	1221,83	1265,82	1309,40	1352,00
20	1175,10	1219,10	1262,90	1306,40	1349,00
40	1164,50	1207,90	1251,20	1294,20	1336,20
60	1153,10	1196,00	1238,80	1281,40	1323,20
80	1140,80	1183,30	1225,90	1268,20	1309,70
100	1127,70	1170,00	1212,40	1254,60	1296,00

A Tabela 3 relaciona os valores experimentais da massa específica das soluções aquosas de soda cáustica nas concentrações de 36, 40, 44, 48 e 50% (em peso) em função da temperatura. Esses dados foram obtidos do trabalho de Índio do Brasil (2004).

Tabela 3 – Valores experimentais da massa específica de soluções aquosas de soda cáustica (36, 40, 44, 48 e 50%, em peso) em função da temperatura.

$T$ (°C)	$\rho$ (kg.m <sup>-3</sup> )				
	36% (em peso)	40% (em peso)	44% (em peso)	48% (em peso)	50% (em peso)
15	1393,30	1433,40	1472,00	1510,20	1529,00
20	1390,00	1430,00	1468,50	1506,50	1525,30
40	1376,80	1416,40	1454,50	1492,20	1510,90
60	1363,40	1402,70	1440,50	1478,10	1496,70
80	1349,80	1388,90	1426,60	1464,10	1482,070
100	1336,00	1375,00	1412,70	1450,30	1469,00

O estudo do coeficiente de expansão térmica de soluções aquosas de soda cáustica consistiu na aplicação das Equações (4) e (5) sobre os dados indicados nas Tabelas 1, 2 e 3.

Nos cálculos, a temperatura inicial ( $T_0$ ) foi considerada a temperatura de 15°C e a massa específica inicial ( $\rho_0$ ), ao valor correspondente, de acordo com cada uma das tabelas apresentadas.

Nas Equações (4) e (5),  $n$  corresponde ao número dados emparelhados da massa específica em função da temperatura. Isto é, com base nas Tabelas 1, 2 e 3,  $n$  corresponde a 6.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 4 relaciona os valores encontrados para o coeficiente de expansão térmica ( $\beta$ ) e o coeficiente de correlação ( $R^2$ ) para as soluções aquosas de soda cáustica estudadas.

Na Tabela 4 pode-se observar a proximidade entre os valores do coeficiente de expansão térmica ( $\beta$ ). Essa grandeza variou de  $4,71 \times 10^{-4} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  (solução aquosa com concentração de 50% em peso de NaOH) a  $5,07 \times 10^{-4} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  (solução aquosa com concentração de 20% em peso de NaOH).

Na Tabela 4, com relação ao coeficiente de correlação ( $R^2$ ), existe uma proximidade com a unidade.

Segundo Pinheiro e coautores (2009), o coeficiente de correlação ( $R^2$ ) mede a interdependência linear entre as variáveis e avalia a qualidade do ajuste, ou seja, quanto mais próximo o coeficiente de correlação for da unidade, melhor o ajuste da reta em relação aos pontos da dispersão.

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

Dessa forma, pode-se observar na Tabela 4, que para todas as soluções aquosas de soda cáustica estudadas, a correlação linear é classificada como muito forte para os dados de  $\ln\left(\frac{\rho_0}{\rho}\right)$  em função de  $(T - T_0)$ .

Tabela 4 – Valores obtidos para os coeficientes de expansão térmica e de correlação das soluções aquosas de soda cáustica estudadas.

Concentração de NaOH (em peso)	$\beta$ ( $^{\circ}\text{C}^{-1}$ ) x $10^{-4}$	$R^2$
1%	4,90	0,9887
2%	4,91	0,9908
4%	4,95	0,9939
8%	5,00	0,9970
12%	5,03	0,9984
16%	5,06	0,9988
20%	5,07	0,9992
24%	5,05	0,9995
28%	5,01	0,9996
32%	5,00	0,9998
36%	4,93	0,9999
40%	4,89	0,9999
44%	4,84	0,9999
48%	4,76	0,9999
50%	4,71	0,9999

Conforme Atkins (2011), à medida que a soda cáustica é dissolvida na água ocorre a solvatação dos íons  $\text{Na}^+$  e  $\text{OH}^-$  e diminuindo assim a atração entre as moléculas de água (ligações de hidrogênio). Isto explica o aumento dos valores do coeficiente de expansão térmica para soluções entre 1 e 20% (em peso) de NaOH.

Na medida em que a soda cáustica é dissolvida na água, ocorre a hidratação desta, caracterizando uma interação do tipo íon-dipolo. De acordo com Netz e Ortega (2008), uma interação desse tipo tem como efeito um forte ordenamento das moléculas de água em torno dos íons.

A partir de uma concentração de 20% (em peso) de NaOH, ocorre um decréscimo dos valores do coeficiente de expansão térmica. Isto provavelmente deve estar associado à atração entre os íons  $\text{Na}^+$  e  $\text{OH}^-$ .

De acordo com Bokris e Reddy (2003), a soda cáustica é um eletrólito forte e por esse motivo aplica-se a teoria de Debye-Hückel sobre a atração interiônica. Essa teoria considera que nas soluções de eletrólitos fortes só existem íons e as atrações são do tipo eletrostática.

Netz e Ortega (2008) comentam que atrações eletrostáticas são mais fortes em comparação às ligações de hidrogênio. Isto justificaria o decréscimo dos valores do coeficiente de expansão térmica a partir de 20% (em peso) de NaOH.

Com base nos valores indicados na Tabela 4, a Figura 2 ilustra a dispersão dos pontos do coeficiente de expansão térmica em função da concentração (em peso) de NaOH.

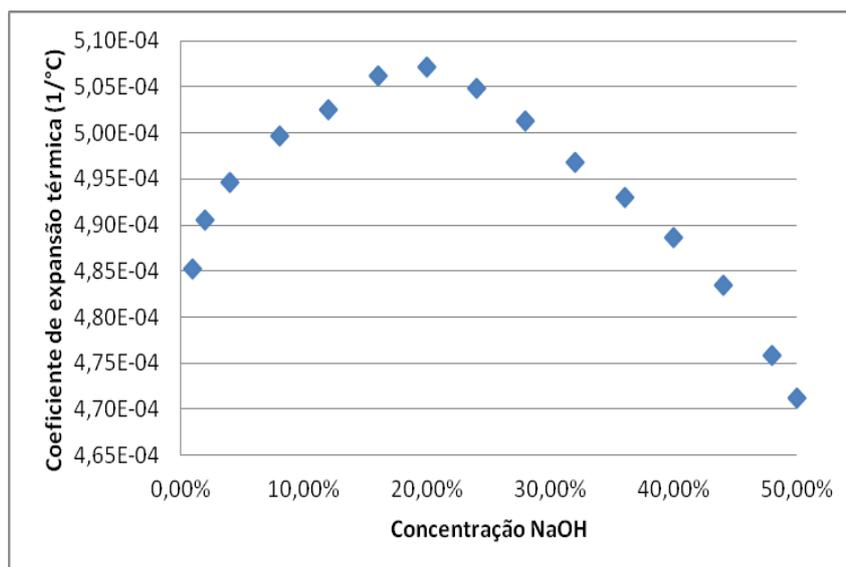


Figura 1 – Dispersão dos pontos do coeficiente de expansão térmica em função da concentração (em peso) de soda cáustica.

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

Dessa forma, seguindo a mesma linha de raciocínio, para cada 1 grau de acréscimo de temperatura, o aumento do volume das soluções aquosas de soda cáustica estudadas varia de 0,047 a 0,051%. Esses valores podem parecer pequenos, mas se comparados com a água ( $\beta = 2,07 \times 10^{-4} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ ) (NETZ; ORTEGA, 2008); o aumento do volume das soluções aquosas de soda cáustica equivale a 2,24 a 2,43 vezes mais que o aumento do volume da água.

Buscando na literatura trabalhos associados com a dilatação volumétrica de soluções aquosas, constatou-se a ausência desse estudo; o que dificultou as análises dos resultados obtidos nesse trabalho.

#### 4. CONCLUSÕES

O objetivo desse trabalho foi estudar o coeficiente de expansão térmica de soluções aquosas de soda cáustica, a partir de dados experimentais da massa específica em função da temperatura.

O coeficiente de expansão térmica para as soluções aquosas de soda cáustica estudadas variou de  $4,71 \times 10^{-4} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$  (solução aquosa com 50% em peso de NaOH) a  $5,07 \times 10^{-4} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$  (solução aquosa com 20% em peso de NaOH), em um intervalo de temperatura que vai de 15 a 100 °C.

Para todas as soluções aquosas de soda cáustica estudadas, as correlações lineares foram classificadas como muito fortes.

Com base nos valores encontrados para os coeficientes de expansão térmica, observou-se um aumento nos valores do coeficiente de expansão térmica entre soluções aquosas de 1 e 20% (em peso) de NaOH (provavelmente em decorrência da diminuição das interações do tipo ligações de hidrogênio, devido à solvatação dos íons formados). A partir da

solução aquosa com 20% (em peso) até 50% (em peso) de NaOH, observou-se um decréscimo dos valores do coeficiente de expansão térmica (provavelmente como consequência das interações eletrostáticas dos íons formados).

A ausência na literatura de valores do coeficiente de expansão térmica para soluções aquosas de soda cáustica estudadas dificultou a comparação e a análise dos resultados.

## REFERÊNCIAS

**ATKINS, P.** *Reactions: the private life of atoms*. Oxford University Press, New York, 2011, 191p.

**BOCKRIS, J.O.M.; REDDY, A.K.N.** *Electroquímica moderna – volumen 1*. Editorial Reverté, Barcelona, 2003, 661p.

**CALLISTER, W.D.** *Ciência e Engenharia de Materiais: uma introdução*. Livros Técnicos e Científicos Editora, Rio de Janeiro, 2002, 450p.

**CANCIAM, C.A.** *Predição do coeficiente de expansão térmica do óleo de algodão*. Publicatio UEPG – Ciências Exatas e da Terra, Agrárias e Engenharias, v.11, n.3, p.27-31, 2005.

**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, 2012.

**CANCIAM, C.A.** *Estudo da dilatação volumétrica do óleo bruto de castanha de caju: predição do coeficiente de expansão térmica*. Revista da Universidade Vale do Rio Verde, v.10, n.1, p.630-638, 2013.

**ÍNDIO DO BRASIL, N.** *Introdução à Engenharia Química*. Ed. Interciência, Rio de Janeiro, 2004, 369p.

**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.

**JERÔNIMO, C.E.M.; BALBINO, C.P.; FERNANDES, H.G.** *Coeficiente de dilatação volumétrica determinados pela curva ASTM em frações de petróleo*. Scientia Plena, v. 8, n. 9, p.1-8, 2012.

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

**NETZ, P.A.; ORTEGA, G.G.** *Fundamentos de físico-química: uma abordagem conceitual para as ciências farmacêuticas*. Ed. Artmed, Porto Alegre. 2008, 299p.

**PINHEIRO, J.I.D.; CUNHA, S.B.; CARVAJAL, S.R.; GOMES, G.C.** *Estatística básica: a arte de trabalhar com dados*. Ed. Elsevier, Rio de Janeiro. 2009, 295p.

*Relatório Anual Indústria Brasileira de Álcalis, Cloro e Derivados*. Disponível em [http://abiclor.com.br/v2/?page\\_id=115](http://abiclor.com.br/v2/?page_id=115). Acesso em 14/04/2014.

**SILVA, I.M.C.B.** *Hidróxido de sódio (CAS N° 1310-73-2)*. Revista Virtual de Química, v. 4, n.1, p.73-82, 2012.