



X Congresso Brasileiro de Engenharia Química Iniciação Científica

“Influência da pesquisa em Engenharia Química no desenvolvimento tecnológico e industrial brasileiro”

Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro
Universidade Severino Sombra
Vassouras – RJ – Brasil

SOLUBILIDADE DA UREIA EM MISTURA ISOPROPANOL+ÁGUA

FONTES^{1,*a}, A. V.; BASSI², C. M. M.; MAIONCHI^{3,*b}, I. A.; MALAGONI⁴, R. A.

¹Bolsista de Iniciação Científica PROGRAD/UFU ²Discente de Iniciação Científica FEQUI/UFU

³Bolsista de Iniciação Científica PIBIC/FAPEMIG/UFU ⁴Docente FEQUI/UFU

Faculdade de Engenharia Química - Universidade Federal de Uberlândia

Av. João Naves de Ávila, 2.121, Bloco 1K, Uberlândia, CEP. 38.408-144, MG

email: malagoni@feq.ufu.br

RESUMO – A ureia é uma substância orgânica sólida, de cor branca, inodora, tóxica, altamente solúvel em água e tem fórmula molecular $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$. É considerado um composto nitrogenado não proteico, sendo classificado como amida. A ureia tem muitas aplicações industriais, incluindo fabricação de resinas, colas, solventes, medicamentos, etc., além de ser grandemente utilizada como fertilizante agrícola. Dados de solubilidade da ureia em água e em misturas de solventes são usados em estudos agrônômicos, no projeto de equipamentos industriais, em pesquisa de nucleação e cristalização, e ainda são utilizados no aperfeiçoamento de processos industriais de separação. Neste contexto, o objetivo deste trabalho foi determinar a solubilidade da ureia em isopropanol+água com fração de 50% de isopropanol (v/v) em uma faixa de temperatura que variou de 278,15 a 333,15 K. Uma célula de vidro borossilicato encamisada foi utilizada, onde a solução saturada e com excesso de ureia permaneceu em agitação por 2 h, seguido de repouso de 2 h. Posteriormente, quatro amostras de aproximadamente 3-4 mL foram retiradas da fase líquida e secas em estufa à 338,15 K por um período de 96 h. Os valores de solubilidade da ureia foram determinados, bem como os desvios absoluto.

Palavras chave: fertilizante, mistura de solventes, gravimetria.

INTRODUÇÃO

A ureia, $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, é um composto orgânico sólido, que se apresenta na forma de cristais brancos, contém 46% de nitrogênio na forma amídica, sendo altamente higroscópico. Possui alta solubilidade em água, é um composto nitrogenado não proteico (NNP), tóxico, e classificado como amida.

A ureia é formada principalmente no fígado, em seguida filtrada pelos rins e

eliminada na urina ou pelo suor. Está presente naturalmente no organismo humano por ser um produto final do metabolismo proteico.

O pesquisador alemão Frederick Wöhler em 1828 foi o primeiro a obter a ureia por síntese em laboratório. Ele tratou cianato de prata com cloreto de amônio resultando em cianato de amônio. Este composto foi aquecido e sofreu rearranjo de seus átomos dando origem a ureia (Batchelor *et al.*, 1998).

(*^a) Bolsista PROGRAD/UFU

(*^b) Bolsista PIBIC/FAPEMIG/UFU

A ureia industrial é sintetizada a partir da reação entre a amônia e o dióxido de carbono sob condições de altas temperaturas e pressões. O produto apresenta na sua composição 46,4% de nitrogênio, 0,55% de biureto, 0,25% de água e 0,08% de amônia livre e cinzas (Silva e Leão, 1979). O processo de obtenção da ureia requer equipamentos especiais devido às características específicas da reação como alta corrosividade e tendência em cristalizar (Karmazinov *et al.*, 1971).

A ureia representa cerca de 60% dos fertilizantes nitrogenados comercializados no Brasil. A utilização da ureia como fertilizante possibilita a complementação da quantidade necessária de nitrogênio no solo, para que se obtenha melhor produtividade nas culturas. Dentre as vantagens da ureia, além da elevada concentração de nitrogênio, pode-se mencionar alta solubilidade, menor corrosividade em equipamentos de aplicação, facilidade de mistura com outras fontes e o menor preço por unidade de nitrogênio, proporcionando a redução nos custos (Cantarella *et al.*, 2007).

Há, entretanto, algumas desvantagens no seu uso, como: alta higroscopicidade e perdas de nitrogênio por volatilização da amônia. Quando a ureia é aplicada ao solo, rapidamente sofre hidrólise pela ação da urease (enzima extracelular produzida por microrganismos), produzindo o carbonato de amônio, e este, se decompõe em amônia, dióxido de carbono e água (Volk, 1959).

Além de atuar como fertilizante, a ureia tem aplicações em diversas áreas da indústria química, incluindo fabricação de melamina, resinas sintéticas, plásticos, impermeabilizantes. Pode-se destacar a utilização da ureia industrial na fabricação de resinas ureia-formaldeído (resinas que não são afetadas pelo calor). A ureia também é empregada na indústria farmacêutica, alimentícia e de cosméticos.

Embora a ureia tenha ecotoxicidade geralmente baixa para os organismos, a exposição em longo prazo a níveis excessivos de ureia nos ecossistemas pode causar a eutrofização, poluição das águas subterrâneas, a acidificação do solo e liberação de amônia para a atmosfera (Apak, 2007).

Uma vez que a ureia é um composto altamente utilizado na área de agronomia, em estudos de nucleação e cristalização, na modelação e simulação dos processos industriais, assim como no aperfeiçoamento dos processos de separação, é importante que se tenha valores de solubilidade da ureia em água e em misturas de solventes (Bassi *et al.*, 2013).

Quando uma dada quantidade de solvente permite uma solubilização de uma quantidade máxima de soluto a uma dada temperatura, forma-se uma solução saturada. Essa concentração de soluto na solução saturada é denominada de solubilidade (Derenzo, 2003). Se mais soluto for adicionado, este se precipita da solução, formando um corpo de fundo (excesso de precipitado).

A extensão na qual um sólido pode se dissolver em um líquido varia muito. O soluto pode formar uma solução altamente concentrada em um dado solvente e em outros casos a solubilidade pode ser tão pequena a ponto de ser praticamente indetectável. Um dos fatores que influencia nesta solubilidade são as forças intermoleculares entre o soluto e o solvente (Maia, 2007).

O estudo de solubilidade da ureia pode ser realizado utilizando células de equilíbrio como as usadas em Oliveira *et al.* (2008) e Malagoni e Franco Jr. (2007). O método utilizado por esses pesquisadores mostrou-se bastante confiável na determinação de dados de solubilidade de solutos orgânicos em solventes puros e em misturas de solventes.

O método gravimétrico de análise é um método quantitativo e se baseia na determinação da massa de um composto puro ao qual o analito está quimicamente relacionado. Neste método utilizam-se medidas de massa feitas com uma balança analítica (precisão: 10^{-4} g), instrumento que fornece dados de alta precisão.

Segundo Lee e Lahti (1972), os processos de nucleação e cristalização da ureia são complexos e muitas das vezes não são bem compreendidos. Estes pesquisadores estudaram a solubilidade da ureia em água, metanol, etanol e isopropanol e em misturas hidro-alcoólicas. Para a mistura de isopropanol+água, foram estudadas por Lee e

Lahti (1972) as composições de 33,3% e 66,7% (em volume) de isopropanol.

A literatura apresenta dados de solubilidade de ureia em água ou em outros solventes ou ainda em misturas de solventes poucos confiáveis e muito dispersos. Diante disto, o objetivo deste trabalho é determinar a solubilidade da ureia em misturas contendo água-isopropanol a 50% (em volume) numa faixa de temperatura de 278,15 K a 333,15 K. As análises das amostras coletadas foram realizadas através do método analítico gravimétrico, e os dados de solubilidade foram ajustados em função da temperatura utilizando modelos empíricos encontrados na literatura.

MATERIAL E MÉTODOS

Reagentes

Neste trabalho foram utilizados ureia com pureza de 99,9% (Fabricante Nuclear), isopropanol com pureza de 99,5% (Vetec) e água bidestilada e deionizada (Marte, DM-50).

Unidade Experimental

Para a determinação dos dados de solubilidade foi utilizado o aparato experimental representado na Figura 1.

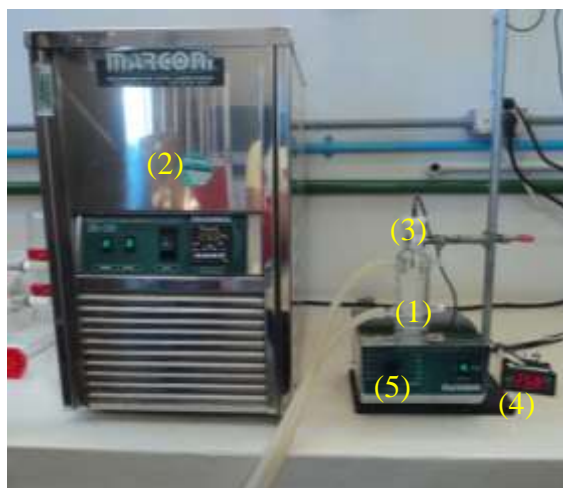


Figura 1 – Unidade experimental.

A unidade experimental de solubilidade foi constituída de uma célula de vidro borossilicato encamisada (1), conectada a um banho termostatizado (2) da marca Marconi modelo MA-184, sendo este responsável por manter a temperatura constante do sistema, através da água que circulava pela camisa da

célula. O monitoramento da temperatura foi feito por um termopar (3), inserido na parte superior da célula, ligado a um indicador de temperatura (4) (Full Gauge, TIC-17RGTi). A célula foi apoiada sobre um agitador magnético (5) da marca Marconi modelo MA-089.

Os detalhes da célula utilizada neste experimento são apresentados na Figura 2.

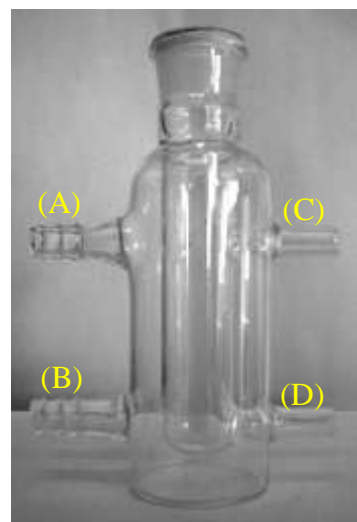


Figura 2 – Célula de equilíbrio. (A) saída de água; (B) entrada de água; (C) e (D) pontos de amostragem.

Procedimento experimental

A célula de equilíbrio conforme visto na Figura 1, foi conectada através das mangueiras de látex ao banho termostatizado, que operou isotermicamente numa faixa de temperatura que variou entre 278,15 K a 333,15 K.

Utilizou-se um balão volumétrico de capacidade de 100 mL para o preparo das soluções, cuja composição foi de 50% isopropanol+50% água. Esta solução foi colocada na célula, sendo esta vedada durante o experimento para evitar evaporação do solvente.

A solução foi mantida sob agitação durante 2 h através de um agitador magnético. Durante a agitação adicionou-se ureia em excesso para garantir a saturação do sistema. Após etapa de agitação, o agitador foi desligado e a mistura permaneceu em repouso por 2 h, garantindo que o excesso de ureia decantasse. Na sequência, quatro amostras de 3-4 mL foram retiradas da fase líquida utilizando uma seringa de vidro (Arti Glass),

previamente mantida na mesma temperatura que o banho termostatzado, a fim de evitar possíveis cristalizações dentro da seringa. Posteriormente, as amostras foram levadas a estufa à 338,15 K, para secagem por 96 h.

Após o período de secagem, as amostras contendo ureia cristalizada foram colocadas em um dessecador com sílica por 30 min. Em seguida, a massa de ureia seca foi quantificada, usando uma balança analítica (Gehaka, AY-220) com precisão de 0,0001g.

Os valores de solubilidade foram determinados a partir de uma média aritmética dos valores de solubilidade encontrados em cada amostra.

O cálculo de solubilidade da ureia em isopropanol+água (g/100g de solvente) para diferentes temperaturas foi feito utilizando a Equação 1.

$$S = \frac{m_u}{m_s} \times 100 \quad (1)$$

sendo: m_u a massa de ureia seca (g) e m_s a massa de solvente (g), que foi obtida pela diferença entre a massa de solução amostrada e a massa de ureia seca.

Para correlacionar os dados de solubilidade encontrados neste trabalho, em função da temperatura, duas equações empíricas foram utilizadas. A Equação 2 apresenta o modelo de Lee e Lahti (1972) e a Equação 3 o modelo de Yaws *et al.* (1993).

$$\ln S = A + BT \quad (2)$$

$$\log S = A' + B'/T + C'/T^2 \quad (3)$$

sendo: S a solubilidade; A , B , A' , B' e C' os parâmetros das equações.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Solubilidade

A Tabela 1 apresenta os resultados obtidos de solubilidade da ureia em isopropanol+água na concentração de 50% (v/v) de isopropanol.

Tabela 1 – Solubilidade da ureia em 50% isopropanol.

$T(K)$	S (g/100 g solvente)	σ (g/100 g solvente)
278,1	41,848	2,479
283,1	49,316	0,678
288,1	53,793	2,376
293,1	64,798	0,176
298,1	74,316	0,597
303,1	84,617	0,421
308,1	93,367	0,097
313,1	103,414	0,309
318,1	113,854	1,207
323,1	131,129	0,864
328,1	144,916	1,313
333,1	161,006	1,355

Curvas de solubilidade

A Figura 3 compara os resultados de solubilidade da ureia obtidos neste trabalho com dados publicados na literatura em outras concentrações de isopropanol e em água pura.

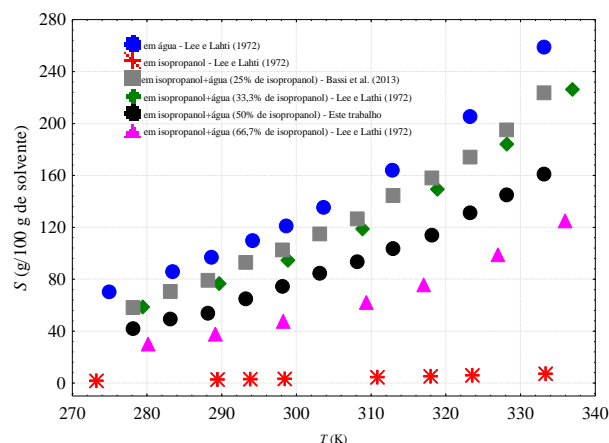


Figura 3 – Solubilidade da ureia em água e em diferentes concentrações de isopropanol.

Pela Figura 3, nota-se que a solubilidade da ureia diminui em função do aumento da concentração de isopropanol na mistura. Pode-se observar também a boa concordância dos resultados encontrados experimentalmente.

A Figura 4 apresenta as curvas de solubilidade da ureia em uma mistura aquosa de 50% isopropanol usando os modelos de Lee e Lahti (1972) e Yaws *et al.* (1993).

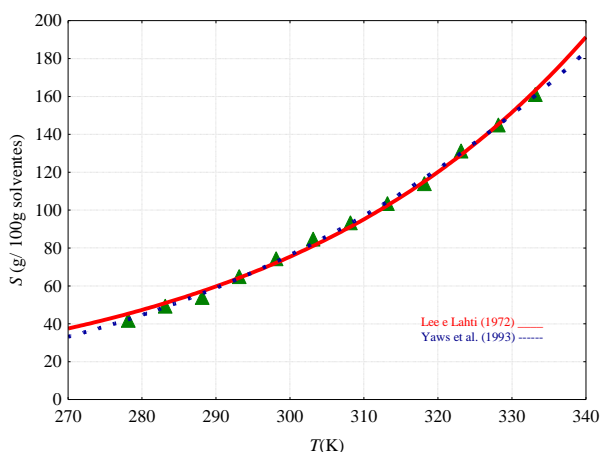


Figura 4 – Ajuste dos dados de solubilidade da ureia em 50% isopropanol.

A Tabela 2 reporta os parâmetros e seus respectivos erros padrão para os dois modelos, descritos nas Equações 2 e 3, para a solubilidade da ureia em isopropanol na fração volumétrica de 50%.

Tabela 2 – Parâmetros obtidos nos ajustes dos dados de solubilidade.

Equação 2 (Lee e Lahti, 1972)	
Parâmetro	Erro Padrão
$A = -2,661$	0,154
$B = 2,328 \times 10^{-2}$	$4,830 \times 10^{-4}$
$R^2 = 0,9965$	
Equação 3 (Yaws <i>et al.</i> , 1993)	
Parâmetro	Erro Padrão
$A' = 5,1023$	0,87
$B' = -957,47$	536,52
$C' = 2.552,53$	82.968,51
$R^2 = 0,9985$	

Para um nível de significância de 5% no *software* Statistica, na fração de 50% de isopropanol, observou-se que todos os parâmetros de Lee e Lahti foram significativos, assim como o A' para o modelo de Yaws *et al.*, já os parâmetros B' e C' não foram significativos.

Analisando os valores de R^2 , valor do parâmetro, erro padrão do parâmetro, nível de significância e quantidade de parâmetros do modelo, pode-se concluir que o modelo de Lee Lahti representou melhor os dados experimentais de solubilidade.

A Tabela 3 expressa o valor predito e o resíduo em relação ao dado experimental para o modelo que melhor representou os dados experimentais de solubilidade.

Tabela 3 – Resíduos obtidos usando o modelo de Lee e Lahti.

T (K)	Experimental (g/100 g solvente)	Predito (g/100 g solvente)	Resíduo (g/100 g solvente)
278,1	41,848	45,351	-3,503
283,1	49,316	50,950	-1,634
288,1	53,793	57,241	-3,448
293,1	64,798	64,308	0,490
298,1	74,316	72,248	2,068
303,1	84,617	81,168	3,449
308,1	93,367	91,190	2,178
313,1	103,414	102,448	0,966
318,1	113,854	115,097	-1,243
323,1	131,129	129,308	1,821
328,1	144,916	145,273	-0,357
333,1	161,006	163,209	-2,203

Na Tabela 3, notou-se que a média dos resíduos foi de 1,947 g/100g solvente, valor pequeno, o que indica que o modelo distanciou-se pouco do valor experimental de solubilidade da ureia em isopropanol a 50%.

Os pontos da Figura 5 apresentam os resíduos em função dos valores preditos obtidos nos ensaios de solubilidade a 50% de isopropanol. Pode-se verificar resíduos distribuídos de forma uniforme.

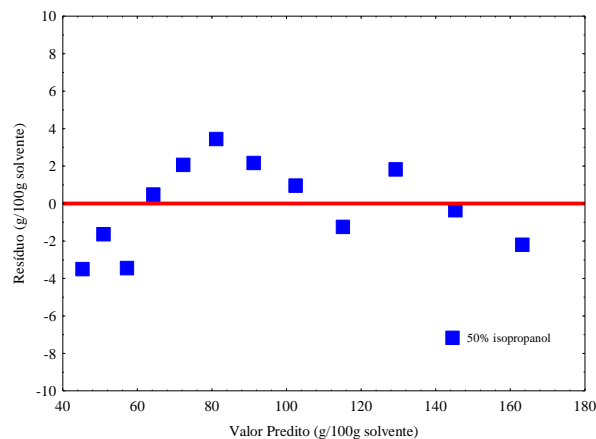


Figura 5 – Resíduo em relação ao valor predito.

CONCLUSÃO

A partir das análises realizadas neste trabalho, verificou-se que método utilizado para obtenção do valor experimental da solubilidade mostrou-se eficiente, ou seja, nas análises os desvios padrão foram baixos

mostrando uma boa reprodutibilidade dos resultados.

Os resultados de solubilidade obtidos experimentalmente se mostraram coerentes quando comparados com a literatura. Verificou-se que a solubilidade da ureia diminui em função do aumento da concentração de isopropanol. A solubilidade também aumentou em função do aumento da temperatura em todos os casos apresentados.

O modelo de Lee e Lahti foi o que melhor representou os dados experimentais com todos os parâmetros significativos. Os resíduos foram baixos quando se compara os valores preditos com os valores experimentais de solubilidade.

NOMENCLATURA

$A, B, A', B' e C'$	Parâmetros das equações
m_s	Massa de solventes [g]
m_u	Massa de ureia seca [g]
S	Solubilidade [g/100 g solvente]
T	Temperatura [K]
σ	Desvio padrão [g/100 g solvente]

REFERÊNCIAS

- APAK, R. (2007), Alternative solution to global warming arising from CO₂ emissions—partial neutralization of tropospheric H₂CO₃ with NH₃. *Environmental Progress*, 26, 4, 355-359.
- BASSI, C. M. M., CASTRO, C. C., FONTES, A. V., MALAGONI, R. A. (2013), “Determinação Experimental da solubilidade do fertilizante ureia em isopropanol e em misturas isopropanol+água”. *Anais da XVIII Jornada em Engenharia Química*, Uberlândia-MG.
- BATCHELOR, J. D., CARPENTER, E. E., HOLDER, G. N., EAGLE, C. T., FIELDER, J., CUMMINGS, J. (1998), Recreation of Wholer’s synthesis of urea: An undergraduate organic laboratory exercise. *The Chemical Educator*, 3, 6, 1-3.
- CANTARELLA, H. Nitrogênio. In: NOVAIS, R. F., ALVAREZ, V. V. H., BARROS, N. F., FONTES, R. L. F., CANTARUTTI, R. B., NEVES, J. C. L. (2007), *Fertilidade do solo*. Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 375-470.
- DERENZO, S. (2003), *Cristalização de ácido adípico em diferentes solventes*. Tese de Doutorado. Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos-SP. 180 p.
- KARMAZINOV, N. P., KROSHKIN, V. A., IVANOV, G. A., DUROV, V. S., RYVKOV, L. G., PISHCHALOV, N. I., KULIKOVA, L. I. (1971), Corrosion resistance of welded equipment used in synthesis of urea. *Chemical and Petroleum Engineering*, 7, 313-316.
- LEE, F. M., LAHTI, L. E. (1972), Solubility of urea in water-alcohol mixtures. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 304-306.
- MAIA, G. D. (2007), *Contribuição ao estudo termodinâmico das soluções de ácido acetilsalicílico*. Tese de Doutorado. Centro de Ciências Exatas e Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos-SP. 159 p.
- MALAGONI, R. A., FRANCO Jr., M. R. (2007), Simple apparatus for data solubility determination. *Fluid Phase Equilibria*, 255, 93-97.
- OLIVEIRA, M. L. N., MALAGONI, R. A., FEHR, M., FRANCO Jr., M. R. (2008), Obtaining solubility data from a liquid-liquid equilibrium cell. *Chemical Engineering Communications*, 195, 1076-1084.
- SILVA, J. F. C., LEÃO, M. (1979), *Fundamentos de Nutrição de Ruminantes*. Ed. LivroCeres, Piracicaba. 384 p.
- VOLK, M. G. (1959), Volatile loss of ammonia following surface application of urea to turf of bare soils. *Agronomy Journal*, 5, 746-749.
- YAWS, C. L., LIN, X., BU, L. (1993), The water solubility of naphthenes. *Chemical Engineering*, 10, 122-123.

AGRADECIMENTOS

Agradecemos a FAPEMIG e a PROGRAD/UFU pelas bolsas de Iniciação Científica e Aprimoramento Discente, respectivamente. Também agradecemos a FEQUI/UFU pela estrutura física disponibilizada para o desenvolvimento desta pesquisa no Laboratório de Cristalização.