

# ENSAIOS DE SOLUBILIDADE DA UREIA EM ETANOL+METANOL E ÁGUA +METANOL

A.P. SILVA<sup>1</sup>, R.A.F. ANDRADE<sup>1</sup>, R.A. MALAGONI<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Universidade Federal de Uberlândia / Faculdade de Engenharia Química  
E-mail para contato: malagoni@feq.ufu

**RESUMO** – O comportamento da ureia em solução é um assunto importante em estudos biológicos e ambientais. A alta solubilidade da ureia demonstrou, quando utilizada como única fonte de nitrogênio, uma tendência de ser mais eficiente que o sulfato de amônio e outras combinações de fertilizantes nitrogenados utilizados na fertirrigação. Desta forma, faz-se necessário a ampla aplicação dos estudos relacionados à solubilidade da ureia no setor industrial. Neste trabalho, o objetivo foi determinar a solubilidade da ureia em uma mistura 50% etanol-50% metanol e 50% água-50% metanol. Uma célula de equilíbrio encamisada foi utilizada nos ensaios, sendo o soluto colocado em excesso na solução. O meio foi agitado e deixado em repouso por um período de 2 horas. O sistema foi operado em temperaturas de 278,15 a 323,15 K. Os resultados encontrados foram ajustados em função da temperatura e estão em conformidade com dados encontrados na literatura.

## 1.INTRODUÇÃO

Muitos processos que envolvem nucleação e cristalização não são totalmente compreendidos (LEE, LAHTI, 1972). Por esse motivo alguns setores da indústria química deixam de utilizar a cristalização como um método de produção, purificação ou de recuperação de materiais sólidos (LEE, LAHTI, 1972). Soluções aquosas concentradas de ureia promovem a solubilização de hidrocarbonetos. Além disso, essas soluções podem reversivelmente desnaturar a maioria das proteínas e alguns ácidos nucléicos (ISHIDA *et al.*, 2004). Em lavouras, a fabricação de ureia permite o aumento da produção de alimentos. A ureia também é usada na alimentação do gado, como estabilizador de explosivos, na produção de resinas, de polímeros e de medicamentos.

O comportamento da ureia em solução é um assunto muito importante em estudos biológicos e ambientais, devido ao seu envolvimento como um produto residual em nossa vida diária. As interações de solutos pouco solúveis em soluções aquosas de ureia são de interesse contemporâneo, tanto a nível teórico e prático (KUMARAN *et al.*, 2006).

Solubilidade, para SHRIVER (2003), é a propriedade de uma substância se dissolver em outra. A solubilidade é medida pela quantidade de soluto que se dissolve em uma determinada quantidade de solvente produzindo uma solução saturada, isto é, que não permite a dissolução de mais soluto. Dados de solubilidade de compostos químicos em água e em misturas de solventes são fundamentais no projeto de equipamentos industriais de separação, como: cristalizadores, extratores, evaporadores, lixiviadores e unidade de absorção. A solubilidade em água de compostos orgânicos é um dado importante em indústrias químicas, farmacêuticas, alimentícias e em aplicações ambientais (RAN *et al.*, 2002). Os dados de solubilidade podem ser obtidos tanto

através da realização de cálculos quanto por meio de medições. A predição de dados de solubilidade é restringida pela disponibilidade de dados termodinâmicos de componentes puros e valores de coeficientes de atividade (SAPOUNDJIEV *et al.*, 2005). A falta de dados experimentais de solubilidade de solutos em solventes limita os estudos de desenvolvimento de modelos preditivos (BERNARDES *et al.*, 2004)

## 2. MATERIAIS E MÉTODOS

### 2.1. Unidade Experimental

Para a realização dos experimentos foram utilizados ureia com pureza de 99% (Fabricante Labsynth), álcool etílico absoluto P.A. com pureza de 99,8% (Vetec), álcool metílico absoluto P.A. com pureza de 99,5% (Vetec) e água bidestilada e deionizada (Marte, DM-50). Utilizaram-se duas células de equilíbrio encamisadas fabricadas de vidro borossilicato, com entrada e saída proveniente de um banho termostatizado. A unidade experimental utilizada para determinação dos dados de solubilidade consistiu em duas células de equilíbrio ligadas em série. O banho termostatizado foi conectado na entrada da célula 1 e na saída da célula 2. As duas células estavam ligadas entre si por uma mangueira de látex, conforme é mostrado na Figura 1. Na parte superior de cada célula foi acoplado um termopar, o qual monitorava a temperatura no centro das mesmas, e onde foram retiradas as amostras posteriormente. Cada célula foi apoiada sobre um agitador magnético que através de uma barra magnética promoveu a agitação da mistura soluto + mistura de solventes.



Figura 1 – Unidade Experimental

### 2.2. Procedimento Experimental

A solubilidade da ureia foi determinada em uma faixa de temperatura de 278,15 a 328,15 K, em misturas de metanol + etanol e metanol + água com concentrações de 50% de metanol (m/m) em ambas as misturas. As soluções foram preparadas previamente em um balão volumétrico de 250 mL; os solventes foram pesados separadamente e depois colocados no balão e agitados para homogeneizar a solução.

Dois termopares Full Gauge (TIC-17RGTi) com precisão 0,1°C foram usados para

monitorar a temperatura no interior das células. Para cada temperatura estudada, quatro amostragens de 4 a 5 mL foram retiradas usando uma seringa de vidro de 10 mL, para verificação da reprodutibilidade do procedimento. As amostras foram quantificadas por gravimetria, permanecendo 24 h em estufa (Marconi, MA-033, precisão de 0,1°C) a 338,15 K. Após o período de secagem, as amostras contendo ureia cristalizada foram colocadas em um dessecador com sílica por 30 min, a seguir, a massa de ureia seca foi quantificada, usando uma balança analítica (Gehaka, AY-220) com precisão de 0,0001g, para determinar o valor de solubilidade. Para cada temperatura foi feita a média aritmética dos valores de solubilidade encontrados nas amostras, para isto utilizou-se a Equação 1.

$$S = \frac{m_{ureia\ seca}}{m_{solvente}} \times 100 \quad (1)$$

Sendo,  $m_{ureia\ seca}$  a massa da ureia seca expressa em gramas e  $m_{solvente}$ , a massa do solvente também expressa em gramas.

Antes de retirar as amostras das células de equilíbrio, pesou-se os béqueres secos e limpos. Em seguida, as amostras foram retiradas, pesadas e levadas para a estufa para secagem por 24 h a 338,15 K. Após a etapa de secagem, pesaram-se novamente os béqueres, que continham apenas a ureia cristalizada, as amostras foram pesadas por cerca de quatro dias até massa constante. Com os dados coletados foi possível determinar a massa de ureia cristalizada e a massa de solvente presente em cada amostra. Este procedimento foi realizado para cada faixa de temperatura. Com isto, determinou-se a solubilidade do composto em diferentes temperaturas.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

São apresentados a seguir os dados experimentais de solubilidade da ureia em mistura de metanol+água, Tabela 1, e metanol+etanol, Tabela 2. Nessas tabelas estão reportados os desvios padrão (DP) para a temperatura e solubilidade.

A Figura 2 apresenta os dados de solubilidade da ureia em mistura de metanol + água e metanol + etanol obtidos neste trabalho, juntamente com os dados de Lee e Lahti (1972).

Ao analisar os dados experimentais de solubilidade descritos nas tabelas e na Figura 2, é possível observar que a solubilidade da ureia em ambas as misturas aumentam em função do aumento da temperatura. Nota-se também, que na mistura de metanol e água a solubilidade da ureia é maior em comparação a solubilidade na mistura de etanol e metanol, ou seja, em uma temperatura aproximada a solubilidade da ureia é menor em mistura 50% metanol + 50% etanol que em mistura contendo 50% metanol + 50% água. Isto se dá pelo fato da ureia ser mais solúvel em água que em etanol e metanol.

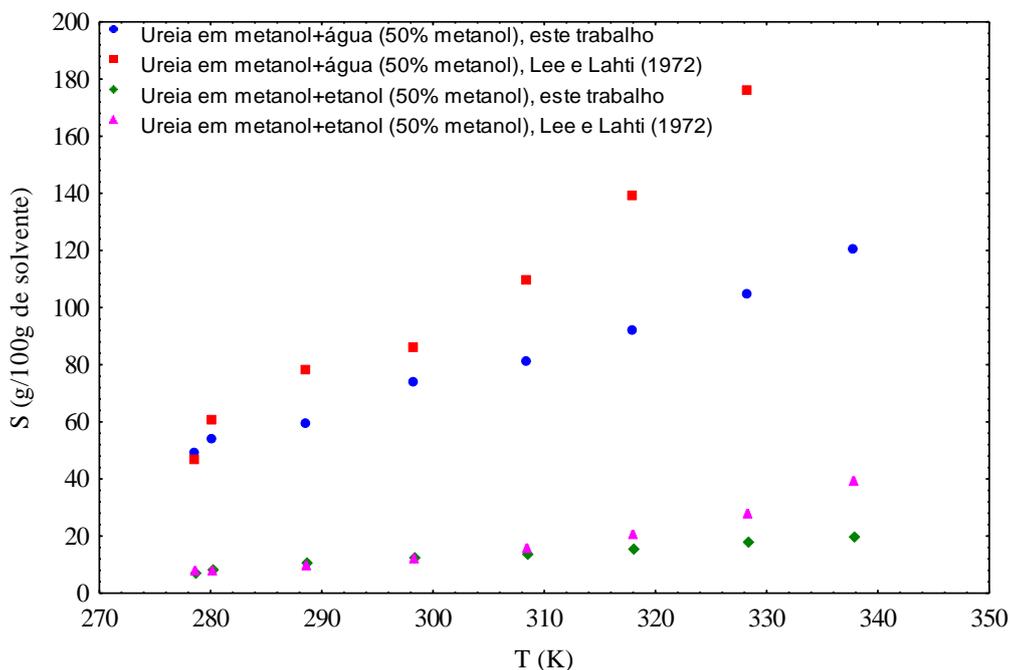


Figura 2 – Solubilidade da ureia em metanol + água e metanol + etanol

Tabela 1 – Solubilidade da ureia em metanol + água (50% metanol m/m)

$T \pm \delta$ (K)	DP	S (g/100 g solvente)	DP
278,3±	0,3	48,8834	0,18
283,2±	0,2	54,0187	1,65
288,1±	0,1	59,5194	1,85
293,3±	0,8	73,9928	2,13
298,4±	0,5	80,9314	1,6
303,4±	0,3	92,0737	1,37
308,3±	0,3	104,5691	1,73
313,1±	0,1	120,1162	1,35
318,3±	0,4	134,3027	5,2
322,8±	1,1	146,9806	9,74
328,2±	0,1	174,5527	2,92

Tabela 2 – Solubilidade da ureia em metanol + etanol (50% metanol m/m)

$T \pm \delta$ (K)	DP	S (g/100 g solvente)	DP
278,1±	0,4	7,5894	1,91
283,1±	0,3	8,547	0,01
288,6±	0,2	10,846	0,18
293,7±	0,1	12,7843	0,8
298,3±	0,4	13,903	0,82
303,4±	0,2	15,9042	0,62
308,6±	0,1	17,8881	0,32
313,8±	0,1	20,1576	0,53
318,1±	0,2	21,15995	0,12
323,1±	0,3	27,12494	1,56
328,4±	0,1	29,32036	0,32

A fim de correlacionar os dados de solubilidade em função da temperatura foram utilizados duas equações empíricas. As Equações de 2 e 3 apresentam os modelos de Lee e Lahti (1972) e Yaws *et al.* (1993), respectivamente.

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

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

Sendo: A, B, A', B' e C' os parâmetros das equações.

A seguir as Figuras 3 e 4 apresentam as curvas obtidas com os dois modelos utilizados e os dados de solubilidade na mistura metanol + água e metanol + etanol respectivamente.

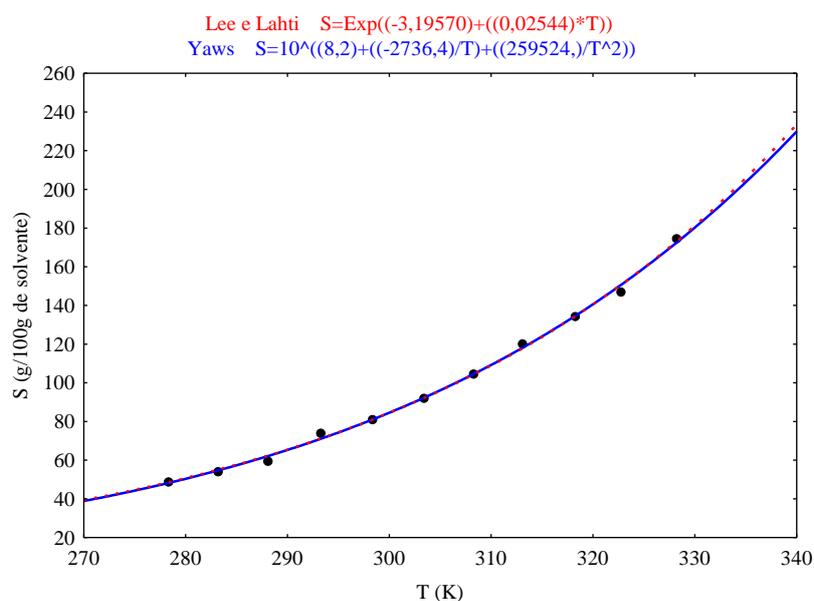


Figura 3 – Ajuste dos dados de solubilidade da ureia na mistura metanol + água

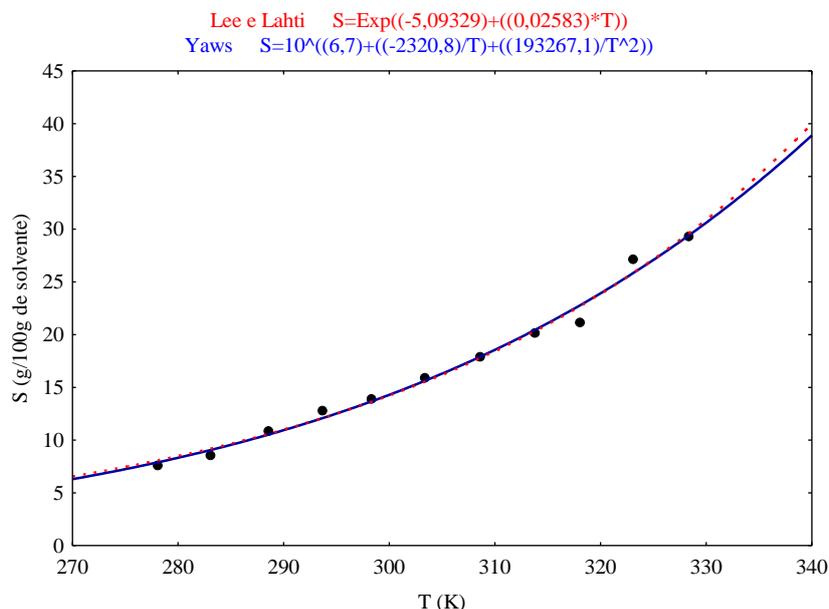


Figura 4 – Ajuste dos dados de solubilidade da ureia na mistura metanol + etanol

As Tabelas 3 e 4 reportam os valores dos parâmetros, juntamente com os desvios para cada equação empírica (Equações 2 e 3) usada no ajuste dos dados de solubilidade da ureia em mistura de metanol + água e metanol + etanol, respectivamente.

Tabela 3 – Parâmetros dos ajustes de solubilidade da mistura metanol + água

Equação 2 Lee e Lathi, 1972		Equação 3 Yaws <i>et al.</i> , 1993	
Parâmetro	Erro Padrão	Parâmetro	Erro Padrão
A = -3,19570	0,139456	A' = 18,8	3
B = 0,02544	0,000443	B' = -6300,8	1844,4
-	-	C' = 597578,8	282551,6
$R^2 = 0,9989$		$R^2 = 0,9989$	

Tabela 4 – Parâmetros dos ajustes de solubilidade da mistura metanol + etanol

Equação 2 Lee e Lathi, 1972		Equação 3 Yaws <i>et al.</i> , 1993	
Parâmetro	Erro Padrão	Parâmetro	Erro Padrão
A = -5,09329	0,313254	A' = 15,5	6,7
B = 0,02583	0,000994	B' = -5343,8	4118,8
-	-	C' = 445009,4	631467,9
$R^2 = 0,9945$		$R^2 = 0,9946$	

Analisando os gráficos e as tabelas e considerando um nível de significância de 5% no *software* Statistica, para a mistura de metanol e água, foi possível verificar que o parâmetro  $C'$  do modelo Yaws *et al.*, (1993) não é significativo. Para um mesmo nível de significância, na mistura metanol e etanol, observou-se que os parâmetros  $B'$  e  $C'$  do modelo de Yaws *et al.*, (1993) não

são significativos, os parâmetros A e B de Lee e Lahti (1972) foram significativos para ambas misturas de solventes.

Observando 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 para as duas misturas de solventes propostas (metanol + água e metanol + etanol) o modelo proposto por Lee e Lahti (1972) foi o que melhor representou os dados experimentais de solubilidade. As Tabelas 5 e 6 reportam os valores observados, preditos e os resíduos obtidos no ajuste, usando o melhor modelo, para as misturas de metanol + água e metanol + etanol, respectivamente.

Tabela 5 – Resíduos obtidos usando o modelo de Lee e Lahti (1972) na mistura metanol + água

<b>T (K)</b>	<b>Valor Observado</b>	<b>Valor Predito</b>	<b>Resíduos</b>
278,32	48,8834	48,6331	0,25029
283,18	54,0187	55,0331	-1,01441
288,08	59,5194	62,3387	-2,81934
293,25	73,9928	71,1009	2,89194
298,35	80,9314	80,9503	-0,01888
303,42	92,0737	92,0938	-0,02010
308,28	104,5691	104,2131	0,35597
313,08	120,1162	117,7475	2,36873
318,28	134,3027	134,4002	-0,09749
322,75	146,9806	150,5855	-3,60495
328,22	174,5527	173,0671	1,48563

Tabela 6 – Resíduos obtidos usando o modelo de Lee e Lahti (1972) na mistura metanol + etanol

<b>T (K)</b>	<b>Valor Observado</b>	<b>Valor Predito</b>	<b>Resíduos</b>
278,08	7,58940	8,07940	-0,49000
283,08	8,54700	9,19319	-0,64619
288,55	10,84600	10,58830	0,25770
293,68	12,78430	12,08849	0,69581
298,32	13,90300	13,62766	0,27534
303,38	15,90420	15,53038	0,37382
308,62	17,88810	17,78123	0,10687
313,78	20,15760	20,31628	-0,15868
318,05	21,15995	22,68521	-1,52526
323,08	27,12494	25,83253	1,29241
328,35	29,32036	29,59942	-0,27906

É possível notar ao analisar a Tabela 5, que os resíduos foram em média iguais a 1,3571, pela Tabela 6 verifica-se que os resíduos foram em média iguais a 0,5547, relativamente baixos, ou seja, os valores experimentais e preditos ficaram bem próximos ao utilizar o modelo proposto por Lee e Lahti (1972) para representar os resultados de solubilidade nas misturas de solvente de metanol + água e metanol + etanol.

Mais estudos da solubilidade de ureia em outros solventes podem ser encontrados nos trabalhos de Carvalho *et al.* (2012), Leão *et al.* (2011), Maionchi *et al.* (2013), Fontes *et al.* (2013) e no trabalho de Diniz *et al.* (2014) apresentado também neste congresso.

#### 4. CONCLUSÃO

Com a realização deste trabalho pôde-se concluir que o método gravimétrico é bastante aceitável para a determinação de solubilidade e que ao utilizar este método fica explícita a influência da temperatura no valor da solubilidade. Ao analisar os resultados, conclui-se que com o aumento da temperatura há também um aumento significativo na solubilidade da ureia em ambas as misturas de solvente. Nota-se que na mistura 50% metanol – 50% água o valor da solubilidade é significativamente maior que na mistura 50% metanol – 50% etanol. Esta afirmação pode ser verificada ao avaliar os dados experimentais deste trabalho e dados da literatura.

O modelo proposto por Lee e Lahti (1972) foi o que melhor ajustou os dados experimentais da ureia nas duas misturas de solventes, apresentando baixos valores de resíduos entre o valor observado e o valor predito.

#### 5. AGRADECIMENTOS

Agradecemos a Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG) pelos recursos concedidos no Projeto de Participação Coletiva em Eventos Técnicos-Científicos (PCE-00082-14) e a Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia pela estrutura física disponibilizada para a realização desta pesquisa.

#### 6. REFERÊNCIAS

- BERNARDES, E.A.; BRUNETTO, R.S.; FRANCO JR., M.R. Coeficientes de atividade a diluição infinita aplicados ao estudo da poluição aquática. *XV Congresso Brasileiro de Engenharia Química*, Curitiba, 2004.
- CARVALHO, N. D. ; CASTRO, C. C. ; LOBATO, F. S. ; MALAGONI, R. A. . Solubilidade da ureia em etanol+água. In: XIX COBEQ - *Congresso Brasileiro de Engenharia Química, 2012*, Búzios - RJ. Anais do XIX COBEQ, 2012. p. 5421-5430.
- DINIZ, V.E.; Determinação da solubilidade de ureia em misturas etanol-água em temperaturas de 278,15 a 333,15K. 2014. 75f. *Trabalho de conclusão de curso*. Uberlândia: Universidade Federal de Uberlândia, 2014.
- FONTES, A. V.; BASSI, C. M. M. ; MAIONCHI, I. A.; MALAGONI, R. A. Solubilidade da ureia em mistura isopropanol+água. In: X COBEQ IC - *Congresso Brasileiro de Engenharia Química Iniciação Científica*, Vassouras – RJ, 2013. p. 1-6.
- ISHIDA, T.; ROSSKY, P. J.; CASTNER, E. W. A Theoretical investigation of the shape and hydration properties of aqueous urea: evidence for nonplanar urea geometry. *J. Phys. Chem. B*, 108, 17583–17590, 2004.
- KUMARAN, P.; RAMAMURTHY, P. PET suppression of acridinedione dyes by urea derivatives in water and methanol. *J. Phys. Chem. B*, 110, 47, p. 23783–23789, 2006.

- LEÃO, A. M. ; CARVALHO, N. D. ; LOBATO, F. S. ; MALAGONI, R. A. Determinação experimental da solubilidade de ureia em água. In: VI CBTermo - *Congresso Brasileiro de Termodinâmica Aplicada*, Salvador – BA, 2011. p. 1-6.
- LEE, F.-M.; LAHTI, L. E. Solubility of urea in water-alcohol mixtures. *J. Chem. Eng. Data*, 17, 3, 304–306, 1972.
- MAIONCHI, I. A. ; BASSI, C. M. M. ; CARVALHO, N. D. ; MALAGONI, R. A. Determinação da solubilidade da ureia em misturas aquosas de isopropanol usando gravimetria. In: VII CBTermo - *Congresso Brasileiro de Termodinâmica Aplicada*, Uberlândia – MG, 2013. p. 1-10.
- RAN, Y.; HE, Y.; YANG, G.; JOHNSON, J. L. H.; YALKOWSKY, S. H. Estimation of aqueous solubility of organics compounds by using the general solubility equation. *Chemosphere*, v. 48, p. 487-509, 2002.
- SHRIVER, D. F.; ATKINS, P. W. *Química inorgânica*. 3ª edição. São Paulo. Ed. Bookman, 2003.
- YAWS, C. L.; LIN, X.; BU, L. The water solubility of naphthenes. *Chemical Engineering*, v. 10, p. 122-123, 1993.