

AJUSTE DE DADOS EXPERIMENTAIS DA SOLUBILIDADE DA UREIA EM MISTURAS DE ISOPROPANOL+ÁGUA

I. A. MAIONCHI¹, A. G. A. F. MOTTA¹, A. P. SILVA¹ e R. A. MALAGONI¹

¹Universidade Federal de Uberlândia / Faculdade de Engenharia Química

E-mail para contato: malagoni@feq.ufu.br

RESUMO – A ureia, produzida a partir de amônia e dióxido de carbono, possui 46% de sua massa molar de nitrogênio, sendo assim, classificada como uma carbamida. Neste trabalho, estudou-se sua solubilidade em misturas de isopropanol + água com porcentagens volumétricas de isopropanol 33,3% e 66,7% na temperatura de 278,15 a 333,15 K. O experimento é realizado em temperatura constante com agitação de 2 horas e 2 horas de repouso. Após a coleta dos dados, fez-se os cálculos da solubilidade da ureia, os quais são baseados no método gravimétrico. Em seguida, fez-se o ajuste dos dados experimentais que consiste na definição dos parâmetros da equação escolhida, dos seus respectivos erros e a significância dos mesmos. A partir do ajuste, plotou-se os gráficos da solubilidade em função da temperatura, possibilitando a visualização da solubilidade em temperaturas não obtidas experimentalmente. Os resultados obtidos são condizentes com a literatura.

1. INTRODUÇÃO

A ureia, um composto orgânico cristalino, de cor branca, inodoro, tóxico, higroscópico altamente solúvel em água, é considerada como um composto nitrogenado não proteico (NNP), sendo classificada quimicamente como amida. Possui massa molar de 60,06 kg/kmol, densidade de 1.330 kg/m³ e ponto de fusão de 406,15 K (Unido e Ifdc, 1998; Leão *et al.*, 2011; Carvalho *et al.*, 2012).

O método gravimétrico está entre os mais amplamente aplicados de todos os métodos analíticos. Eles têm sido desenvolvidos para a maioria dos cátions e ânions inorgânicos, como também para as espécies neutras como água, dióxido de enxofre, dióxido de carbono e iodo. Uma grande variedade de substâncias orgânicas também pode ser determinada por gravimetria. Alguns exemplos são a lactose em derivados de leite, em preparações farmacêuticas, fenoltaleína em laxantes, nicotinas em pesticidas (Malagoni, 2006). O objetivo deste trabalho foi determinar a solubilidade da ureia em misturas isopropanol + água, com frações de isopropanol de 33,3% e 66,7%, com temperaturas variando de 278,15 a 333,15 K. Assim como analisar e tratar os resultados estatisticamente, determinando o desvio absoluto das medidas de solubilidade e fazendo ajustes dos dados experimentais.

2. MATERIAL E MÉTODOS

Nos experimentos de determinação dos dados de solubilidade do sistema ureia em isopropanol, foram utilizados: ureia (Nuclear, pureza: 99,9%), isopropanol (Vetec, pureza: 99,5%) e água bidestilada e deionizada (Marte, DM-50). A unidade experimental utilizada nesse trabalho é apresentada na Figura 1. Uma célula de vidro borossilicato encamisada foi ligada a um banho termostatizado (Marconi, MA-184), a fim de manter a temperatura da célula constante ou com a mínima variação possível. Foi acoplado no topo da célula, um termopar ligado a um indicador de temperatura (FullGauge, TIC-17RGTi) para monitorar a temperatura da solução. Utilizou-se um agitador magnético (Marconi, MA-089) que através de uma barra magnética (1,512 cm de comprimento e 0,607 cm de diâmetro) revestida de teflon promoveu a agitação da mistura, proporcionando uma homogeneização da mistura soluto + solvente.

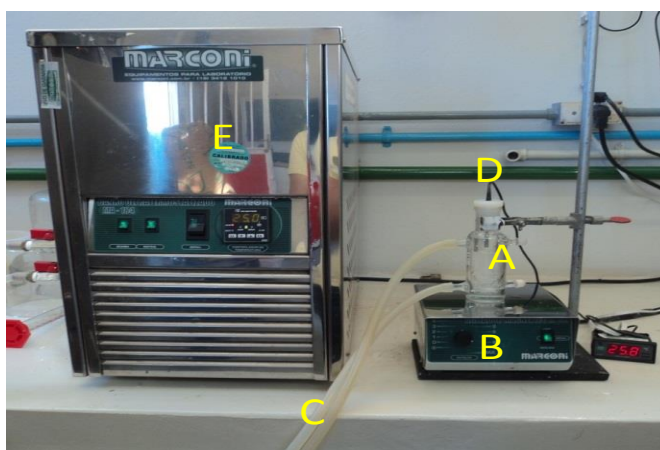


Figura 1 – Unidade experimental: (A) – Célula de equilíbrio; (B) – Agitador magnético; (C) – Mangueiras de látex; (D) – Termopar; (E) – Banho Termostatizado.

Foi utilizada neste trabalho uma célula de equilíbrio de vidro, conectada com o banho termostatizado através das mangueiras de látex. Colocou-se na célula uma solução de isopropanol + água na porcentagem volumétrica desejada. Foi inserido na solução, um termopar calibrado e quando a temperatura da solução atingiu o desejado, iniciou-se a agitação da solução que estava com excesso de ureia para que ela ficasse saturada, por 2 horas. Após esse tempo, desligou-se o agitador para que o sistema entrasse em equilíbrio. O período de repouso foi de 2 horas. Retirou-se então, 4 amostras de aproximadamente 3 mL.

Para a determinação da solubilidade da ureia em uma mistura de solventes isopropanol + água, foi utilizada o método gravimétrico. Os béqueres foram pesados quando ainda secos e limpos, logo após, as amostras da célula de equilíbrio foram retiradas, pesadas e levadas para a secagem numa estufa por 96 horas a 333,15K. Após essa secagem, as amostras que continham apenas ureia cristalizada foram pesadas por cerca de 4 dias até massa ficar constante. Através dos dados coletados, foi possível determinar a massa de ureia e a massa do solvente presente em cada amostra, o que permitiu que a solubilidade da ureia fosse calculada.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A solubilidade da ureia foi calculada para cada temperatura com os dados coletados: massa dos béqueres, massa da amostra com o solvente e massa da amostra totalmente seca. Com a manipulação destes dados e o uso da fórmula abaixo, foram obtidos os dados de solubilidade da ureia para a porcentagem volumétrica de isopropanol de: 33,3% e 66,7%.

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

Sendo: S a solubilidade (g/100 g), m_u a massa da ureia (g) e m_s a massa do solvente (g).

A Tabela 1 possui dados de solubilidade da ureia em 33,3% de isopropanol e 66,7% de água (v/v). A Tabela 2 em 66,7% de isopropanol e 33,3% de água (v/v).

Tabela 1 – Solubilidade da ureia em 33,3% de isopropanol

Temperatura (K)	Solubilidade (g/100g solvente)
279,5±0,1	54,967±0,368
289,5±0,1	60,307±3,086
298,9±0,6	92,538±1,633
308,8±0,1	111,321±1,118
319,0±0,1	151,332±0,648
328,0±0,1	162,773±3,269
337,1±0,4	220,899±8,568

Tabela 2 – Solubilidade da ureia em 66,7% de isopropanol

Temperatura (K)	Solubilidade (g/100g solvente)
280,2±0,2	30,462±1,735
289,2±0,1	31,8798±3,978
298,4±0,1	47,932±0,836
309,3±0,1	61,231±1,251
317,2±0,2	75,371±0,821
327,0±0,2	96,350±2,243
335,8±0,2	125,134±0,869

3.1 Ajustes dos dados da solubilidade da ureia

Fez-se uso de alguns modelos matemáticos, a fim de verificar a possibilidade de correlacionar os dados de solubilidade com a temperatura. Tais modelos foram equações publicadas na literatura. A

Equação 2 apresenta o modelo proposto por Lee e Lahti (1972), no estudo da solubilidade da ureia em misturas de solventes. A equação empírica, desenvolvida por Yaws *et al.* (1993), foi utilizada também para correlacionar os dados deste trabalho, Equação 3.

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

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

A Tabela 3 apresenta os valores dos parâmetros das equações que se ajustaram aos pontos experimentais da solubilidade da ureia em uma mistura de 33,3% isopropanol e 66,7% de água, seus respectivos desvios e coeficientes de determinação.

Tabela 3 – Parâmetros das equações de Lee e Lahti e Yaws para 33,3% isopropanol

Equação de Lee e Lahti		Equação de Yaws	
Parâmetros	Desvio	Parâmetros	Desvio
$A = -2,7166$	0,5319	$A' = 7,0162$	4,4403
$B = 0,0240$	0,0016	$B' = -2054,3322$	2783,6506
		$C' = 160531,0265$	4351705785
$R^2 = 0,9823$		$R^2 = 0,9827$	

Para um nível de significância de 5% no *software* Statistica, para a fração de 33,3% isopropanol, foi possível verificar que os parâmetros A e B do modelo de Lee e Lahti foram significativos. Já no modelo de Yaws *et al.*, não houve nenhum parâmetro significativo. Assim, o modelo que melhor se ajusta aos dados experimentais é o modelo de Lee e Lahti, que possui todos os parâmetros significativos.

A Tabela 4 apresenta os valores observados, preditos e residuais da Equação de Lee e Lahti (1972). Já a Tabela 5 apresenta estes valores para a correlação de Yaws *et al.* (1993).

A Figura 2 apresenta os valores experimentais obtidos em laboratório, juntamente com as equações de Lee e Lahti (1972) e Yaws *et al.* (1993), as quais descrevem o comportamento dos pontos.

Tabela 4 – Valores observados e preditos e seus respectivos residuais para a Equação de Lee e Lahti (1972) para 33,3% isopropanol

T (K)	Observado (g/100g solvente)	Predito (g/100g solvente)	Residual (g/100g solvente)
279,5±0,1	54,9670	54,5614	0,4056
289,5±0,1	60,3070	69,3806	-9,0736
298,9±0,6	92,538	86,9621	5,5759
308,8±0,1	111,3210	110,3163	1,0047
319,0±0,1	151,3320	140,9548	10,3772
328,0±0,1	162,7730	174,9837	-12,2107
337,1±0,4	220,8990	217,7503	3,1487

Tabela 5 – Valores observados e preditos e seus respectivos residuais para a Equação de Yaws *et al.*(1993) para 33,3% isopropanol

T (K)	Observado (g/100g solvente)	Predito (g/100g solvente)	Residual (g/100g solvente)
279,5±0,1	54,9670	52,6187	2,3483
289,5±0,1	60,3070	68,4713	-8,1653
298,9±0,6	92,538	87,1162	5,4218
308,8±0,1	111,3210	111,4498	-0,1288
319,0±0,1	151,3320	142,5150	8,8170
328,0±0,1	162,7730	175,8658	-13,0928
337,1±0,4	220,8990	216,1638	4,7351

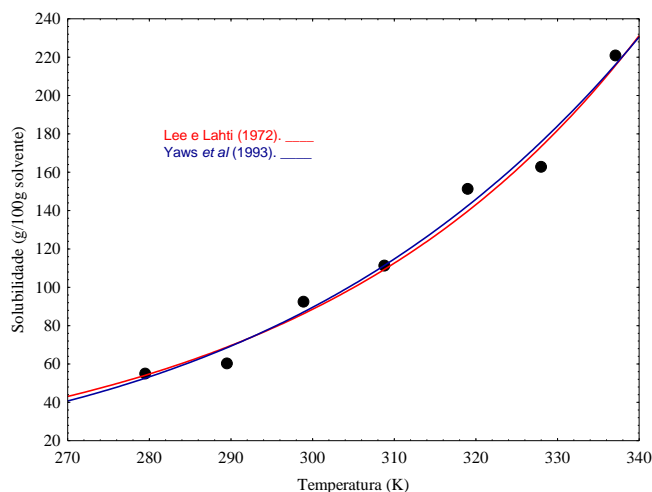


Figura 2 – Gráfico com os pontos experimentais e os ajustes para 33,3% isopropanol.

A Tabela 6 apresenta os valores dos parâmetros das equações que se ajustaram aos pontos experimentais da solubilidade da ureia em uma mistura de 66,7% isopropanol e 33,3% de água, seus respectivos desvios e coeficientes de determinação.

Tabela 6 - Parâmetros das equações de Lee e Lahti e Yaws para 66,7% isopropanol

Equação de Lee e Lahti		Equação de Yaws	
Parâmetros	Desvio	Parâmetros	Desvio
$A = -4,1606$	0,2839	$A' = 10,0309$	2,3597
$B = 0,0268$	0,0009	$B' = -3996,8655$	1477,8648
		$C' = 446393,6558$	230832,9406
$R^2 = 0,9959$		$R^2 = 0,9961$	

Tabela 7 – Valores observados e preditos e seus respectivos residuais para a Equação de Lee e Lahti para 66,7% isopropanol

T (K)	Observado (g/100g solvente)	Predito (g/100g solvente)	Residual (g/100g solvente)
280,2±0,2	30,4620	28,0476	2,4144
289,2±0,1	31,8798	35,6813	-3,8015
298,4±0,1	47,9320	45,6361	2,2959
309,3±0,1	61,2310	61,0835	0,1475
317,2±0,2	75,3710	75,4556	-0,0846
327,0±0,2	96,3500	98,0685	-1,7185
335,8±0,2	125,1340	124,0941	1,0399

Tabela 8 – Valores observados e preditos e seus respectivos residuais para a Equação de Yaws *et al.*(1993) para 66,7% isopropanol

T (K)	Observado (g/100g solvente)	Predito (g/100g solvente)	Residual (g/100g solvente)
280,2±0,2	30,4620	28,8599	1,6021
289,2±0,1	31,8798	35,9610	-4,0813
298,4±0,1	47,9320	45,4878	2,4442
309,3±0,1	61,2310	60,6464	0,58459
317,2±0,2	75,3710	75,0084	0,3626
327,0±0,2	96,3500	97,9034	-1,5534
335,8±0,2	125,1340	124,5012	0,6328

A Figura 3 apresenta os valores experimentais obtidos em laboratório, juntamente com as equações de Lee e Lahti (1972) e Yaws *et al.*(1993), as quais descrevem o comportamento dos pontos.

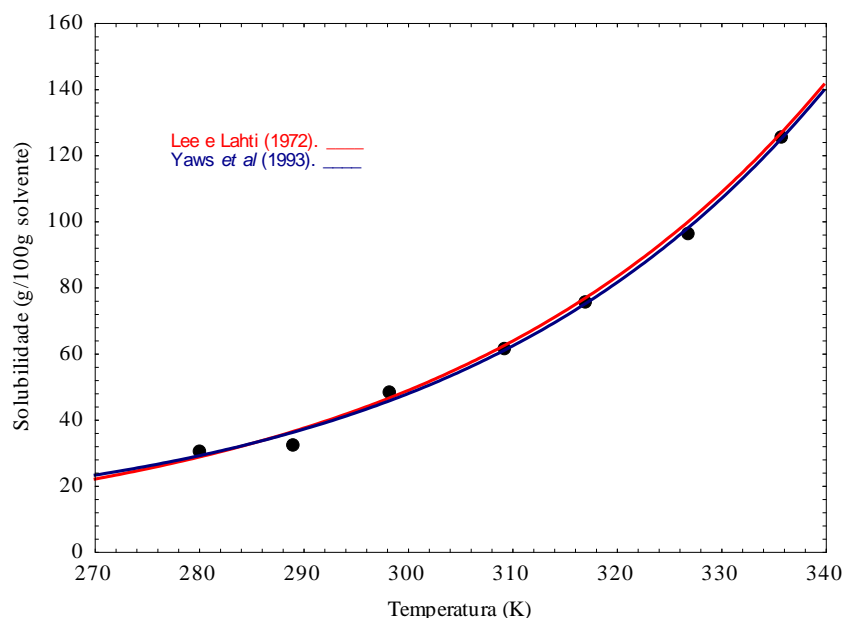


Figura 3 – Gráfico com os pontos experimentais e os ajustes para 66,7% isopropanol

4. CONCLUSÃO

Verificando a influência da temperatura na solubilidade da ureia em isopropanol, pode-se concluir que a solubilidade da ureia aumentou em função do aumento da temperatura. Analisando-se os dados obtidos neste trabalho, verifica-se que os resultados foram coerentes, uma vez que os dados de solubilidade da ureia na fração 66,7% isopropanol estão abaixo dos valores de solubilidade da ureia na fração de 33,3% isopropanol, já que a ureia é menos solúvel em isopropanol que em água pura.

O aparato experimental utilizado mostrou-se eficiente na determinação dos dados de solubilidade da ureia em isopropanol por gravimetria, uma vez que os desvios padrão das amostras foram baixos. O modelo de Lee e Lahti (1972) usado para correlacionar os dados mostrou-se bastante significativo nos experimentos realizados com 33,3% e 66,7% isopropanol.

5. NOMENCLATURA

A – parâmetro da Equação de Lee e Lahti

B – parâmetro da Equação de Lee e Lahti

A' – parâmetro da Equação de Yaws *et al.*

B' – parâmetro da Equação de Yaws *et al.*

C' – parâmetro da Equação de Yaws *et al.*

m_u – massa de ureia em gramas

m_s – massa da mistura de solventes em gramas

S – solubilidade (g/ 100 g de mistura de solventes)

T – temperatura em Kelvin

6. AGRADECIMENTOS

Agradecemos a Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG) pelos recursos concedidos no Projeto de Participação Coletiva em Eventos Técnico-Científicos (PCE-00082-14) e a Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia pela estrutura física disponibilizada para a realização desta pesquisa. Agradecemos ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo apoio com a bolsa de Iniciação Científica.

7. REFERÊNCIAS

- 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, 5421-5430.
- 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, 2011, Salvador - BA. *Anais do VI CBTermo*, 2011, 1-6.
- LEE, F-M.; LAHTI, L. E. Solubility of urea in water-alcohol mixtures. *J. Chem. and Eng. Data*, 17, 3 (1972), 304-306.
- MALAGONI, R. A. *Determinação experimental da solubilidade de orgânicos em água*. 2006. 102 p. Dissertação de Mestrado, Faculdade de Engenharia Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2006.
- UNIDO (United Nations Industrial Development Organization; IFDC (International Fertilizer Development Center). *Fertilizer Manual*. 1st ed. Kluwer Academic Publishers, 1998.615 p.
- YAWS, C. L.; Lin, X.; Bu, L. The water solubility of naphtenes. *Chem. Eng.*, v. 10, 122 – 123, (1993).