

AJUSTE DE DADOS EXPERIMENTAIS DA SOLUBILIDADE DA UREIA EM SOLUÇÕES DE ISOPROPANOL+ÁGUA COM O USO DE EQUAÇÕES EMPÍRICAS

L. G. FONSECA¹, J. B. RODRIGUES¹ e R. A. MALAGONI¹

¹ Universidade Federal de Uberlândia, Faculdade de Engenharia Química
E-mail para contato: malagoni@feq.ufu.br

RESUMO – A ureia é um composto orgânico envolvido em muitos processos biológicos e por isso seu comportamento em solução é um tópico importante em estudos ambientais. Neste trabalho foram feitos ajustes usando equações empíricas de diversos dados experimentais de solubilidade da ureia em diferentes concentrações e temperatura. O ajuste dos dados experimentais consistiu na determinação dos parâmetros das equações escolhidas juntamente com seus erros padrões e significância. Depois de definir os parâmetros, geraram-se as curvas de solubilidade em função da temperatura, o que tornou possível determinar a solubilidade em temperaturas não estudadas experimentalmente.

1. INTRODUÇÃO

A ureia é o fertilizante nitrogenado mais utilizado no mundo e também possui muitas aplicações industriais, incluindo fabricação de resinas, colas, solventes, medicamentos, produtos de limpeza e cosméticos (Francis *et al.*, 2002). Ela é altamente solúvel em água e apresenta baixa solubilidade em solventes orgânicos não polares (Catchpole *et al.*, 2005).

Dados de solubilidade são necessários em projetos de equipamentos de separação da indústria química. No entanto, a obtenção desses dados, em laboratório, geralmente depende tempo para agitação, repouso da solução e análise das amostras. Alguns artigos apresentam resultados de solubilidade para uma faixa de temperatura pequena e em poucas concentrações de solventes. O uso de equações empíricas para o ajuste de dados de solubilidade é uma alternativa, a qual possibilita estimar a solubilidade.

O objetivo deste trabalho foi avaliar a qualidade de ajustes feitos com equações empíricas para a solubilidade da ureia em função da temperatura. Os parâmetros para cada equação foram calculados e com o uso desses parâmetros gerou-se os gráficos utilizados nesse trabalho.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1. Procedimento Experimental

A unidade experimental de solubilidade e os reagentes utilizados são os mesmos descritos em Silva *et al.* (2014). Em cada experimento foram utilizadas duas células de vidro borossilicato encamisadas que foram conectadas em série por uma mangueira de látex. Em

cada uma das células colocavam-se as respectivas soluções de isopropanol+água na proporção em que se desejava analisar e ureia em excesso.

O período de agitação das soluções foi de 2 h seguido de 2 h de repouso. Após terminado o tempo de repouso foram retiradas quatro amostras de 4 a 5 mL de cada solução com o auxílio de uma seringa de vidro. Cada amostra foi retirada da célula e logo em seguida colocada no respectivo béquer para que sua pesagem fosse efetuada.

Após a pesagem do béquer com a amostra, os mesmos foram colocados na estufa (Marconi, MA-033), onde permaneceram por um período de 24 h na temperatura de 338,15 K. Após esse período, as amostras foram colocadas em um dessecador com sílica por 30 min e então foi feita a pesagem do béquer novamente para determinar a massa de ureia seca. Esse procedimento foi feito durante 4 dias até a massa ficar constante. Com a massa do béquer vazio, do béquer com a solução e do béquer com a ureia seca foi possível determinar a solubilidade para cada solução e em cada temperatura. O resultado de solubilidade obtido foi a média aritmética dos valores de solubilidade encontrados para cada amostra.

2.2. Ajustes de Solubilidade

Os ajustes utilizados neste trabalho foram feitos através de duas equações empíricas. A Equação 1 apresenta o modelo de Lee e Lahti (1972) e a Equação 2 representa o modelo de Yaws *et al.* (1993). A determinação dos parâmetros e a geração dos gráficos foram feitas usando o *software Statistica*.

$$\ln S = A + BT \quad (1)$$

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

sendo que: S é a solubilidade da ureia, T é a temperatura em Kelvin, A e B são os parâmetros da equação de Lee e Lahti e A' , B' e C' são os parâmetros da equação de Yaws *et al.*

Para avaliar a eficiência de cada ajuste utilizado foi efetuado o cálculo dos resíduos através da Equação 3.

$$R = S_{\text{exp}} - S_{\text{calc}} \quad (3)$$

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Solubilidade

As Tabelas 1 e 2 apresentam os dados de solubilidade obtidos para as porcentagens gravimétricas de 10 e 40 % de isopropanol m/m, respectivamente.

Tabela 1 – Solubilidade da ureia em isopropanol+água (10% isopropanol m/m).

$T \pm \delta$ (K)	$S \pm \delta$ (g ureia/100g solvente)
278,5±0,2	66,1569±0,0186
283,3±0,1	79,1430±0,2430
288,3±0,0	88,4284±0,1930
293,2±0,2	98,1323±1,5126
298,1±0,2	103,6148±1,7900
303,4±0,2	125,9579±0,2386
307,9±0,1	140,0652±0,7371
312,8±0,4	153,1213±1,2367
318,4±0,3	161,1721±4,4737
322,5±0,5	185,1029±0,8107
327,9±0,2	192,8883±5,1605
332,6±0,5	226,7360±0,2805

Tabela 2 – Solubilidade da ureia em isopropanol+água (40% isopropanol m/m).

$T \pm \delta$ (K)	$S \pm \delta$ (g ureia/100g solvente)
278,2±0,1	37,8215±0,2496
283,2±0,0	54,3019±0,0810
293,1±0,1	68,4791±0,2206
298,2±0,2	79,2912±0,1237
303,4±0,2	88,3213±0,2837
307,7±0,1	98,1705±0,8727
313,1±0,4	106,2550±4,8082
318,4±0,3	127,1020±0,2741
322,7±0,2	138,0328±0,7339
328,0±0,2	149,8612±4,2601
333,0±0,1	174,2320±3,8795

3.2. Ajustes dos dados de solubilidade

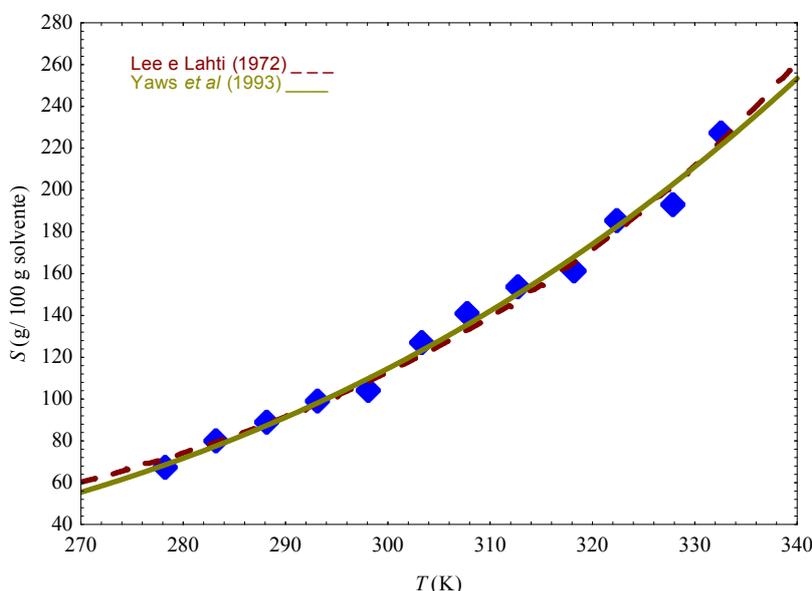
A Tabela 3 apresenta os parâmetros encontrados para as Equações (1) e (2) para a solução contendo 10 % de isopropanol, juntamente com seus erros padrão e com o coeficiente de correlação quadrático.

Tabela 3 – Parâmetros obtidos no ajuste de solubilidade (10% isopropanol m/m).

Equação 1		Equação 2	
Lee e Lahti (1972)		Yaws <i>et al.</i> (1993)	
Parâmetro	Erro Padrão	Parâmetro	Erro Padrão
$A=-1,5583$	0,2379	$A'=5,3300$	2
$B=0,0209$	0,0007	$B'=-1097,5100$	1216,7000
-	-	$C'=34884,8200$	187619,6000
$R^2= 0,9945$		$R^2= 0,9953$	

Para um nível de 5% na análise estatística, ambos os parâmetros de Lee e Lahti (1972) foram significativos, enquanto que para um mesmo nível de significância, apenas o parâmetro A' do Yaws *et al.* foi significativo. Avaliando o coeficiente de correlação quadrático, os parâmetros obtidos e os erros padrão dos mesmos, pode-se concluir que o modelo de Lee e Lahti foi o que melhor representou o comportamento dos dados obtidos para a solução de 10% de isopropanol. A Figura 1 apresenta as curvas que foram obtidas para cada um dos modelos utilizados juntamente com os dados experimentais utilizados neste trabalho que estão representados na forma de pontos.

Figura 1 – Ajuste dos dados de solubilidade (10% m/m isopropanol).



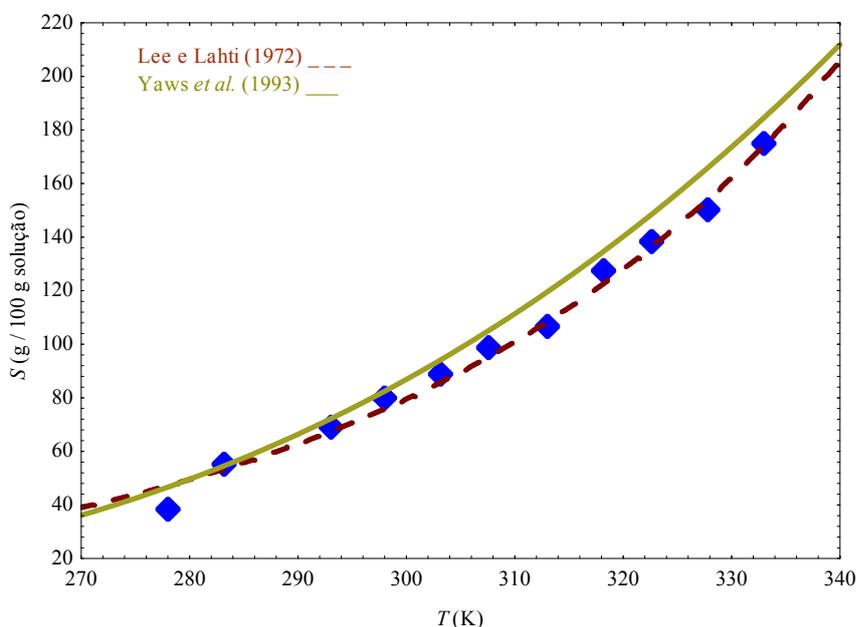
Os parâmetros encontrados para as Equações (1) e (2) para a solução contendo 40 % de isopropanol estão reportados na Tabela 4, assim como seus erros padrão e o coeficiente de correlação quadrático para cada ajuste. Assim como no ajuste para a solução de 10% os parâmetros A e B de Lee e Lahti (1972) foram significativos enquanto apenas o parâmetro A' do Yaws *et al.* foi significativo. Novamente, o modelo de Lee e Lahti foi o que melhor representou o comportamento dos dados obtidos experimentalmente apresentando todos os parâmetros significativos e com baixos erros padrão.

Tabela 4 – Parâmetros obtidos no ajuste de solubilidade (40% isopropanol m/m)

Equação 1 Lee e Lahti (1972)		Equação 2 Yaws <i>et al.</i> (1993)	
Parâmetro	Erro Padrão	Parâmetro	Erro Padrão
$A = -2,7481$	0,2729	$A' = 4,7000$	1,9000
$B = 0,0237$	0,0009	$B' = -647,8000$	1189,1000
-	-	$C' = -54160,6000$	184319,3000
$R^2 = 0,9954$		$R^2 = 0,9968$	

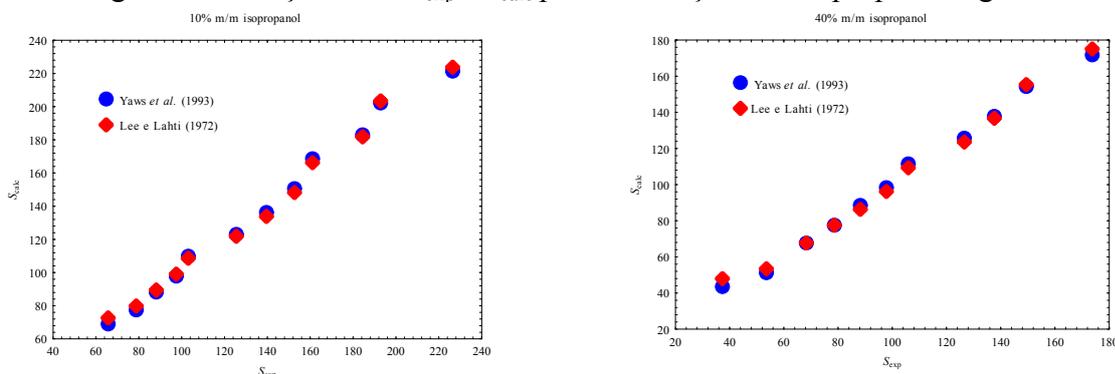
A Figura 2 apresenta as curvas obtidas para cada modelo de ajuste utilizado e também os dados experimentais utilizados em cada ajuste. Pela figura é possível observar que a curva gerada pelo modelo de Lee e Lahti foi a que melhor ajustou os pontos obtidos experimentalmente. Os resíduos obtidos para o modelo de Lee e Lahti para a solução de 10% m/m de isopropanol foram em média iguais a 0,1034 e, para a de 40% de isopropanol, a média dos resíduos foi de 0,1641. Já para o modelo de Yaws *et al.*, os resíduos obtidos tiveram média de 0,0064 para a solução de 10% m/m de isopropanol e, de 0,1641, para a solução de 40% m/m de isopropanol.

Figura 2 – Ajuste dos dados de solubilidade (40% m/m isopropanol).



A Figura 3 mostra a relação entre a solubilidade experimental e a solubilidade calculada para cada um dos modelos utilizados e para as duas concentrações de isopropanol pesquisadas.

Figura 3 – Relação entre S_{exp} e S_{calc} para as soluções de isopropanol+água de 10 e 40%.



4. CONCLUSÃO

Para ambas as soluções, o modelo de Lee e Lahti foi o que melhor representou os dados obtidos experimentalmente tendo apresentado baixos erros padrão e todos os parâmetros significativos. Ele também apresentou baixos valores de resíduo, o que indica que os valores preditos pelo modelo ficaram próximos aos valores obtidos experimentalmente. Analisando-se o coeficiente de correlação quadrático, é possível observar que o valor do mesmo é alto, o que comprova novamente a eficiência do modelo para ajustar os dados obtidos neste trabalho.

Para as misturas de solventes e faixa de temperatura estudadas neste trabalho o modelo de Yaws *et al.* não foi apropriado, pois apenas um de seus parâmetros mostrou-se significativo. Portanto, apesar deste modelo também ter apresentado baixos valores de resíduos e um bom coeficiente de correlação quadrático, os altos erros padrão dos parâmetros torna o modelo de Yaws *et al.* pouco indicado para analisar os dados experimentais desde trabalho.

5. AGRADECIMENTOS

Agradecemos a Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG) pela bolsa de Iniciação Científica e também à Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia pelo incentivo a pesquisa e estrutura física oferecida para o desenvolvimento desta pesquisa no Laboratório de Cristalização.

6. REFERÊNCIAS

- CATCHPOLE, O. J.; TALLON, J. S.; DYER, J. P.; LAN, S.-J.; JENSEN, B.; RASMUSSEN, O.K.; GREY, J. B. Measurement and modelling of urea solubility in supercritical CO₂ and CO₂+ethanol mixtures. *Fluid Phase Equilib.*, v. 237, p. 212–218, 2005.
- FRANCIS, P. S., LEWIS, S. W, LIM, K. F. Analytical methodology for the determination of urea: current practice and future trends. *Trends Anal. Chem.*, v.21, p.389-400, 2002.
- LEE, F. M.; LAHTI, L. E. Solubility of urea in water-alcohol mixtures. *J. Chem. and Eng. Data*, v. 17, p. 304-306, 1972.
- SILVA, A. P.; ANDRADE, R. A. F.; MALAGONI, R. A. Ensaios de solubilidade da ureia em etanol+metanol e água+metanol. In: XX COBEQ - Congresso Brasileiro de Engenharia Química, Florianópolis – SC, p. 1-9, 2014.
- YAWS, C. L.; LIN, X.; BU, L. The water solubility of naphthenes. *Chem. Eng.*, v. 10, p. 122-123, 1993.