



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA



PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**DETERMINAÇÃO DA SOLUBILIDADE DO FERTILIZANTE UREIA
EM SOLVENTES PUROS E EM MISTURAS HIDROALCOÓLICAS**

ANA PAULA SILVA

Uberlândia – MG

2015



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA



PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**DETERMINAÇÃO DA SOLUBILIDADE DO FERTILIZANTE UREIA
EM SOLVENTES PUROS E EM MISTURAS HIDROALCOÓLICAS**

Autor: Ana Paula Silva

Orientador: Prof. Dr. Ricardo Amâncio Malagoni

Coorientador: Prof. Dr. Moilton Ribeiro Franco Júnior

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Uberlândia - MG

2015

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Sistema de Bibliotecas da UFU, MG, Brasil.

S586d Silva, Ana Paula, 1986-
2015 Determinação da solubilidade do fertilizante ureia em solventes puros e em misturas hidroalcoólicas / Ana Paula Silva. - 2015.
140 f. : il.

Orientador: Ricardo Amâncio Malagoni.
Coorientador: Moilton Ribeiro Franco Júnior.
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Uberlândia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.
Inclui bibliografia.

1. Engenharia química - Teses. 2. Ureia - Teses. 3. Solubilidade - Teses. I. Malagoni, Ricardo Amâncio, 1980-. II. Franco Júnior, Moilton Ribeiro, . III. Universidade Federal de Uberlândia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. IV. Título.

CDU: 66.0

DETERMINAÇÃO DA SOLUBILIDADE DO FERTILIZANTE UREIA EM SOLVENTES PUROS E EM MISTURAS HIDROALCOÓLICAS

Ana Paula Silva

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO SUBMETIDA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO
EM ENGENHARIA QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS À OBTENÇÃO DO TÍTULO DE
MESTRE EM ENGENHARIA QUÍMICA, EM 11 DE FEVEREIRO DE 2015.

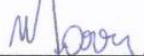
BANCA EXAMINADORA:



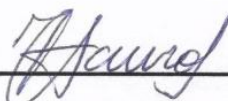
Prof. Dr. Ricardo Amâncio Malagoni
Orientador – PPGEQ/UFU



Prof. Dr. Moilton Ribeiro Franco Júnior
Coorientador – PPGEQ/UFU



Prof. Dr. Marcos Antônio de Souza Barrozo
PPGEQ/UFU



Prof. Dr. Mauro Lúcio Naves Oliveira
IENG/UFMT

Uberlândia – MG
2015

Aos meus pais, Aparecida e Ronas, minha irmã Ana Carolina e ao meu noivo Marcos.

AGRADECIMENTOS

Agradeço em primeiro lugar a Deus pela dádiva da vida e por ter me beneficiado com grandes oportunidades. Agradeço também aos meu pais, Aparecida Maria Borges Silva e Ronas José da Silva, pelo amor incondicional que sempre priorizou meus sonhos aos deles.

Agradeço a minha irmã Ana Carolina Borges Silva por sempre me auxiliar e não me deixar desistir. Ao meu noivo Marcos Roberto Capuci Lima, por entender minha ausência durante vários momentos e por sempre torcer por mim. Agradeço aos minhas tias Vicência Borges, Maria Izabel Borges e Adriana Olímpia da Costa e aos meus tios André Luís Borges, Sebastião Raimundo Pereira de Souza e Antônio José Borges por me ajudarem na mudança para Uberlândia. Aos amigos Angela Chang Ricardo Abdala e Daniel Abdala por serem meu ponto de apoio em Uberlândia.

Não poderia deixar de agradecer aos meus amiguinhos, Ozzy, Dio, Thor, Joey e Bobby pelos momentos de excesso de amor e ternura gratuitos.

Agradeço aos meus orientadores Ricardo Amâncio Malagoni e Moilton Ribeiro Franco Júnior pelo aprendizado, amizade e disponibilidade de sempre sanar minhas dúvidas e me auxiliar em todo o mestrado. Agradeço também aos Professores Marcos Antônio de Souza Barrozo e Rosana Maria Nascimento Assunção pelas contribuições a este trabalho.

As alunas de iniciação científica Fabíola Melazo, Letícia Gianoglou e Jéssica Borges pelas várias horas de laboratório e por tornarem esses momentos tão agradáveis. Agradeço também a Roberta Alves de Freitas Andrade pela ajuda e pelos vários ensinamentos sempre tão bem-vindos. E as amigas Jéssika Santos, pela ajuda no PCC e Sara Arvelos pela ajuda na modelagem termodinâmica.

“Cada dia que amanhece assemelha-se a uma página em branco na qual gravamos nossos pensamentos, ações e atitudes. Na essência, cada dia é a preparação do nosso próprio amanhã.” (Francisco C. Xavier)

SUMÁRIO

| | |
|------------------------|------|
| Lista de Figuras | i |
| Lista de Tabelas..... | vi |
| Nomenclatura | x |
| Resumo | xii |
| Abstract | xiii |

| | |
|--------------------------------------|----------|
| CAPÍTULO I – INTRODUÇÃO | 1 |
|--------------------------------------|----------|

| | |
|--|----------|
| CAPÍTULO II – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 4 |
| 2.1 – Ureia | 4 |
| 2.2 – Solventes utilizados..... | 7 |
| 2.2.1 – Etanol | 7 |
| 2.2.2 – Isopropanol | 8 |
| 2.2.3 – Metanol..... | 8 |
| 2.3 – Solubilidade | 9 |
| 2.3.1 – Solubilidade de sólidos orgânicos..... | 9 |
| 2.3.2 – Métodos experimentais para determinação da solubilidade..... | 10 |
| 2.4 – Constante dielétrica..... | 14 |
| 2.5 – Análise termodinâmica..... | 15 |
| 2.5.1 – Modelos para predição do coeficiente de atividade..... | 18 |

| | |
|--|-----------|
| CAPÍTULO III – MATERIAL E MÉTODOS..... | 19 |
| 3.1 – Aparato experimental..... | 19 |
| 3.2 – Reagentes..... | 21 |
| 3.3 – Sistemas químicos..... | 22 |
| 3.4 – Preparo das células..... | 26 |
| 3.5 – Metodologia..... | 26 |
| 3.6 – A escolha dos tempos de agitação e decantação..... | 28 |
| 3.7 – Correlação dos dados experimentais..... | 29 |
| 3.8 – Modelos para determinação do coeficiente de atividade..... | 29 |

| | |
|---|-----|
| CAPÍTULO IV – RESULTADOS E DISCUSSÃO | 32 |
| 4.1 – Reprodução de dados da literatura..... | 32 |
| 4.2 – Sistema ureia (1) + água (2)..... | 34 |
| 4.3 – Sistema ureia (1) + etanol (2)..... | 36 |
| 4.4 – Sistema ureia (1) + isopropanol (2)..... | 37 |
| 4.5 – Sistema ureia (1) + metanol (2)..... | 40 |
| 4.6 – Planejamento composto central..... | 42 |
| 4.7 – Temperatura e constante dielétrica..... | 48 |
| 4.8 – Equações empíricas de predição de solubilidade..... | 54 |
| 4.9 – Modelo termodinâmico para predição de dados de equilíbrio sólido-líquido..... | 60 |
| 4.9.1 – Sistema ureia (1) + água (2)..... | 62 |
| 4.9.2 – Sistema ureia (1) + etanol (2)..... | 66 |
| 4.9.3 – Sistema ureia (1) + isopropanol (2)..... | 70 |
| 4.9.4 – Sistema ureia (1) + metanol (2)..... | 74 |
| CAPÍTULO V – CONCLUSÃO E SUGESTÕES..... | 79 |
| 5.1 – Conclusão..... | 79 |
| 5.2 – Sugestões | 80 |
| REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS..... | 81 |
| APÊNDICE A – DIMENSÕES DA CÉLULA..... | 85 |
| APÊNDICE B – CALIBRAÇÃO DOS TERMOPARES..... | 86 |
| APÊNDICE C – DADOS EXPERIMENTAIS DA SECAGEM NOS PLANEJAMENTOS DE EXPERIMENTOS..... | 91 |
| APÊNDICE D – TRATAMENTO ESTATÍSTICO DOS PLANEJAMENTOS COMPOSTOS CENTRAIS..... | 104 |

LISTA DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 2.1 – Processo de produção de ureia em um único reator..... | 6 |
| Figura 2.2 – Esquema do aparato experimental: 1, 2 e 3 – células de equilíbrio; 4, 5 e 6 – agitadores magnéticos; 8 – mangueiras de látex..... | 11 |
| Figura 2.3 – Esquema do aparato experimental: 1 – célula de equilíbrio líquido-líquido; 2 – célula de composto puro; 3 – saturador; 4, 5 e 6 – agitadores magnéticos; 7 – banho termostático; 8 – varivolt; 9 – mangueiras de látex; 10 – tubo de cobre; 11 – tubo de aço inoxidável; 12 e 13 – bolômetros; 14 – válvulas de controle; 15 – indicadores de temperatura; 16- septos de silicone; 17 e 18 – fios de resistência..... | 13 |
| Figura 3.1 – Esquema do aparato experimental..... | 19 |
| Figura 3.2 – Foto de uma das células de equilíbrio: 1. Entrada de água; 2. Saída de água; 3 e 4. Pontos de amostragem; 5. Ponto de inserção da rolha e fixação do termopar..... | 20 |
| Figura 3.3 – Foto das células de equilíbrio durante o experimento..... | 21 |
| Figura 3.4 – Foto da unidade experimental completa..... | 21 |
| Figura 4.1 – Solubilidade da ureia em metanol + água e em metanol + etanol em função da temperatura. Dados deste trabalho e de Lee e Lahti (1972)..... | 34 |
| Figura 4.2 – Solubilidade da ureia em água em função da temperatura. Dados deste trabalho e de Lee e Lahti (1972)..... | 35 |
| Figura 4.3 – Solubilidade da ureia em etanol em função da temperatura. Dados deste trabalho e de Lee e Lahti (1972)..... | 37 |
| Figura 4.4 – Solubilidade da ureia em isopropanol em função da temperatura. Dados deste trabalho e de Lee e Lahti (1972)..... | 38 |
| Figura 4.5 – Solubilidade da ureia em metanol em função da temperatura. Dados deste trabalho e de Lee e Lahti (1972)..... | 40 |
| Figura 4.6 – Solubilidade da ureia em água, metanol, etanol e isopropanol..... | 40 |
| Figura 4.7 – Superfície de resposta da solubilidade da ureia em metanol + água em função das variáveis codificadas temperatura e concentração de metanol..... | 46 |
| Figura 4.8 – Superfície de resposta da solubilidade da ureia em etanol + água em função das variáveis codificadas temperatura e concentração de etanol..... | 46 |

| | |
|---|----|
| Figura 4.9 – Superfície de resposta da solubilidade da ureia em isopropanol + água em função das variáveis codificadas temperatura e concentração de isopropanol..... | 47 |
| Figura 4.10 – Superfície de resposta da solubilidade da ureia em metanol + etanol em função das variáveis codificadas temperatura e concentração de metanol..... | 47 |
| Figura 4.11 – Superfície de resposta da solubilidade da ureia em metanol + isopropanol em função das variáveis codificadas temperatura e concentração de metanol..... | 48 |
| Figura 4.12 – Superfície de resposta da solubilidade da ureia em etanol + isopropanol em função das variáveis codificadas temperatura e concentração de etanol..... | 48 |
| Figura 4.13 – Valores preditos versus resíduos para a nova regressão múltipla..... | 53 |
| Figura 4.14 – Superfície de resposta da ureia em função da temperatura (x_1) e constante dielétrica (x_3)..... | 54 |
| Figura 4.15 – Ajuste dos dados experimentais da solubilidade da ureia em água..... | 58 |
| Figura 4.16 – Ajuste dos dados experimentais da solubilidade da ureia em etanol..... | 59 |
| Figura 4.17 – Ajuste dos dados experimentais da solubilidade da ureia em isopropanol..... | 59 |
| Figura 4.18 – Ajuste dos dados experimentais da solubilidade da ureia em metanol..... | 60 |
| Figura 4.19 – Ajustes para determinação dos parâmetros dos modelos de Margules, Van Laar, Wilson e NRTL para a água..... | 62 |
| Figura 4.20 – Comparação entre a solubilidade experimental da ureia em água e a predita pelos modelos de Margules, Van Laar, Wilson e NRTL..... | 63 |
| Figura 4.21 – Ajustes para a determinação dos parâmetros dos modelos de Margules, Van Laar, Wilson e NRTL para o etanol..... | 66 |
| Figura 4.22 – Comparação entre a solubilidade experimental da ureia em etanol e a predita pelos modelos de Margules, Van Laar, Wilson e NRTL..... | 67 |
| Figura 4.23 – Ajustes para a determinação dos parâmetros dos modelos de Margules, Van Laar, Wilson e NRTL para o isopropanol..... | 70 |
| Figura 4.24 – Comparação entre a solubilidade experimental da ureia em isopropanol e a predita pelos modelos de Margules, Van Laar, Wilson e NRTL..... | 71 |

| | |
|--|----|
| Figura 4.25 – Ajustes para a determinação dos parâmetros dos modelos de Margules, Van Laar, Wilson e NRTL para o metanol..... | 74 |
| Figura 4.26 – Comparação entre a solubilidade experimental da ureia em metanol e a predita pelos modelos de Margules, Van Laar, Wilson e NRTL..... | 75 |
| Figura A.1 – Dimensões da célula de equilíbrio..... | 85 |
| Figura B.1 – Aparato experimental. (1) Banho termostático; (2) Termômetro padrão; (3 e 4) Termopares; (5) Suporte e garra..... | 86 |
| Figura B.2 – Curva de calibração para o Termômetro de mercúrio da marca Incoterm..... | 88 |
| Figura B.3 – Curva de calibração para o Termopar 1, Full Gauge..... | 89 |
| Figura B.4 – Curva de calibração para o Termopar 2..... | 90 |
| Figura C.1 – Comportamento no processo de secagem do planejamento de experimentos da ureia em metanol + água (0% metanol)..... | 92 |
| Figura C.2 – Comportamento no processo de secagem do planejamento de experimentos da ureia em metanol + água (100% metanol)..... | 93 |
| Figura C.3 – Comportamento no processo de secagem do planejamento de experimentos da ureia em metanol + água (50% metanol)..... | 93 |
| Figura C.4 – Comportamento no processo de secagem do planejamento de experimentos da ureia em isopropanol + água (0% isopropanol)..... | 94 |
| Figura C.5 – Comportamento no processo de secagem do planejamento de experimentos da ureia em isopropanol + água (100% isopropanol)..... | 95 |
| Figura C.6 – Comportamento no processo de secagem do planejamento de experimentos da ureia em isopropanol + água (50% isopropanol)..... | 95 |
| Figura C.7 – Comportamento no processo de secagem do planejamento de experimentos da ureia em etanol + água (0% etanol)..... | 96 |
| Figura C.8 – Comportamento no processo de secagem do planejamento de experimentos da ureia em etanol + água (100% etanol)..... | 97 |
| Figura C.9 – Comportamento no processo de secagem do planejamento de experimentos da ureia em etanol + água (50% etanol)..... | 97 |
| Figura C.10 – Comportamento no processo de secagem do planejamento de experimentos da ureia em metanol + isopropanol (100% isopropanol)..... | 98 |
| Figura C.11 – Comportamento no processo de secagem do planejamento de experimentos da ureia em metanol + isopropanol (100% metanol)..... | 99 |

| | |
|---|-----|
| Figura C.12 – Comportamento no processo de secagem do planejamento de experimentos da ureia em metanol + isopropanol (50% metanol + 50% isopropanol)..... | 99 |
| Figura C.13 – Comportamento no processo de secagem do planejamento de experimentos da ureia em etanol + isopropanol (100% isopropanol)..... | 100 |
| Figura C.14 – Comportamento no processo de secagem do planejamento de experimentos da ureia em etanol + isopropanol (100% etanol)..... | 101 |
| Figura C.15 – Comportamento no processo de secagem do planejamento de experimentos da ureia em etanol + isopropanol (50% etanol + 50% isopropanol)..... | 101 |
| Figura C.16 – Comportamento no processo de secagem do planejamento de experimentos da ureia em metanol + etanol (100% etanol)..... | 102 |
| Figura C.17 – Comportamento no processo de secagem do planejamento de experimentos da ureia em metanol + etanol (100% metanol)..... | 103 |
| Figura C.18 – Comportamento no processo de secagem do planejamento de experimentos da ureia em metanol + etanol (50% metanol + 50% etanol)..... | 103 |
| Figura D.1 – Valores preditos versus resíduos para a variável independente solubilidade da ureia para o PCC metanol + água..... | 105 |
| Figura D.2 – Valores observados versus resíduos para a variável independente solubilidade da ureia para o PCC metanol + água..... | 105 |
| Figura D.3 – Valores observados versus valores preditos para a variável independente solubilidade da ureia para o PCC metanol + água..... | 106 |
| Figura D.4 – Valores preditos versus resíduos para a variável independente solubilidade da ureia para o PCC etanol + água..... | 107 |
| Figura D.5 – Valores observados versus resíduos para a variável independente solubilidade da ureia para o PCC etanol + água..... | 108 |
| Figura D.6 – Valores observados versus valores preditos para a variável independente solubilidade da ureia para o PCC etanol + água..... | 108 |
| Figura D.7 – Valores preditos versus resíduos para a variável independente solubilidade da ureia para o PCC isopropanol + água..... | 110 |
| Figura D.8 – Valores observados versus resíduos para a variável independente solubilidade da ureia para o PCC isopropanol + água..... | 110 |
| Figura D.9 – Valores observados versus valores preditos para a variável independente | |

| | |
|---|-----|
| solubilidade da ureia para o PCC isopropanol + água..... | 111 |
| Figura D.10 – Valores preditos versus resíduos para a variável independente | |
| solubilidade da ureia para o PCC metanol + etanol..... | 112 |
| Figura D.11 – Valores observados versus resíduos para a variável independente | |
| solubilidade da ureia para o PCC metanol + etanol..... | 113 |
| Figura D.12 – Valores observados versus valores preditos para a variável independente | |
| solubilidade da ureia para o PCC metanol + etanol..... | 113 |
| Figura D.13 – Valores preditos versus resíduos para a variável independente | |
| solubilidade da ureia para o PCC metanol + isopropanol..... | 115 |
| Figura D.14 – Valores observados versus resíduos para a variável independente | |
| solubilidade da ureia para o PCC metanol + isopropanol..... | 115 |
| Figura D.15 – Valores observados versus valores preditos para a variável independente | |
| solubilidade da ureia para o PCC metanol + isopropanol..... | 116 |
| Figura D.16 – Valores preditos versus resíduos para a variável independente | |
| solubilidade da ureia para o PCC etanol + isopropanol..... | 117 |
| Figura D.17 – Valores observados versus resíduos para a variável independente | |
| solubilidade da ureia para o PCC etanol + isopropanol..... | 118 |
| Figura D.18 – Valores observados versus valores preditos para a variável independente | |
| solubilidade da ureia para o PCC etanol + isopropanol..... | 118 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|--|----|
| Tabela 2.1 – Propriedades da ureia..... | 5 |
| Tabela 2.2 – Propriedades físicas dos álcoois..... | 7 |
| Tabela 3.1 – Especificação dos reagentes utilizados para obtenção dos dados de solubilidade da ureia..... | 22 |
| Tabela 3.2 – PCC para Metanol + Água..... | 23 |
| Tabela 3.3 – PCC para Isopropanol + Água..... | 24 |
| Tabela 3.4 – PCC para Etanol + Água..... | 24 |
| Tabela 3.5 – PCC para Metanol + Isopropanol..... | 25 |
| Tabela 3.6 – PCC para Etanol + Isopropanol..... | 25 |
| Tabela 3.7 – PCC para Metanol + Etanol..... | 26 |
| Tabela 3.8 – Valores das variáveis tempo de agitação e tempo de decantação (em horas) que foram avaliados no planejamento fatorial juntamente com a resposta solubilidade (em fração molar)..... | 28 |
| Tabela 4.1 – Solubilidade da ureia para o sistema metanol + água + ureia..... | 33 |
| Tabela 4.2 – Solubilidade da ureia para o sistema metanol + etanol + ureia..... | 33 |
| Tabela 4.3 – Dados experimentais da solubilidade para o sistema ureia (1) e água (2)..... | 35 |
| Tabela 4.4 – Dados experimentais da solubilidade para o sistema ureia (1) e etanol (2)..... | 36 |
| Tabela 4.5 – Dados experimentais da solubilidade para o sistema ureia (1) e isopropanol (2)..... | 38 |
| Tabela 4.6 – Dados experimentais da solubilidade para o sistema ureia (1) e metanol (2)..... | 39 |
| Tabela 4.7 – Níveis do planejamento composto central com a resposta solubilidade da ureia em metanol + água..... | 41 |
| Tabela 4.8 – Níveis do planejamento composto central com a resposta solubilidade da ureia em etanol + água..... | 42 |
| Tabela 4.9 – Níveis do planejamento composto central com a resposta solubilidade da ureia em isopropanol + água..... | 42 |
| Tabela 4.10 – Níveis do planejamento composto central com a resposta solubilidade da ureia em metanol + etanol..... | 43 |

| | |
|--|----|
| Tabela 4.11 – Níveis do planejamento composto central com a resposta solubilidade da ureia em metanol + isopropanol..... | 43 |
| Tabela 4.12 – Níveis do planejamento composto central com a resposta solubilidade da ureia em etanol + isopropanol..... | 44 |
| Tabela 4.13 – Constante dielétrica dos solventes..... | 49 |
| Tabela 4.14 – Temperatura e constante dielétrica..... | 51 |
| Tabela 4.15 – Sumário da regressão múltipla para a variável solubilidade da ureia..... | 53 |
| Tabela 4.16 – Parâmetros dos modelos empregados..... | 55 |
| Tabela 4.17 – Resultados dos ajustes..... | 56 |
| Tabela 4.18 – Volume molar dos compostos estudados..... | 61 |
| Tabela 4.19 – Parâmetros dos modelos..... | 63 |
| Tabela 4.20 – Valores para determinação dos parâmetros binários, valores de solubilidade preditos pelo modelo de Margules, resíduos e média dos desvios para a água..... | 64 |
| Tabela 4.21 – Valores para determinação dos parâmetros binários, valores de solubilidade preditos pelo modelo de Van Laar, resíduos e média dos desvios para a água..... | 64 |
| Tabela 4.22 – Valores para determinação dos parâmetros binários, valores de solubilidade preditos pelo modelo de Wilson, resíduos e média dos desvios para a água..... | 65 |
| Tabela 4.23 – Valores para determinação dos parâmetros binários, valores de solubilidade preditos pelo modelo NRTL, resíduos e média dos desvios para a água..... | 65 |
| Tabela 4.24 – Parâmetros dos modelos..... | 67 |
| Tabela 4.25 – Valores para determinação dos parâmetros binários, valores de solubilidade preditos pelo modelo de Margules, resíduos e média dos desvios para o etanol..... | 68 |
| Tabela 4.26 – Valores para determinação dos parâmetros binários, valores de solubilidade preditos pelo modelo de Van Laar, resíduos e média dos desvios para o etanol..... | 68 |
| Tabela 4.27 – Valores para determinação dos parâmetros binários, valores de solubilidade preditos pelo modelo de Wilson, resíduos e média dos desvios para | |

| | |
|---|----|
| o etanol..... | 69 |
| Tabela 4.28 - Valores para determinação dos parâmetros binários, valores de solubilidade preditos pelo modelo NRTL, resíduos e média dos desvios para o etanol..... | 69 |
| Tabela 4.29 – Parâmetros dos modelos..... | 71 |
| Tabela 4.30 – Valores para determinação dos parâmetros binários, valores de solubilidade preditos pelo modelo de Margules, resíduos e média dos desvios para o isopropanol..... | 72 |
| Tabela 4.31 – Valores para determinação dos parâmetros binários, valores de solubilidade preditos pelo modelo de Van Laar, resíduos e média dos desvios para o isopropanol..... | 72 |
| Tabela 4.32 – Valores para determinação dos parâmetros binários, valores de solubilidade preditos pelo modelo de Wilson, resíduos e média dos desvios para o isopropanol..... | 73 |
| Tabela 4.33 – Valores para determinação dos parâmetros binários, valores de solubilidade preditos pelo modelo NRTL, resíduos e média dos desvios para o isopropanol..... | 73 |
| Tabela 4.34 – Parâmetros dos modelos..... | 75 |
| Tabela 4.35 – Valores para determinação dos parâmetros binários, valores de solubilidade preditos pelo modelo de Margules, resíduos e média dos desvios para o metanol..... | 76 |
| Tabela 4.36 – Valores para determinação dos parâmetros binários, valores de solubilidade preditos pelo modelo de Van Laar, resíduos e média dos desvios para o metanol..... | 76 |
| Tabela 4.37 – Valores para determinação dos parâmetros binários, valores de solubilidade preditos pelo modelo de Wilson, resíduos e média dos desvios para o metanol..... | 77 |
| Tabela 4.38 – Valores para determinação dos parâmetros binários, valores de solubilidade preditos pelo modelo NRTL, resíduos e média dos desvios para o metanol..... | 77 |
| Tabela B.1 – Média dos dados para as equações de calibração..... | 87 |
| Tabela C.1 – Variação das massas secas do planejamento de experimentos para a ureia em metanol + água no setpoint de temperatura de 30°C..... | 91 |

| | |
|--|-----|
| Tabela C.2 – Variação das massas secas do planejamento de experimentos para a ureia em isopropanol+água no setpoint de temperatura de 35°C..... | 94 |
| Tabela C.3 – Variação das massas secas do planejamento de experimentos para a ureia em etanol+água no setpoint de temperatura de 35°C..... | 96 |
| Tabela C.4 – Variação das massas secas do planejamento de experimentos para a ureia em isopropanol+metanol no setpoint de temperatura de 30°C..... | 98 |
| Tabela C.5 – Variação das massas secas do planejamento de experimentos para a ureia em isopropanol+etanol no setpoint de temperatura de 35°C..... | 100 |
| Tabela C.6 – Variação das massas secas do planejamento de experimentos para a ureia em metanol+etanol no setpoint de temperatura de 30°C..... | 102 |
| Tabela D.1 – Resultado da regressão múltipla para a variável resposta solubilidade da ureia para o PCC metanol + água..... | 104 |
| Tabela D.2 – Resultado da regressão múltipla para a variável resposta solubilidade da ureia PCC etanol + água..... | 107 |
| Tabela D.3 – Resultado da regressão múltipla para a variável resposta solubilidade da ureia para o para o PCC isopropanol + água..... | 109 |
| Tabela D.4 – Resultado da regressão múltipla para a variável resposta solubilidade da ureia para o PCC metanol + etanol..... | 112 |
| Tabela D.5 – Resultado da regressão múltipla para a variável resposta solubilidade da ureia para o PCC metanol + isopropanol..... | 114 |
| Tabela D.6 – Resultado da regressão múltipla para a variável resposta solubilidade da ureia para o PCC etanol + isopropanol..... | 117 |

NOMENCLATURA

f_1^s : Fugacidade da espécie pura 1 no estado sólido (atm)

f_1^L : Fugacidade da espécie pura 1 no estado líquido (atm)

g_1^s : Energia de Gibbs da espécie pura 1 no estado sólido (J/mol)

g_1^L : Energia de Gibbs da espécie pura 1 no estado líquido (J/mol)

Δg_{fus} : Variação da energia de Gibbs de fusão (J/mol)

ΔH_{fus} : Variação da entalpia de fusão (J/mol)

ΔS_{fus} : Variação da entropia de fusão (J/mol)

R : Constante universal dos gases (J/mol.K)

T : Temperatura (K)

T_f : Temperatura de fusão (K)

C_p : Capacidade calorífica a pressão constante (J/mol)

PCC : Planejamento Composto Central

x_1 : Variável codificada da temperatura

x_2 : Variável codificada da concentração de solvente

x_3 : Variável codificada da constante dielétrica

t_{ag} : Tempo de agitação (horas)

t_{dec} : Tempo de decantação (horas)

y : Solubilidade da ureia (fração molar)

x_i : Concentração de soluto (fração molar)

x_j : Concentração de solvente (fração molar)

A_{ij} : Parâmetro do modelo de Margules

A'_{ij} : Parâmetro do modelo de Van Laar

G_{ij} : Parâmetro do modelo NRTL

y_{met+ag} : Solubilidade da ureia no PCC metanol + água (fração molar)

y_{et+ag} : Solubilidade da ureia no PCC etanol + água (fração molar)

$y_{\text{isop+ag}}$: Solubilidade da ureia no PCC isopropanol + água (fração molar)

$y_{\text{met+et}}$: Solubilidade da ureia no PCC metanol + etanol (fração molar)

$y_{\text{met+isop}}$: Solubilidade da ureia no PCC metanol + isopropanol (fração molar)

$y_{\text{et+isop}}$: Solubilidade da ureia no PCC etanol + isopropanol (fração molar)

p : Nível de significância (%)

DR_1 : Desvio relativo (%) entre a solubilidade obtida nos experimentos deste trabalho e a solubilidade obtida utilizando a Eq. 4.15;

DR_2 : Desvio relativo (%) entre a solubilidade obtida nos experimentos deste trabalho e a solubilidade obtida utilizando a Eq. 4.16;

DR_3 : Desvio relativo (%) entre a solubilidade obtida nos experimentos deste trabalho e a solubilidade obtida utilizando a Eq. 4.17;

y_{exp} = Solubilidade obtida experimentalmente;

$y_{\text{Eq4.15}}$ = Solubilidade obtida utilizando a Eq. 4.15;

$y_{\text{Eq4.16}}$ = Solubilidade obtida utilizando a Eq. 4.16;

$y_{\text{Eq4.17}}$ = Solubilidade obtida utilizando a Eq. 4.17.

Letras Gregas

ε^* : Constante dielétrica complexa

ε' : Constante dielétrica

ε'' : Fator de perda dielétrica

γ : Coeficiente de atividade

Λ_{ij} : Parâmetro do modelo de Wilson

τ_{ij} : Parâmetro do modelo NRTL

α : Parâmetro do modelo NRTL

δ : Desvio padrão da solubilidade da ureia (fração molar)

σ : Desvio padrão da temperatura (K)

RESUMO

A ureia é um dos fertilizantes nitrogenados mais vendidos no mundo e pouco foi realizado no sentido de caracterizar seu comportamento em solução. Neste trabalho foi determinada experimentalmente a solubilidade da ureia em água, etanol, isopropanol, metanol e em misturas entre esses solventes, em temperaturas de 274,9 a 336,5 K à pressão atmosférica constante. O método gravimétrico foi utilizado na obtenção dos dados experimentais. O equipamento experimental utilizado, consistiu de duas células de equilíbrio sólido-líquido conectadas em série, interligadas por uma mangueira de látex e conectadas a um banho termostatizado. O experimento foi realizado com duas horas de agitação seguido de duas horas de decantação. As amostras foram retiradas apenas da mistura líquida sobrenadante por meio de seringa de vidro e analisadas através de gravimetria. Foram realizados planejamentos compostos centrais com as variáveis temperatura e concentração dos solventes para determinar a influência de cada uma na resposta solubilidade. Além dos estudos experimentais, também foi possível correlacionar os dados experimentais estimando parâmetros de equações racionais disponíveis na literatura. Os resultados dos ajustes foram comparados com os dados obtidos nos ensaios experimentais. Os resultados obtidos estão de acordo com a literatura e as equações ajustaram bem os dados. Este trabalho também buscou contribuir no sentido de determinar as curvas de solubilidade e os parâmetros de equilíbrio termodinâmico dos modelos de Margules, Van Laar, Wilson e NRTL para as soluções de ureia em água, etanol, isopropanol e metanol. Com os ajustes termodinâmicos, pode-se concluir que o modelo proposto por Wilson foi o que melhor representou os dados experimentais de solubilidade da ureia, com desvios percentuais médios baixos e coeficiente de correlação quadrático próximo a um.

PALAVRAS-CHAVE: Ureia; Solubilidade; Equilíbrio Sólido-Líquido.

ABSTRACT

Urea is the most used nitrogen fertilizer in the world and little has been done in order to characterize their behavior in solution. In this work we experimentally determined the solubility of urea in water, ethanol, isopropanol, methanol and mixtures of these solvents, at temperatures from 274.9 to 336.5 K at constant atmospheric pressure. The gravimetric method was used to obtain experimental data. The experimental equipment used consisted of two solid-liquid equilibrium cells connected in series, joined by a latex hose and connected to a thermostatic bath. The experiment was conducted with two hours of stirring followed by two hours of decanting. Samples were withdrawn only from the supernatant liquid mixture by glass syringe and analyzed by gravimetric. Central planning compounds were performed with varying temperatures and concentration of solvents to determine the effect of each response in solubility. In experimental studies, it was also possible to correlate the experimental data estimating parameters of rational equations available in the literature. The results of the adjustments were compared with the data obtained in the experiments. The obtained results are in agreement with literature. This work also contribute sought in order to determine the solubility curves and parameters of thermodynamic equilibrium models Margules, Van Laar, Wilson and NRTL for urea solutions in water, ethanol , isopropanol, and methanol. With the thermodynamic adjustments, it can be concluded that the model proposed by Wilson was best represented the experimental data of solubility of urea, with low average percentage deviations and quadratic correlation coefficient close to one.

KEYWORDS: Urea; Solubility; Solid-Liquid Equilibrium.

CAPÍTULO I – INTRODUÇÃO

Dentre os nutrientes mais influentes para o desenvolvimento agrícola tem-se o nitrogênio (N). A fonte mais difundida, especialmente por seu baixo custo e alta concentração de N, é a ureia. Essa fonte de N é um exemplo de pureza, em cuja composição aparecem unicamente os elementos de N, C, H e O, sendo que os três últimos são abundantes na natureza, na forma de diversos compostos, como CO₂ e H₂O, muitos são vitais para os seres vivos (URQUIAGA; MALAVOLTA, 2002).

O fertilizante ureia é um produto sólido que se apresenta na forma de grânulos brancos, contém 46% de nitrogênio, sendo higroscópico e solúvel em água, álcool e benzina e com uso na agricultura. A ureia é um sólido não inflamável, mas corrosivo (PETROBRAS, 2014).

A utilização da ureia possibilita a complementação da quantidade necessária de nitrogênio no solo, para que se obtenha melhor produtividade nas culturas. A ureia também reduz os custos de adubação, transporte, armazenagem e aplicação, é menos acidificante que outros fertilizantes nitrogenados e possui grande eficiência em aplicações foliares (PETROBRAS, 2014).

O comportamento da ureia em solução é um tópico de extrema importância 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 como prático (KUMARAN *et al.*, 2006).

A solubilidade de compostos químicos em água e em misturas de solventes é importante no projeto de equipamentos industriais de separação, tais como: cristalizadores, extratores, evaporadores, lixiviadores e unidades de absorção. A solubilidade em água de compostos orgânicos é um dado importante em indústrias químicas, farmacêuticas, alimentícias e em aplicações ambientais, pois há necessidade crescente de um método rápido e confiável para avaliar a solubilidade de compostos orgânicos, especialmente para a concepção de fármacos (RAN *et al.*, 2002).

O método gravimétrico é utilizado para a determinação da solubilidade da ureia e 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, fenolftaleína em laxantes, nicotinas em pesticidas (MALAGONI, 2006).

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: 0,0001 g), instrumento que fornece dados de alta precisão.

Este trabalho tem como objetivo geral a determinação da solubilidade do fertilizante ureia em água, etanol, isopropanol, metanol e em misturas entre esses solventes através do método gravimétrico, já utilizado em outros trabalhos (LEÃO *et al.*, 2011; CARVALHO *et al.*, 2012; MAIONCHI *et al.*, 2013).

Como objetivos específicos desta dissertação têm-se o ajuste dos resultados experimentais de solubilidade usando três equações, também chamadas de modelos racionais, a proposta de um modelo termodinâmico para ajustar os dados experimentais da solubilidade da ureia e também, encontrar a relação da polaridade (constante dielétrica) dos solventes com a solubilidade da ureia.

Uma busca na literatura, seguida de um planejamento de experimentos fatorial, auxiliou a guiar o trabalho experimental no sentido de se obter os tempos de agitação e decantação que seriam adotados para as misturas.

Com os valores dos tempos de agitação e decantação, reproduziu-se resultados já publicados na literatura (LEE, LAHTI, 1972) que, em linhas gerais, foram dados de solubilidade utilizando técnica semelhante à adotada neste trabalho.

No Capítulo 2, denominado “Revisão Bibliográfica” serão apresentadas, as técnicas existentes na literatura para se determinar a solubilidade de um soluto em um solvente, bem como a termodinâmica envolvida no equilíbrio sólido-líquido.

O procedimento experimental adotado nesta dissertação, para a obtenção de dados de solubilidade, está descrito no Capítulo 3. Estão descritos também, os sistemas estudados, a escolha dos tempos de agitação e decantação e as equações utilizadas para correlacionar os dados experimentais.

Os resultados encontrados para os sistemas estudados e a discussão dos mesmos estão no Capítulo 4, denominado “Resultados e Discussão”. Os resultados são apresentados através de tabelas e gráficos e há também correlações entre os dados de solubilidade e a temperatura por meio de equações empíricas e um modelo termodinâmico proposto para este trabalho.

As conclusões desta dissertação, bem como as sugestões para trabalhos futuros, encontram-se descritas no Capítulo 5.

No Apêndice A é apresentada a célula utilizada com suas respectivas dimensões em milímetros. No Apêndice B são inseridos os dados obtidos na calibração dos termopares utilizados na célula de equilíbrio sólido-líquido (ESL).

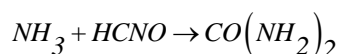
O Apêndice C traz os dados de secagem das amostras e o Apêndice D mostra o tratamento estatístico para todos os planejamentos compostos centrais.

CAPÍTULO II – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A fim de garantir o objetivo desta dissertação de mestrado foi realizado um levantamento bibliográfico de trabalhos sobre solubilidade. Esta revisão bibliográfica contém alguns conceitos de solubilidade, uma breve discussão sobre a termodinâmica dos processos de solubilização de um sólido num líquido. Há também neste estudo textos sobre a ureia e sua produção industrial e sobre os solventes utilizados neste trabalho.

2.1. Ureia

O primeiro relato de identificação da ureia aconteceu em 1773 quando a mesma foi isolada pela cristalização da urina. A primeira preparação sintética da ureia ocorreu em 1828 utilizando-se amônia e ácido ciânico (UNIDO; IFDC, 1998), de acordo com a fórmula:



Esta preparação foi um marco na ciência, já que a ureia foi o primeiro composto orgânico sintetizado a partir de materiais inorgânicos. Antes disso acreditava-se que produtos orgânicos poderiam ser produzidos somente por seres vivos (UNIDO; IFDC, 1998).

A ureia é um composto nitrogenado sólido, que possui 46% de nitrogênio na forma amídica e tem a forma de grânulos brancos. Mais de 90% da produção mundial de ureia é destinada para uso como fertilizante, o que a torna o fertilizante nitrogenado mais utilizado no mundo (FACRE, 2007). Além disso, a ureia é um produto higroscópico e solúvel em água, álcool e levemente solúvel em éter.

O método de síntese da ureia utilizado atualmente (com dióxido de carbono e amônia) é conhecido desde 1868, mas a produção comercial por este método começou em 1922 na Alemanha, em 1932 nos Estados Unidos e em 1935 na Inglaterra. No Canadá em meados de 1920 a empresa DuPont® fabricava ureia com cianamida de cálcio de acordo com a reação (UNIDO; IFDC, 1998):



Algumas propriedades da ureia de interesse para o uso como fertilizante são apresentados na Tabela 2.1.

Tabela 2.1 – Propriedades da ureia.

| | |
|------------------------------------|--------|
| Massa molar (g/mol) | 60,06 |
| % de Nitrogênio | 46,6 |
| Cor | Branca |
| Gravidade específica | 1,335 |
| Ponto de fusão em °C | 132,7 |
| Umidade crítica relativa em | |
| 20°C | 81% |
| 30°C | 73% |
| Calor específico a 20°C em cal/g°C | 0,320 |

Fonte – Adaptado de Unido; Ifdc, 1998.

A gravidade específica relativamente baixa, comparada com outros fertilizantes, deve ser considerada ao se calcular os requisitos para o armazenamento. Por exemplo, o espaço para armazenamento por unidade de nitrogênio é praticamente o mesmo para ureia e para o nitrato de amônia. Ureia é menos higroscópica que o sulfato de amônia, em contrapartida é mais higroscópica que o nitrato de amônia e requer proteção da humidade atmosférica em alguns climas (UNIDO; IFDC, 1998).

Segundo Silva *et al.* (1988), a produção de ureia envolve duas etapas principais:

- Síntese;
- Concentração e acabamento.

A ureia é sintetizada comercialmente pela reação da amônia com o dióxido de carbono formando como produto intermediário o carbamato de amônio, que ao ser desidratado forma-se a ureia. A reação ocorre em um único reator a pressão mínima de 100 atm (evitando assim a decomposição do carbamato em suas substâncias de origem) e uma temperatura acima de 160°C afim de garantir uma velocidade razoável de conversão total de reagente em ureia. A conversão total não ocorre e os principais componentes no efluente do reator são: amônia, carbamato, água e ureia. Elimina-se o excesso de amônia do efluente e logo após, o carbamato é retirado da corrente da ureia por decomposição do mesmo em amônia e dióxido de carbono, assim é gerado

uma solução de ureia de aproximadamente 80% de concentração (SILVA et al, 1988). Este processo está descrito na Figura 2.1.

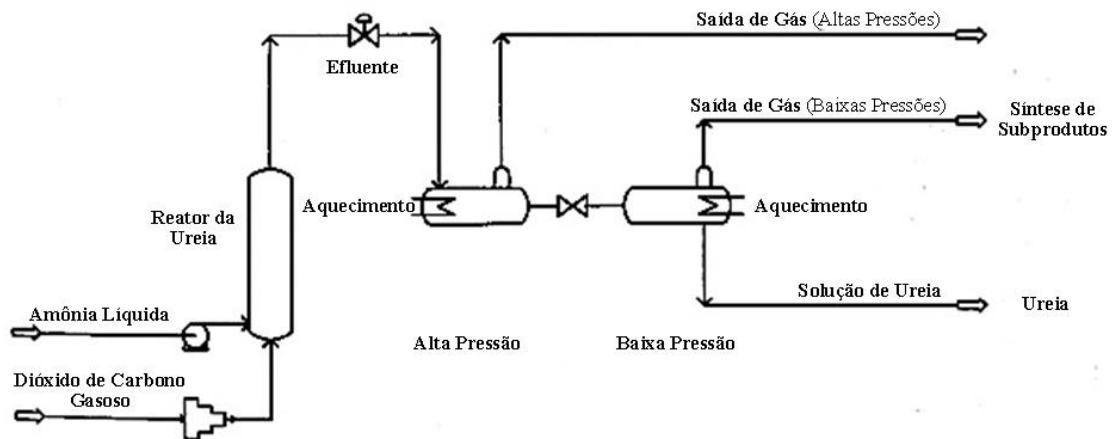


Figura 2.1 – Processo de produção de ureia em um único reator.

Fonte – Unido; Ifdc, 1998.

De acordo com Facre (2007), a produção da ureia a partir de amônia e gás carbônico, produzidos em uma mesma unidade, torna o produto mais atrativo financeiramente que os demais fertilizantes nitrogenados, inclusive pelo fato de possuir alto teor de nitrogênio, comparada aos demais produtos, o que proporciona um preço mais atrativo por tonelada de nitrogênio. Dessa forma, a ureia apresenta o menor custo de transporte e estocagem por unidade de nitrogênio contido.

Segundo Unido; Ifdc (1998), essa forma de produzir ureia está em desuso. Atualmente as novas plantas de ureia usam o processo com reciclo total. Nesse processo, toda a amônia e o dióxido de carbono não convertidos são reciclados ao reator da ureia (com conversão de cerca de 99%). Este é o processo mais flexível, pois depende somente do fornecimento de NH_3 e CO_2 para operação. Contudo, é também o processo que requer maior investimento de produção e operação.

2.2. Solventes utilizados

A ureia é solúvel em água e álcool. Neste trabalho haverá testes com água pura, álcoois puros e em misturas hidro alcoólicas para verificar a solubilidade da ureia em diferentes temperaturas. Os álcoois utilizados neste trabalho estão listado a seguir:

- Etanol;
- Isopropanol;
- Metanol.

As propriedades físicas dos álcoois utilizados nesta dissertação estão descritas na Tabela 2.2:

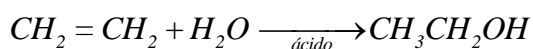
Tabela 2.2 – Propriedades físicas dos álcoois.

| Composto | Nome | Ponto de Fusão (°C) | Ponto de Ebulição (°C) | Densidade (g.mL ⁻¹) | Solubilidade em água (g/100mL) |
|---------------------------------------|-------------|---------------------|------------------------|---------------------------------|--------------------------------|
| CH ₃ OH | Metanol | -97 | 64,7 | 0,792 | ∞ |
| CH ₃ CH ₂ OH | Etanol | -117 | 78,3 | 0,789 | ∞ |
| CH ₃ CH(OH)CH ₃ | Isopropanol | -88 | 82,3 | 0,786 | ∞ |

Fonte - Adaptado de Solomons; Fryhle, 2005.

2.2.1. Etanol

O etanol é um álcool cujas moléculas têm um grupo de hidroxila ligado a um átomo de carbono saturado. Sua formula molecular é CH₃CH₂OH. O etanol pode ser produzido através da fermentação de açúcares, e constitui o álcool presente em todas as bebidas alcoólicas. Ele também é considerado um importante produto químico industrial (SOLOMONS; FRYHLE, 2005). A maior parte do etanol para propósitos industriais é produzida através da hidratação catalisada por ácido do eteno:



No Brasil, o etanol possui papel importante como biocombustível. Ele é utilizado como alternativa aos combustíveis fósseis. A produção do etanol para combustível é realizada através

da fermentação de açúcares (principalmente os açúcares contidos em canas-de-açúcar) com a utilização da levedura *Sacharomyces cerevisiae*.

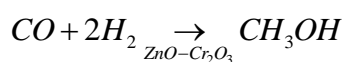
2.2.2. Isopropanol

O isopropanol é um líquido incolor, com odor característico de álcool e altamente inflamável. É um ótimo solvente para compostos orgânicos, devido a esta característica é bastante utilizado em indústrias de tintas, vernizes e removedores. Sua produção é através da reação de água e propeno. Essa hidratação pode ser direta ou indireta. A hidratação direta utiliza um propeno mais puro, já a indireta ocorre com a utilização de ácido sulfúrico (LORENA, 2014).

2.2.3. Metanol

O metanol é um líquido claro, inflamável e volátil. Em torno de 70% do metanol produzido no mundo é usado na síntese química, como matéria-prima na fabricação de formaldeído e outras substâncias. Está presente em vários produtos comerciais como tintas, vernizes, solução de limpeza, colas e adesivos (OGA *et al.*, 2008).

Segundo Solomons; Fryhle (2005), antigamente, o metanol era produzido através da destilação destrutiva da madeira. Agora, a maior parte do metanol é preparada através da hidrogenação catalítica do monóxido de carbono. Essa reação ocorre sob alta pressão a uma temperatura de 300 a 400°C:



A toxicidade do metanol é um fator que deve ser considerado em seu manuseio. Sua ingestão, mesmo de pequenas quantidades, pode provocar cegueira e em grandes quantidades pode levar a morte. O envenenamento por metanol pode ocorrer também através da inalação de vapores ou através da exposição prolongada da pele (SOLOMONS; FRYHLE, 2005).

2.3. Solubilidade

Uma solução (MASTERTON *et al.*, 1985) é uma mistura homogênea de um soluto (substância sendo dissolvida) em um solvente (substância que efetua a dissolução). As soluções são encontradas nos estados: gasoso, líquido e sólido. Muitas ligas metálicas são soluções solidas, como o níquel das moedas (25% Ni, 75% Cu). A solução gasosa mais comum que pode ser citada é o ar, que é uma mistura constituída de nitrogênio, oxigênio e quantidades menores de outros gases. As soluções líquidas são as mais familiares, principalmente aquelas nas quais a água é o solvente.

O grau de dissolução de um soluto em um solvente depende de vários fatores:

- A natureza das partículas de solvente e soluto e as interações entre elas: em química, ao se falar em solubilidade, é comum a afirmação “semelhante dissolve semelhante”. Isto quer dizer que duas substâncias com forças intermoleculares aproximadamente do mesmo tipo e valor são provavelmente muito solúveis uma na outra. Ou seja, substâncias polares dissolvem substâncias polares e substâncias iônicas e substâncias apolares dissolvem substâncias apolares (MALAGONI, 2006; MASTERTON, 1985);
- A temperatura: é a medida da quantidade de energia cinética contida nas partículas de um sistema. Se todas as demais variáveis que definem o estado do sistema (volume, pressão, etc.) forem mantidas sem variação, quanto mais alta a temperatura, mais energia cinética tem o sistema (BALL, 2005);
- A pressão de um soluto gasoso: a pressão tem efeito relevante somente para os sistemas gás-líquido. A uma dada temperatura, um acréscimo na pressão aumenta a solubilidade do gás (MASTERTON, 1985).

A solubilidade pode ser expressa em moles por litro, gramas por litro, fração mássica, fração molar e percentagem soluto/solvente. O processo de interação entre moléculas do solvente e partículas do soluto para formar agregados é conhecido como solvatação, e se o solvente for a água, hidratação (MALAGONI, 2006).

2.3.1. Solubilidade de sólidos orgânicos

A solubilidade de compostos orgânicos é um parâmetro de extrema importância para a caracterização química. Os testes de solubilidade admitem prever a presença ou ausência de grupos funcionais e reatividade em alguns casos. De forma geral, os testes de solubilidade permitem classificar o composto em substância ácida, básica ou neutra (VOGEL, 1981).

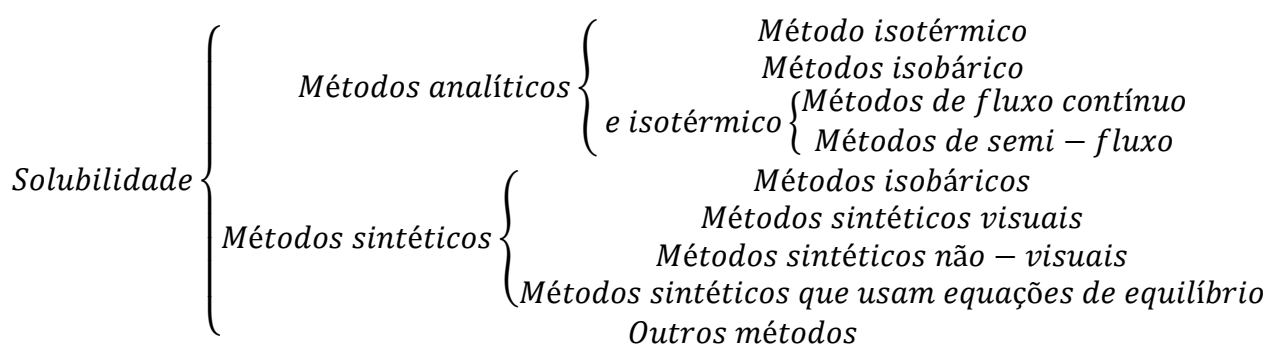
Ainda de acordo com Vogel (1981), a solubilidade dos compostos orgânicos pode ser dividida em duas categorias principais: a solubilidade decorrente da simples miscibilidade e a solubilidade resultante de uma reação química. As duas estão inter-relacionadas. A primeira determina os solventes apropriados para recristalização e reações químicas. A segunda é utilizada para identificar grupos funcionais.

Compostos com grupos polares e de baixa massa molecular terão solubilidade em água. A presença de grupos ácidos resultará em solubilização em meio básico devido à reação de formação de um sal. Compostos com grupos básicos terão reação em meio ácido gerando um sal (VOGEL, 1981).

2.3.2 Métodos experimentais para determinação da solubilidade

A medida direta de dados de equilíbrio (pressão, temperatura e composição) de fases é uma informação importante na elaboração de projetos de unidades industriais. Mesmo após a implantação das unidades de produção há necessidade de dados experimentais devido à variabilidade do processo produtivo (OLIVEIRA, 2009).

Segundo Oliveira (2009), apud Dohrn; Brunner (1995), os métodos experimentais para a investigação de solubilidade podem ser divididos em duas classes principais, levando-se em conta a maneira como a composição dos componentes nas fases é determinada: métodos analíticos (ou métodos diretos) e métodos sintéticos (ou métodos indiretos).



De acordo com Deiters; Schneider (1986), os métodos analíticos envolvem a determinação das composições das fases em coexistência. Isto pode ser feito recolhendo-se amostras de cada fase e analisando-as fora da célula de equilíbrio a pressão normal. No método sintético, prepara-se uma mistura de composição conhecida em uma célula de equilíbrio, e

então, observa-se o comportamento. Tal metodologia foi empregada no desenvolvimento deste trabalho.

Lee; Lahti (1972) estudaram a solubilidade da ureia em água, etanol, isopropanol e metanol em temperaturas de 0 a 60°C. Para isso eles utilizaram uma célula de equilíbrio encamisada. Essa célula era conectada a uma banho termostático para o controle da temperatura. Na célula eram adicionados o solvente e a ureia em excesso. A solução dentro da célula era agitada durante 6 horas para atingir a saturação. Em seguida a solução permanecia em repouso por 1 hora. Logo após as amostras eram retiradas e colocadas em uma estufa a 40°C durante 12 horas. Os dados de solubilidade foram encontrados em gramas de ureia por 100 gramas de solvente.

Oliveira (2004) desenvolveu um aparato experimental para a análise do equilíbrio líquido-líquido. Foram analisadas as misturas n-butanol/água, metanol/hexano e benzeno/água. Eram três células conectadas em série a um banho termostático, operavam isotermicamente em temperaturas de 5 a 80°C e na pressão atmosférica. A solubilidade foi analisada utilizando um cromatógrafo gasoso. Os resultados eram analisados e comparados com dados existentes na literatura, mostrando boa concordância e eficiência da unidade experimental. A Figura 2.2 apresenta o aparato utilizado por Oliveira (2004).

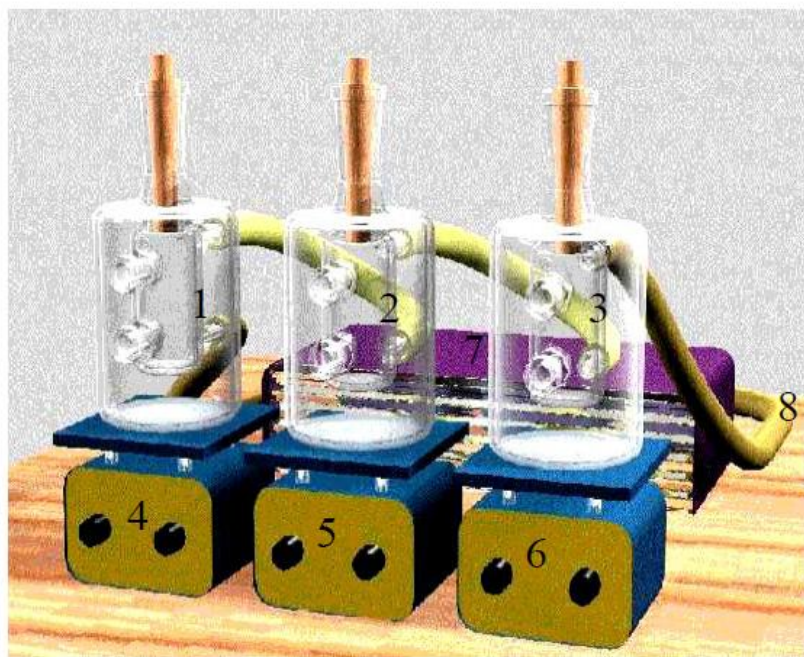


Figura 2.2 – Esquema do aparato experimental: 1, 2 e 3 – células de equilíbrio; 4, 5 e 6 – agitadores magnéticos; 8 – mangueiras de látex.

Fonte – Oliveira, 2004.

Um sistema composto por duas células conectadas em série foi empregado por Malagoni (2006) para determinar a solubilidade de solutos orgânicos em água. O equipamento consistia de duas células, interligadas por um tubo de aço inoxidável com dispositivo para manter a temperatura superior à ambiente. A primeira célula continha o soluto puro e possuía uma camisa externa por onde circulava água proveniente de um banho termostático e, uma câmara interna, onde estava disposto o soluto. Uma entrada, na base desta célula, possibilitava o escoamento de um gás de arraste, N_2 , que arrastava o soluto para a segunda célula. Parte do soluto era dissolvido em água pura, contida na segunda célula, e parte era descarregada na atmosfera. Amostragens da fase líquida eram realizadas, temporalmente, até a condição de saturação. O processo de dissolução foi monitorado por amostragens feitas através de um septo de silicone que estava na base da segunda célula. A amostra líquida foi analisada por cromatografia gasosa, com cromatógrafo dotado de detector de ionização de chama (DIC) obtendo-se as concentrações das soluções. O fim do experimento se dava quando a concentração da amostra não se alterava. Um esquema do aparato experimental utilizado por Malagoni (2006) pode ser visto na Figura 2.3.

Pires (2007) em sua dissertação de mestrado determinou experimentalmente a solubilidade de eletrólitos. Foram avaliados quatorze sistemas, sendo que em alguns houve formação de duas fases líquidas. A análise da fase líquida foi feita utilizando o método gravimétrico, bem como o titulométrico. As medidas foram realizadas em várias temperaturas, a pressão atmosférica constante.

O estudo experimental da solubilidade dos ácidos bórico, dl-málico, succínico, cítrico e salicílico em água, etanol e n-propanol foi desenvolvido por Oliveira (2009). Ele utilizou células de equilíbrio, agitadores magnéticos, termopares e banho termostático. Inicialmente, o autor realizou um estudo para determinar o tempo de agitação e o tempo de decantação das misturas, a serem empregadas nos experimentos. Para isto, foi realizado um planejamento composto central com alfa da rotatividade. As respostas de cada experimento foram à maximização da solubilidade em função da agitação e decantação. Os experimentos aconteceram em temperaturas de 20 a 60°C. Os dados obtidos foram correlacionados utilizando equações empíricas na forma polinomial e na forma exponencial.

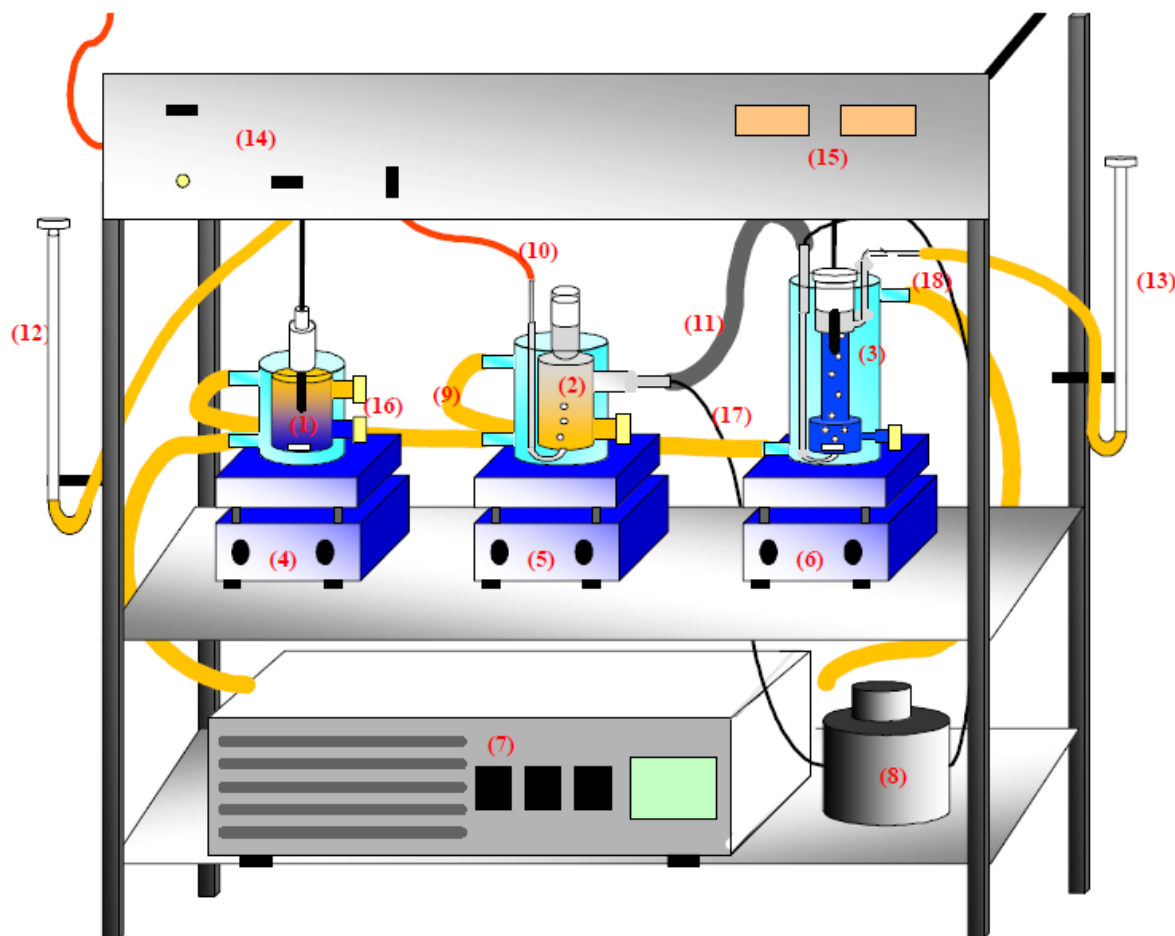


Figura 2.3 – Esquema do aparato experimental: 1 – célula de equilíbrio líquido-líquido; 2 – célula de composto puro; 3 – saturador; 4, 5 e 6 – agitadores magnéticos; 7 – banho termostático; 8 – variômetro; 9 – mangueiras de látex; 10 – tubo de cobre; 11 – tubo de aço inoxidável; 12 e 13 – bolômetros; 14 – válvulas de controle; 15 – indicadores de temperatura; 16 – septos de silicone; 17 e 18 – fios de resistência.

Fonte – Malagoni, 2006.

Hu *et al.* (2009) mediram e correlacionaram a solubilidade do ácido ureia l- tartárico em solução aquosa de etanol. Utilizando um sistema de monitoramento a laser, a solubilidade do ácido ureia l-tartárico em diferentes temperaturas foi determinada através do método sintético. Eles concluíram que para a faixa de temperatura investigada, a solubilidade do composto estudado aumentou com o aumento da temperatura. Os dados foram correlacionados com equações encontradas na literatura.

Na tese de doutorado de Pires (2011) foram determinadas experimentalmente as solubilidades dos ácidos benzoico, bórico e salicílico em solventes puros ou em misturas solvente/eletrolito (sal ou vitamina). Foram avaliados vinte e dois sistemas em temperaturas de 293,0 a 313,0K à pressão atmosférica constante.

Maionchi *et al.* (2013) determinaram a solubilidade da ureia em misturas isopropanol/água, com 25% e 50% de isopropanol (v/v) em temperaturas variando de 278,2 a

333,2K. Foi utilizada uma célula de vidro borossilicato encamisada nos experimentos. A solução saturada de ureia foi agitada durante 2 horas e permaneceu em decantação por 2 horas.

Silveira; Malagoni (2013) estudaram a solubilidade do ácido cítrico em mistura hidroalcoólica utilizando o método gravimétrico. Os experimentos foram realizados em uma célula de equilíbrio, com capacidade de 40 mL, em condições isobáricas e isotérmicas. O sistema foi mantido com excesso de soluto e permaneceu sob agitação por 2 horas utilizando-se um agitador magnético e depois foi mantido em repouso por 2 horas. Os autores concluíram que a solubilidade do ácido cítrico aumenta em função do aumento da temperatura e diminui em função do aumento da concentração de etanol na mistura.

2.4. Constante dielétrica

A constante dielétrica é uma propriedade intrínseca e está relacionada com a resposta dos materiais aos campos elétricos. A interação fundamental dos campos com a matéria se manifesta mediante a polarização, induzida ou permanente, dos momentos de dipolo atômicos ou moleculares de um corpo quando submetido a um campo externo. Existem três tipos de mecanismo de polarização: eletrônica, presente em todos os átomos; iônica, que ocorre só em materiais iônicos, e dipolar, que ocorre em substâncias que possuem momentos de dipolo permanentes (CALLISTER, 2007 apud BERNAL, 2010). Como resultado da polarização, os dipolos orientados criam um campo que sobrepõe ao campo externo, determinando o comportamento dielétrico do material. A aferição dessa medida é denominada como permissividade ou constante dielétrica do meio, ϵ .

Uma propriedade importante de todos os dielétricos é a polarização de suas partículas elementares, quando submetido à ação de um campo elétrico externo. Para Kitell (1978) e Schmidt (1979) definem-se por polarização elétrica o deslocamento reversível dos centros de cargas positivas e negativas na direção do campo elétrico externo aplicado.

De acordo com Reis (2005), baseado na grandeza da constante dielétrica pode-se prever o comportamento de um material quando a sua polarização. Da mesma forma acontece quanto ao fator de perdas dielétricas, em que a polarização existente em um isolante traz consigo uma elevação de temperatura do mesmo, resultante de um consumo de energia.

As propriedades dielétricas que são à base do estudo, para o entendimento e posterior aplicação em diversos processos diz que a constante dielétrica (ϵ') e o fator de perda dielétrica (ϵ'') expressam a resposta dielétrica de um material quando exposto a um campo elétrico (AL-

HARAHSEH, 2004). Quantitativamente a constante dielétrica mede a habilidade do material em armazenar a energia da micro-onda, ou seja, a habilidade do material em ser polarizado.

O fator perda dielétrica tem a capacidade de medir a habilidade do material em dissipar a energia armazenada em calor, materiais com alta absorção, apresentam valores de $\varepsilon'' \gg 1$. Estas grandezas são expressas em termos da constante dielétrica complexa (ε^*), de acordo com a Equação 2.1 (KU, *et. al.*, 2002; AL-HARAHSEH, 2004; BYKOV, 2001; BERGESE, 2006).

$$\varepsilon^* = \varepsilon' - i\varepsilon'' \quad (2.1)$$

2.5. Análise termodinâmica

Em indústrias de processos químicos, misturas de líquidos têm seus componentes separados por operações de difusão, como a destilação, absorção e extração. O projeto de tais equipamentos de difusão requer uma estimativa quantitativa das propriedades de equilíbrio parcial de misturas de líquidos. Sempre que possível essas estimativas devem ser obtidas experimentalmente para cada mistura em condições de temperatura, pressão e composição de interesse (POLING *et al.*, 2001).

A habilidade de sólidos se dissolverem em líquidos é bastante variável, em alguns casos um soluto sólido pode formar com um solvente uma solução bastante concentrada e em outros casos a solubilidade mal pode ser detectada (PRAUSNITZ *et al.*, 1999).

Há na solubilidade forte ação de forças intermoleculares entre o solvente e o soluto e, o termo “semelhante dissolve semelhante” não é mais que uma instrução empírica indicando que, na ausência de efeitos químicos específicos, as forças intermoleculares entre as espécies quimicamente semelhantes conduzem para uma entalpia endotérmica menor que nas espécies diferentes. Já que a dissolução deve ser acompanhada por um decréscimo na energia de Gibbs, é mais favorável uma baixa entalpia endotérmica. Entretanto, outros fatores, além das forças intermoleculares entre soluto e solvente, desempenham importante papel na determinação da solubilidade de um sólido (PRAUSNITZ *et al.*, 1999).

Para determinar a composição do equilíbrio são necessárias várias variáveis, como temperatura, pressão, concentração e natureza química das espécies da mistura. Assim, a termodinâmica de sistemas multifásicos é um assunto de extrema importância para o dimensionamento e operação de unidades de separação (BARBOSA, 2012).

De acordo com Sandler (2006), para analisar se um sólido é solúvel em um líquido considera-se que a fugacidade é a mesma em cada fase. Entretanto, já que o líquido não está

presente no sólido, fazem-se duas simplificações. Primeiro, o critério de equilíbrio se aplica somente ao soluto (sólido), que aqui é classificado como o subscrito 1 e, a segunda simplificação, a fugacidade da fase sólida (soluto) é a igual a fugacidade do sólido puro. Isso leva a relação de equilíbrio:

$$f_1^S(T, P) = f_1^L(T, P, x) \quad (2.2)$$

na qual os subscritos S e L se referem a sólido e líquido respectivamente, f_1 se refere a fugacidade da espécie pura 1 na temperatura e pressão da mistura e x é a fração molar de saturação do soluto no solvente.

Koretsky (2007) diz que se a fase sólida for constituída somente do componente puro 1, pode-se substituir a fugacidade do componente 1 sólido na mistura pela fugacidade do componente 1 puro. Escolhendo o estado de referência de Lewis/Randall para o líquido obtêm:

$$f_1^S = x_1 \gamma_1 f_1^L \quad (2.3)$$

A Equação (2.3) pode ser reescrita como:

$$x_1 \gamma_1 = \frac{f_1^S}{f_1^L} \quad (2.4)$$

Entretanto, podemos relacionar o lado direito da Equação (2.4) com a definição e fugacidade para uma substância pura:

$$g_1^S - g_1^L = RT \ln \frac{f_1^S}{f_1^L} \quad (2.5)$$

O termo do lado esquerdo da Equação (2.5) é igual à energia de Gibbs de fusão, Δg_{fus} . Substituindo na Equação (2.3) e rearranjando, tem-se:

$$\ln[x_1 \gamma_1] = \frac{\Delta g_{fus}}{RT} = \frac{\Delta h_{fus}}{RT} - \frac{\Delta s_{fus}}{R} \quad (2.6)$$

Em geral, a entalpia (calor) e a entropia de fusão em uma determinada temperatura (a temperatura normal de fusão, T_f) são conhecidas. Então, é necessário construir um caminho termodinâmico para encontrar a entalpia e a entropia de fusão a qualquer temperatura (KORETSKY, 2007). Somando as três etapas, tem-se:

$$\Delta h_{fus,T} = \int_T^{T_f} C_p^L dT + \Delta h_{fus,T_f} + \int_{T_f}^T C_p^S dT = \Delta h_{fus,T_f} + \int_{T_f}^T \Delta C_p^{SL} dT \quad (2.7)$$

Onde a seguinte definição será utilizada:

$$\Delta C_p^{SL} = C_p^S - C_p^L \quad (2.8)$$

A entropia de fusão pode ser determinada pelo mesmo procedimento:

$$\Delta s_{fus,T} = \int_T^{T_f} \frac{C_p^L}{T} dT + \Delta s_{fus,T_f} + \int_{T_f}^T \frac{C_p^S}{T} dT = \Delta s_{fus,T_f} + \int_{T_f}^T \frac{\Delta C_p^{SL}}{T} dT \quad (2.9)$$

Finalmente, a substituição das Equações (2.7) e (2.9) na Equação (2.6) fornece:

$$\ln[x_1 \gamma_1] = \frac{\Delta h_{fus,T_f}}{R} \left[\frac{1}{T} - \frac{1}{T_f} \right] - \frac{1}{R} \int_{T_f}^T \frac{\Delta C_p^{SL}}{T} dT + \frac{1}{RT} \int_{T_f}^T \Delta C_p^{SL} dT \quad (2.10)$$

Se ΔC_p^{SL} for constante, a Equação (2.10) torna-se:

$$\ln[x_1 \gamma_1] = \frac{\Delta h_{fus,T_f}}{R} \left[\frac{1}{T} - \frac{1}{T_f} \right] + \frac{\Delta C_p^{SL}}{R} \left[1 - \frac{T_f}{T} - \ln \left(\frac{T}{T_f} \right) \right] \quad (2.11)$$

De acordo com Smith *et al.* (2007), as Equações (2.3), (2.6) e (2.10) fornecem uma base formal para a solução de problemas envolvendo o equilíbrio sólido-líquido. O rigor completo da Equação (2.11) é raramente mantido. Tendo como objetivo a dedução, a pressão foi tratada como uma variável termodinâmica. Contudo, o seu efeito é raramente incluído em aplicações de engenharia. A variação da capacidade calorífica com a fusão pode ser

significativa, porém ela não está sempre disponível, além disso, a inclusão do termo envolvendo Δc_p^{SL} contribui pouco para o entendimento qualitativo do ESL. Com as hipóteses de Δc_p^{SL} desprezíveis, as Equações (2.6) e (2.11) juntas, fornecem:

$$\ln[x_1\gamma_1] = \frac{\Delta h_{fus,T_f}}{R} \left[\frac{1}{T} - \frac{1}{T_f} \right] \quad (2.12)$$

Com $\ln[x_1\gamma_1]$ dado pela Equação (2.12), tudo que é necessário para a formulação do problema ESL é um conjunto de expressões sobre a dependência dos coeficientes de atividade γ_1^S e γ_1^L com as temperaturas e composições. No caso geral, isso requer expressões algébricas para $G^E(T, composição)$ para as soluções líquidas e sólidas (SMITH *et al.*, 2007).

2.5.1. Modelos para predição do coeficiente de atividade

Segundo Maia (2007), há uma diferença significativa na natureza e na dimensão da solubilidade de um soluto em uma solução ideal e em uma solução real. Assim, o coeficiente de atividade, considerado como a unidade para sistemas ideais, assume valores tais que caracterizam um sistema termodinamicamente não ideal.

Smith; Van Ness (2007), afirmam que a determinação precisa do coeficiente de atividade é de extrema dificuldade. Ao longo da história vários pesquisadores elaboraram formas de se obter o coeficiente de atividade através de medidas experimentais.

Nesta dissertação os modelos propostos por Margules, Van Laar, Wilson e o modelo NRTL (*Non-Random Two-Liquids*) foram utilizados para determinar o coeficiente de atividade em cada sistema estudado.

No próximo Capítulo, denominado Materiais e Métodos, o aparato experimental e os métodos utilizados para a determinação da solubilidade da ureia serão abordados. Há também a descrição dos sistemas químicos estudados, os reagentes utilizados. São descritas as equações empíricas para correlação dos dados experimentais, bem como os modelos termodinâmicos utilizados.

CAPÍTULO III – MATERIAL E MÉTODOS

Este capítulo apresenta os reagentes e materiais utilizados nesta dissertação através de Tabelas e Figuras. É discutido o procedimento experimental adotado para adquirir os dados de solubilidade. Os sistemas químicos são apresentados e as equações utilizadas para correlacionar os dados experimentais. Também são exibidos neste capítulo, os modelos de coeficiente de atividade que foram utilizados para estimá-los.

3.1. Aparato experimental

O aparato experimental, que pode ser visto na Figura 3.1, foi montado de tal forma para coletar os dados de solubilidade da ureia em diversos solventes puros bem como em misturas dos mesmos. A unidade experimental deste trabalho foi inspirada nas unidades experimentais de Malagoni (2006), Oliveira (2009) e Pires (2011).



Figura 3.1 – Esquema do aparato experimental.

O aparato utilizado consistiu de dois vasos encamisados de vidro pyrex, de volume interno de 50 mL, conectados em série, chamados de células de equilíbrio. As células foram interligadas através de mangueiras de látex e conectadas a um banho termostático da marca Tecnal, modelo TE-184 com precisão de 0,1°C. A função do banho era manter a temperatura dentro da célula constante. A camisa externa das células, por onde circulava água advinda do banho, foi responsável por fornecer a termostatização da mistura. As células eram apoiadas em dois agitadores magnéticos, ambos da marca IKA modelos RH-KT/C e RH digital KT/C.

A Figura 3.2 mostra todos os detalhes de uma das células de equilíbrio vazia. De acordo com Pires (2007), essas células são muito versáteis, já que também podem ser utilizadas

na determinação de equilíbrio líquido-líquido e sólido-líquido-líquido, pois possuem dois pontos de amostragem.

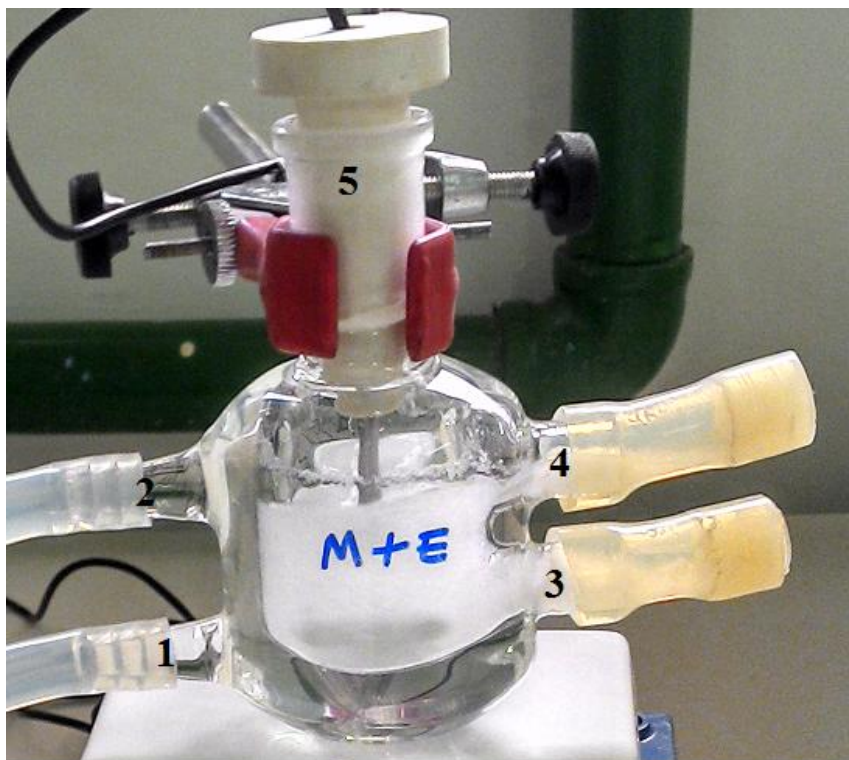


Figura 3.2 – Foto de uma das células de equilíbrio: 1. Entrada de água; 2. Saída de água; 3 e 4. Pontos de amostragem; 5. Ponto de inserção da rolha e fixação do termopar.

Rolhas de tecnyl foram confeccionadas para vedação da célula e suporte para o termopar. Essas rolhas foram fixadas na parte superior das células. Para aferir a temperatura dentro das células de equilíbrio foram utilizados dois indicadores digitais acoplados aos termopares da marca FullGauge, modelos TIC-17RGT/08 e TI-O7Ri/06. Esses termopares foram fixados na rolha de tecnyl e introduzidos na célula pela parte superior da mesma. A fixação foi feita de forma que os termopares ficassem posicionados no seio da mistura no interior das células. Os termopares foram previamente calibrados e a metodologia adotada para calibração está descrita no Apêndice A desta dissertação.

A Figura 3.3 mostra as duas células de equilíbrio durante experimento realizado no Laboratório Didático 1 da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia. Já a Figura 3.4 mostra a unidade experimental completa.



Figura 3.3 – Foto das células de equilíbrio durante o experimento.



Figura 3.4 – Foto da unidade experimental completa.

3.2 Reagentes

A Tabela 3.1 apresenta os compostos químicos usados neste trabalho com as especificações de seus fabricantes. Vale ressaltar que os reagentes foram utilizados sem purificação adicional.

Tabela 3.1 – Especificação dos reagentes utilizados para obtenção dos dados de solubilidade da ureia.

| Reagentes | Fórmula Molecular | Fabricante | Pureza |
|-------------|----------------------------------|------------|-------------|
| Etanol | C ₂ H ₆ O | PROQuímios | 99,8% |
| Isopropanol | C ₃ H ₈ O | Biotec | 99,5% |
| Metanol | CH ₄ O | PROQuímios | 99,5% |
| Ureia | CH ₄ N ₂ O | Synth | 99,0-100,5% |

A água utilizada na preparação dos solventes para a realização dos experimentos, foi destilada por um destilador da marca Gehaka, modelo OS20LX.

Todas as misturas de solventes utilizadas estavam em porcentagem de massa. As misturas de solventes foram pesadas com auxílio de uma balança analítica com precisão de 0,0001 g da marca Shimadzu, modelo AUW320. A pureza de cada reagente foi considerada na preparação da mistura de solventes.

3.3 Sistemas químicos

A fim de obter uma análise confiável dos dados de solubilidade da ureia foram realizados seis planejamentos compostos centrais (PCC) com duas variáveis: temperatura e concentração. Cada PCC continha a mistura de dois solventes.

O primeiro PCC estudado foi com os solventes metanol e água. Foram variados a temperatura do sistema e a concentração do metanol. Neste PCC realizou-se 8 repetições no centro para obter um alfa da ortogonalidade no valor de 1,414. Isto totalizou 16 experimentos. Os demais PCC's continham 10 experimentos cada, pois utilizou-se o alfa da rotatividade. Isto foi possível, pois o primeiro PCC com 16 experimentos garantiu a significância das variáveis. As Tabelas 3.2 à 3.7 mostram os planejamentos para cada mistura de solventes.

O planejamento objetivou o estudo da solubilidade quanto às variáveis significativas tendo como resposta a solubilidade da ureia (x). Foram duas as variáveis codificadas (x_1 , x'_1 e x_2), mostradas nas Equações 3.1 a 3.3 em termos das variáveis originais (T , e C), sendo que: T representa a temperatura (°C) para os solventes que continham metanol. T' representa a temperatura (°C) para os demais solventes e C a concentração dos solventes (% m/m).

$$x_1 = \frac{T(^{\circ}C) - 30}{20} \quad (3.1)$$

$$x'_1 = \frac{T'(^{\circ}C) - 35}{20} \quad (3.2)$$

$$x_2 = \frac{C(\%m/m) - 0,5}{0,35} \quad (3.3)$$

Tabela 3.2 – PCC para Metanol + água.

[illegible]

Tabela 3.3 – PCC para Isopropanol + água.

| Variáveis Codificadas | | Variáveis nas dimensões originais | |
|-----------------------|--------------|-----------------------------------|------------------|
| Temperatura | Concentração | T' (°C) | C (% m/m) |
| -1 | -1 | 15,0 | 15% isopropanol |
| -1 | 1 | 15,0 | 85% isopropanol |
| 1 | -1 | 55,0 | 15% isopropanol |
| 1 | 1 | 55,0 | 85% isopropanol |
| -1,414 | 0 | 6,7 | 50% isopropanol |
| 1,414 | 0 | 63,3 | 50% isopropanol |
| 0 | -1,414 | 35,0 | 0% isopropanol |
| 0 | 1,414 | 35,0 | 100% isopropanol |
| 0 | 0 | 35,0 | 50% isopropanol |
| 0 | 0 | 35,0 | 50% isopropanol |

Tabela 3.4 – PCC para Etanol + água.

| Variáveis Codificadas | | Variáveis nas dimensões originais | |
|-----------------------|--------------|-----------------------------------|-------------|
| Temperatura | Concentração | T' (°C) | C (% m/m) |
| -1 | -1 | 15,0 | 15% etanol |
| -1 | 1 | 15,0 | 85% etanol |
| 1 | -1 | 55,0 | 15% etanol |
| 1 | 1 | 55,0 | 85% etanol |
| -1,414 | 0 | 6,7 | 50% etanol |
| 1,414 | 0 | 63,3 | 50% etanol |
| 0 | -1,414 | 35,0 | 0% etanol |
| 0 | 1,414 | 35,0 | 100% etanol |
| 0 | 0 | 35,0 | 50% etanol |
| 0 | 0 | 35,0 | 50% etanol |

Tabela 3.5 – PCC para Metanol + Isopropanol.

| Variáveis Codificadas | | Variáveis nas dimensões originais | |
|-----------------------|--------------|-----------------------------------|--------------|
| Temperatura | Concentração | T (°C) | C (% m/m) |
| -1 | -1 | 10,0 | 15% metanol |
| -1 | 1 | 10,0 | 85% metanol |
| 1 | -1 | 50,0 | 15% metanol |
| 1 | 1 | 50,0 | 85% metanol |
| -1,414 | 0 | 1,7 | 50% metanol |
| 1,414 | 0 | 58,3 | 50% metanol |
| 0 | -1,414 | 30,0 | 0% metanol |
| 0 | 1,414 | 30,0 | 100% metanol |
| 0 | 0 | 30,0 | 50% metanol |
| 0 | 0 | 30,0 | 50% metanol |

Tabela 3.6 – PCC para Etanol + Isopropanol.

| Variáveis Codificadas | | Variáveis nas dimensões originais | |
|-----------------------|--------------|-----------------------------------|-------------|
| Temperatura | Concentração | T' (°C) | C (% m/m) |
| -1 | -1 | 15,0 | 15% etanol |
| -1 | 1 | 15,0 | 85% etanol |
| 1 | -1 | 55,0 | 15% etanol |
| 1 | 1 | 55,0 | 85% etanol |
| -1,414 | 0 | 6,7 | 50% etanol |
| 1,414 | 0 | 63,3 | 50% etanol |
| 0 | -1,414 | 35,0 | 0% etanol |
| 0 | 1,414 | 35,0 | 100% etanol |
| 0 | 0 | 35,0 | 50% etanol |
| 0 | 0 | 35,0 | 50% etanol |

Tabela 3.7 – PCC para Metanol + Etanol.

| Variáveis Codificadas | | Variáveis nas dimensões originais | |
|-----------------------|--------------|-----------------------------------|--------------|
| Temperatura | Concentração | T (°C) | C (% m/m) |
| -1 | -1 | 10,0 | 15% metanol |
| -1 | 1 | 10,0 | 85% metanol |
| 1 | -1 | 50,0 | 15% metanol |
| 1 | 1 | 50,0 | 85% metanol |
| -1,414 | 0 | 1,7 | 50% metanol |
| 1,414 | 0 | 58,3 | 50% metanol |
| 0 | -1,414 | 30,0 | 0% metanol |
| 0 | 1,414 | 30,0 | 100% metanol |
| 0 | 0 | 30,0 | 50% metanol |
| 0 | 0 | 30,0 | 50% metanol |

Foram realizados também experimentos com os solventes puros, ou seja, água, etanol, isopropanol e metanol. A solubilidade da ureia nesses solventes puros foi testada numa faixa de temperatura de 278,2 a 333,2 K. A temperatura variou sempre de 5 em 5 K.

3.4. Preparo das células

As células de equilíbrio eram lavadas com detergente líquido e enxaguadas com água corrente, sendo o último enxague feito com água destilada e deionizada pelo equipamento da marca Gehaka, modelo OS20LX. Em seguida as células eram secas com papel toalha e colocadas em estufa da marca Nova Ética a 65°C durante 12 horas. As células eram retiradas da estufa cerca de 30 minutos antes do experimento e colocadas em dessecador com sílica gel.

3.5. Metodologia

O banho termostaticado da marca Tecnal, modelo TE-184 foi ligado na temperatura desejada para a estabilização da temperatura. As células foram posicionadas sobre os agitadores magnéticos e conectadas em série com o banho termostático através de mangueiras de látex. Em seguida eram retiradas as bolhas de ar de dentro da camisa externa de cada célula. Rolhas de tecnyl com os termopares acoplados foram usadas para vedação de cada célula. Os termopares foram posicionados de forma que ficassem no seio da célula de equilíbrio.

O solvente, previamente preparado utilizando uma balança analítica com precisão de 0,0001g, era introduzido dentro das células. Feito isso, as barras magnéticas eram adicionadas e a agitação era ligada. Com a temperatura dentro da célula próxima a desejada, a ureia era introduzida em excesso até se obter corpo de fundo, garantindo assim que o equilíbrio sólido-líquido fosse atingido. Os pontos de amostragem foram fechados com septos de silicone.

A contagem do tempo de agitação se iniciava após a estabilização da temperatura. A agitação ocorria durante 2 horas sob agitação constante média de 1320 rpm. A agitação foi aferida utilizando um tacômetro da marca Shimpo, modelo DT-205B. A aferição foi realizada através de um adesivo refletor que estava na barra magnética, as medidas foram feitas durante os experimentos da seguinte forma, o tacômetro era posicionado de frente a célula com a barra magnética e procedia-se a leitura da agitação. A aferição também era feita com o tacômetro posicionado dos lados direito e esquerdo da célula, depois com os valores encontrados foi feita uma média aritmética. O tempo de decantação também foi de 2 horas para todos os sistemas estudados. A escolha os tempos de agitação e decantação foi realizada através de um prévio planejamento de experimentos.

Depois de agitação intensa e do tempo de decantação, procedia-se a amostragem, a qual foi feita com uma seringa de vidro de 10 mL. A seringa era mantida dentro de um béquer que estava dentro do banho termostatzado para que não houvesse nenhuma precipitação de ureia dentro da seringa. As amostras eram retiradas da parte de cima da célula para que não se amostrasse traços de ureia que estavam depositados no fundo das células. A amostragem foi realizada pela parte de cima da célula, pois a célula adotada é mais utilizada para equilíbrio líquido-líquido e aqui foi utilizada para equilíbrio sólido-líquido. De cada célula eram retiradas 4 amostras de cerca de 5 mL cada.

Os béqueres utilizados foram previamente lavados com detergente líquido e enxaguados com água corrente, sendo o último enxague feito com água destilada e deionizada. Em seguida, os béqueres permaneciam em estufa por 3 horas e eram colocados em um dessecador 30 minutos antes de serem utilizados. Depois eram identificados e pesados vazios.

Após a retirada do líquido sobrenadante de cada célula, os béqueres com as amostras eram quantificados e em seguida colocados em estufa a 65°C por 24 horas. Então eram retirados da estufa e colocados em dessecador com sílica gel durante 30 minutos. A seguir eram quantificados. Esse procedimento era repetido até que a massa da ureia seca estivesse constante, cerca de 4 dias.

3.6 A escolha dos tempos de agitação e decantação

Com o objetivo de averiguar a influência dos tempos de agitação e decantação na solubilidade da ureia foi realizado um planejamento de experimentos. O sistema escolhido para os testes preliminares foi isopropanol na temperatura de 293,2 K. O isopropanol foi escolhido por ser o solvente que possui a maior cadeia e ser o menos polar.

A mesma metodologia dos experimentos foi utilizada nos ensaios preliminares. A solução contendo 100% de isopropanol (m/m) foi colocada no interior da célula que já estava conectada no banho termostático na temperatura de 293,15 K. Com a temperatura no interior da célula estável era introduzida a ureia em excesso, ou seja, havia uma quantidade de ureia no fundo da célula mesmo depois de transcorrido os tempos de agitação e decantação. Dessa forma, ficava garantido o equilíbrio sólido-líquido.

Para avaliar as variáveis, tempo de agitação e tempo de decantação, foi formulado um planejamento fatorial 2^K . Os níveis estudados estão dispostos na Tabela 3.8. A resposta, solubilidade da ureia para o sistema testado, foi avaliada para cada combinação de tempo de agitação e de decantação. Os tempos de agitação e decantação escolhidos para o planejamento experimental foram encontrados na literatura. O tempo de 6 horas foi reportado por Lee e Lahti (1972).

Tabela 3.8 – Valores das variáveis tempo de agitação e tempo de decantação (em horas) que foram avaliados no planejamento fatorial juntamente com a resposta solubilidade (em fração molar).

| Variáveis Codificadas | | Variáveis Experimentais | | Respostas |
|-----------------------|------------|-------------------------|---------------|------------------|
| Agitação | Decantação | t_{ag} (h) | t_{dec} (h) | y (fração molar) |
| -1 | -1 | 2 | 2 | 0,0281 |
| -1 | 1 | 2 | 6 | 0,0280 |
| 1 | -1 | 6 | 2 | 0,0279 |
| 1 | 1 | 6 | 6 | 0,0282 |

Ao analisar este planejamento fatorial 2^K comprovou-se que o tempo de agitação e decantação não são significativos para o sistema, ou seja, o tempo de agitação e o tempo de decantação não influenciam a solubilidade da ureia. Então, escolheu-se 2 horas para a agitação e 2 horas para a decantação, pois esse tempo já foi utilizado em vários trabalhos: em Silva *et al.* (2014), Maionchi *et al.* (2013), Silveira e Malagoni (2013), Carvalho *et al.* (2013), Carvalho

et al. (2012) e Leão *et al.* (2011). Este tempo foi utilizado em todos os ensaios experimentais de solubilidade deste trabalho. Isso foi possível, pois todos os solventes utilizados são polares.

3.7. Correlação dos dados experimentais

A fim de correlacionar os dados de solubilidade obtidos experimentalmente com a temperatura, foram utilizadas três equações empíricas encontradas na literatura. As equações a seguir foram propostas por Lee; Lahti (1972), Heidman *et al.* (1985) e Yaws *et al.* (1993) respectivamente:

$$\ln y = A + BT \quad (3.4)$$

$$\ln y = A' + \frac{B'}{T} + C' \ln T \quad (3.5)$$

$$\log y = A'' + \frac{B''}{T} + \frac{C''}{T^2} \quad (3.6)$$

sendo que:

y = solubilidade em fração molar;

T = temperatura, em Kelvin, da mistura sólido-líquido dentro da célula de equilíbrio;

$A, B, A', B', C', A'', B''$ e C'' = parâmetros das equações.

Essas equações racionais foram utilizadas por Malagoni (2006) em sua dissertação de mestrado e por Pires (2011) em sua tese de doutorado.

3.10. Modelos para determinação do coeficiente de atividade

Foi necessário utilizar modelos para determinar o coeficiente de atividade para então determinar a solubilidade da ureia utilizando a equação termodinâmica para o equilíbrio sólido-líquido. Foram utilizados os modelos propostos por Margules (Equação 3.7), Van Laar (Equação 3.8), Wilson (Equação 3.9) e o modelo NRTL (Equação 3.10). Esses modelos são encontrado no trabalho de Smith *et al.*, 2007

$$\ln \gamma_1 = x_2^2 [A_{12} + 2(A_{21} - A_{12})x_1] \quad (3.7)$$

$$\ln \gamma_1 = \Lambda'_{12} \left(\frac{1 + \Lambda'_{12} x_1}{\Lambda'_{21} x_2} \right)^{-2} \quad (3.8)$$

$$\ln \gamma_i = -\ln \left(\sum_j x_j \Lambda_{ij} \right) + 1 - \sum_K \frac{x_K \Lambda_{Ki}}{\sum_j x_j \Lambda_{Kj}} \quad (3.9)$$

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_j^N \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_k^N G_{ki} x_k} + \sum_j^N \frac{x_j G_{ij}}{\sum_k^N G_{kj} x_k} \left(\tau_{ij} - \frac{\sum_k^N x_k \tau_{kj} G_{kj}}{\sum_K^N G_{Kj} x_K} \right) \quad (3.10)$$

sendo que:

γ_1 = coeficiente de atividade do soluto;

x_1 = fração molar do soluto;

x_2 = fração molar do solvente;

A_{12} e A_{21} = parâmetros do modelo de Margules;

Λ'_{12} e Λ'_{21} = parâmetros do modelo de Van Larr;

Λ_{ij} = parâmetros do modelo de Wilson;

τ_{ij} e G_{ij} = parâmetros do modelo NRTL.

Os modelos de Margules, Van Laar, Wilson e NRTL fazem a predição direta dos valores de coeficientes de atividade através dos dados experimentais. Seus parâmetros podem ser ajustados uma vez que se conheça a solubilidade, a temperatura e o coeficiente de atividade para a solução em análise (MAIA, 2007).

Já que as curvas de solubilidade são a representação dos estados de equilíbrio das soluções de ureia em diferentes temperaturas, utilizou-se a Equação 2.13, apresentada no Capítulo 1 (Revisão Bibliográfica). Esta equação se aplica aos estados de equilíbrio para a determinação do coeficiente de atividade chamado de experimental.

$$\ln [x_1 \gamma_1] = \frac{\Delta h_{fus, T_f}}{R} \left[\frac{1}{T} - \frac{1}{T_f} \right] \quad (2.13)$$

sendo que:

γ_1 = coeficiente de atividade do soluto;

x_1 = fração molar do soluto;

$\Delta h_{\text{fus}, T_f}$ = variação da entalpia de fusão;

R = constante universal dos gases;

T = temperatura do experimento;

T_f = temperatura de fusão do soluto

Dessa forma, com os coeficientes de atividade experimentais, solubilidade e temperatura, realizou-se os ajustes para a determinação dos parâmetros dos modelos de previsão do coeficiente de atividade: Margules, Van Laar, Wilson e NRTL.

Para comparar a atuação dos modelos, ainda que nem todos fornecessem o mesmo tipo de reposta, padronizou-se o foco das análises na comparação das solubilidades. Assim, com os parâmetros dos modelos estudados, determinou-se, para as condições de equilíbrio analisadas, os valores do coeficiente de atividade.

Já que esses dados se referem a um estado termodinâmico de equilíbrio caracterizando a temperatura na qual uma determinada massa de ureia solubiliza completamente, substituiu-se na Equação 2.13 os valores de coeficiente de atividade previstos em cada modelo, juntamente com a temperatura e obteve-se os valores de solubilidade, nas condições de equilíbrio termodinâmico, geradas por cada um dos modelos.

Assim, todos os modelos foram comparados sob a ótica da sua capacidade de reproduzir o valor da solubilidade da ureia em diferentes solventes numa determinada temperatura.

O próximo capítulo intitulado “Resultados e Discussão” traz os resultados obtidos para os sistemas estudados através de tabelas e gráficos. Há uma descrição da metodologia de tratamento de dados experimentais e a discussão dos resultados encontrados. Será apresentada também um ajuste de parâmetros para algumas equações empíricas que visam correlacionar o efeito da temperatura na solubilidade da ureia.

CAPÍTULO IV – RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo estão reportados os resultados obtidos para todos os sistemas apresentados no Capítulo 3 nas condições de temperatura e concentração já exibidas. Primeiramente, apresenta-se os resultados dos experimentos em que tentou-se reproduzir dados já publicados pela literatura. A seguir são apresentados dados inéditos de solubilidade de ureia em misturas de solventes e em solventes puros. Depois, os resultados de ajustes computacionais de equações empíricas aos dados encontrados são exibidos. Por fim, é apresentado um modelo termodinâmico proposto por este trabalho.

4.1. Reprodução de dados da literatura

Foram reproduzidos dados de solubilidade de ureia do trabalho e Lee e Lahti (1972) para as misturas de solvente metanol + água e metanol + etanol, ambas contendo 50% de metanol (m/m), que foram estudados com a intenção de confirmar tempo de agitação e decantação para a unidade experimental adotada. Os valores de solubilidade foram obtidos em fração molar nas respectivas temperaturas medidas e foram comparados com os dados obtidos por Lee e Lahti (1972).

A Tabela 4.1 mostra os resultados obtidos neste trabalho juntamente com os dados obtidos por Lee e Lahti (1972) para a mistura metanol + água. A Tabela 4.2 apresenta os dados de solubilidade da ureia obtidos para o sistema metanol + etanol, que também foi estudado para a determinação do tempo de agitação e decantação. Os valores de solubilidade estão expressos em fração molar nas respectivas temperaturas medidas.

A Figura 4.1 mostra os resultados de solubilidade da ureia obtidos neste trabalho para os sistemas metanol + água + ureia e metanol + etanol + ureia comparados com os dados de solubilidade obtidos na literatura.

Analisando as Tabelas 4.1 e 4.2 nota-se que houve boa reprodutibilidade dos dados. Percebe-se também ao se observar a Figura 4.1, a tendência que a solubilidade da ureia é maior na mistura de solventes metanol + água.

Tabela 4.1 – Solubilidade da ureia para o sistema metanol + água + ureia.

| Este Trabalho | | Literatura |
|---------------|---------------------------------|--------------------|
| T (K) | y_{exp} (fração molar) | Lee e Lahti (1972) |
| 273,45 | - | 0,1513 |
| 278,35 | 0,1581 | - |
| 283,15 | 0,1718 | - |
| 283,65 | - | 0,1881 |
| 288,05 | 0,1861 | - |
| 293,25 | 0,2213 | - |
| 293,75 | - | 0,2303 |
| 297,75 | - | 0,2477 |
| 298,35 | 0,2371 | - |
| 303,45 | 0,2612 | - |
| 308,15 | - | 0,296 |
| 308,25 | 0,2865 | - |
| 313,05 | 0,3157 | - |
| 317,65 | 0,3403 | 0,348 |
| 322,75 | 0,3608 | - |
| 326,85 | 0,403 | - |
| 328,25 | - | 0,4033 |

Tabela 4.2 – Solubilidade da ureia para o sistema metanol + etanol + ureia.

| Este Trabalho | | Literatura |
|---------------|---------------------------------|--------------------|
| T (K) | y_{exp} (fração molar) | Lee e Lahti (1972) |
| 278,05 | 0,0456 | - |
| 278,65 | - | 0,0464 |
| 280,15 | - | 0,0489 |
| 283,05 | 0,051 | - |
| 288,55 | 0,0639 | - |
| 288,65 | - | 0,0582 |
| 293,65 | 0,0744 | - |
| 298,25 | - | 0,0716 |

Continua Tabela 4.2

Continuação da Tabela 4.2

| | | |
|--------|--------|--------|
| 298,35 | 0,0804 | - |
| 303,35 | 0,091 | - |
| 308,45 | - | 0,0908 |
| 308,55 | 0,1012 | - |
| 313,75 | 0,1126 | - |
| 317,95 | - | 0,1145 |
| 319,05 | 0,1263 | - |
| 323,05 | 0,1458 | - |
| 328,35 | - | 0,1495 |
| 328,65 | 0,1865 | - |
| 337,75 | - | 0,198 |

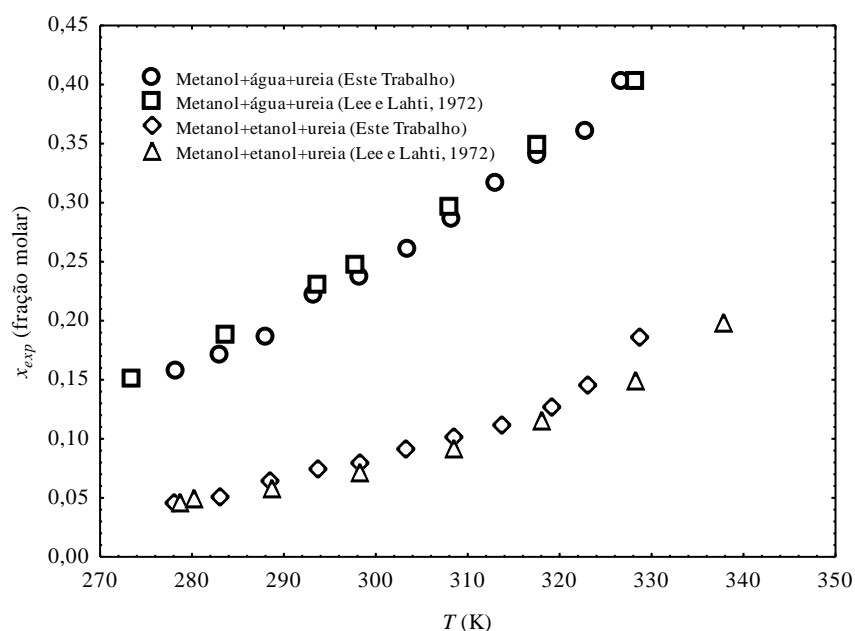


Figura 4.1 – Solubilidade da ureia em metanol + água e em metanol + etanol em função da temperatura. Dados deste trabalho e de Lee; Lahti (1972)

4.2.Sistema ureia (1) + água (2)

A Tabela 4.3 apresenta os dados de solubilidade obtidos através do método gravimétrico para o sistema ureia (1) e água (2) juntamente com os desvios padrões para cada temperatura. Os valores de solubilidade e dos desvios estão expressos em fração molar da ureia na solução. A temperatura está expressa em Kelvin.

A Figura 4.2 mostra a curva de solubilidade da ureia em água em função da temperatura juntamente com os dados obtidos por Lee; Lahti (1972). Nota-se através da Tabela

4.3 e da Figura 4.2 que os dados de solubilidade da ureia em água obtidos neste trabalho estão em conformidade com os dados de solubilidade da ureia em água encontrados na literatura.

Tabela 4.3 – Dados experimentais da solubilidade para o sistema ureia (1) e água (2).

| $T \text{ (K)} \pm \sigma$ | $y_{\text{exp}} \text{ (fração molar)} \pm \delta$ |
|----------------------------|--|
| $278,2 \pm 0,3$ | $0,1819 \pm 0,0005$ |
| $283,4 \pm 0,3$ | $0,2013 \pm 0,0002$ |
| $288,2 \pm 0,1$ | $0,2212 \pm 0,0006$ |
| $293,2 \pm 0,1$ | $0,2411 \pm 0,0003$ |
| $298,3 \pm 0,2$ | $0,2664 \pm 0,0004$ |
| $303,3 \pm 0,1$ | $0,2891 \pm 0,0007$ |
| $308,2 \pm 0,1$ | $0,3117 \pm 0,0008$ |
| $313,1 \pm 0,1$ | $0,3342 \pm 0,0071$ |
| $318,1 \pm 0,1$ | $0,3591 \pm 0,0014$ |
| $323,3 \pm 0,0$ | $0,3724 \pm 0,0038$ |
| $328,2 \pm 0,1$ | $0,4018 \pm 0,0033$ |
| $333,3 \pm 0,1$ | $0,4262 \pm 0,0173$ |

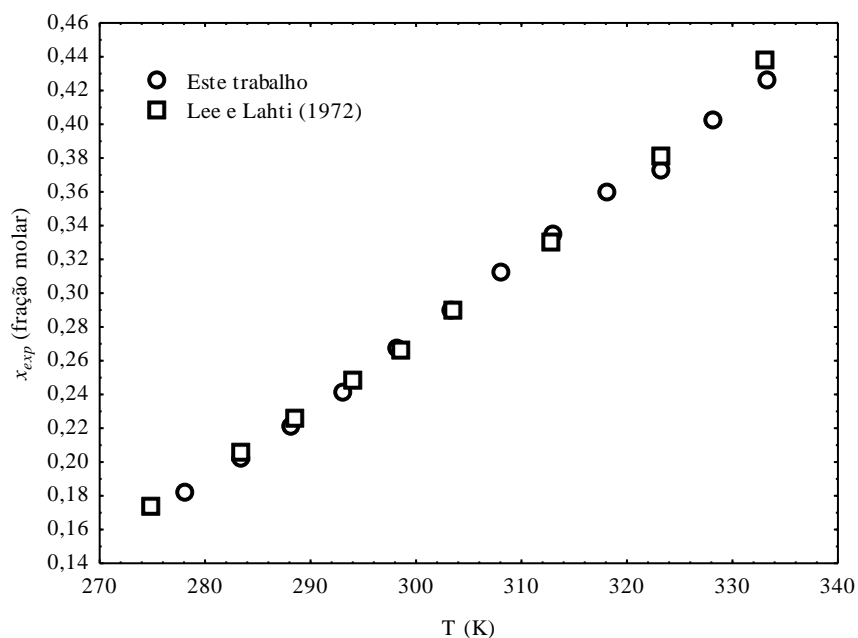


Figura 4.2 – Solubilidade da ureia em água em função da temperatura. Dados deste trabalho e dados de Lee; Lahti (1972).

4.3. Sistema ureia (1) + etanol (2)

A Tabela 4.4 apresenta os dados de solubilidade adquiridos experimentalmente para o sistema ureia (1) e etanol (2) juntamente com os desvios padrões para cada temperatura. Os valores de solubilidade e dos desvios estão expressos em fração molar da ureia na solução e a temperatura está expressa em Kelvin. A Figura 4.3 apresenta a curva de solubilidade da ureia em etanol em função da temperatura juntamente com os dados de Lee; Lahti (1972) para solubilidade de ureia em etanol.

Analisando a Tabela 4.4 e a Figura 4.3, percebe-se os dados deste trabalho estão em conformidade com os dados da literatura e que os desvios padrões foram baixos.

Tabela 4.4 – Dados experimentais da solubilidade para o sistema ureia (1) e etanol (2).

| $T \text{ (K)} \pm \sigma$ | $y_{\text{exp}} \text{ (fração molar)} \pm \delta$ |
|----------------------------|--|
| $278,2 \pm 0,2$ | $0,0278 \pm 0,0005$ |
| $283,5 \pm 0,1$ | $0,0335 \pm 0,0001$ |
| $288,4 \pm 0,1$ | $0,0344 \pm 0,0002$ |
| $293,4 \pm 0,2$ | $0,0387 \pm 0,0003$ |
| $298,5 \pm 0,1$ | $0,0439 \pm 0,0008$ |
| $303,5 \pm 0,1$ | $0,0505 \pm 0,0002$ |
| $308,4 \pm 0,1$ | $0,0564 \pm 0,0002$ |
| $313,4 \pm 0,2$ | $0,0611 \pm 0,0003$ |
| $318,2 \pm 0,1$ | $0,0683 \pm 0,0002$ |
| $323,4 \pm 0,2$ | $0,0799 \pm 0,0013$ |
| $328,3 \pm 0,1$ | $0,0860 \pm 0,0014$ |
| $333,3 \pm 0,1$ | $0,0946 \pm 0,0024$ |

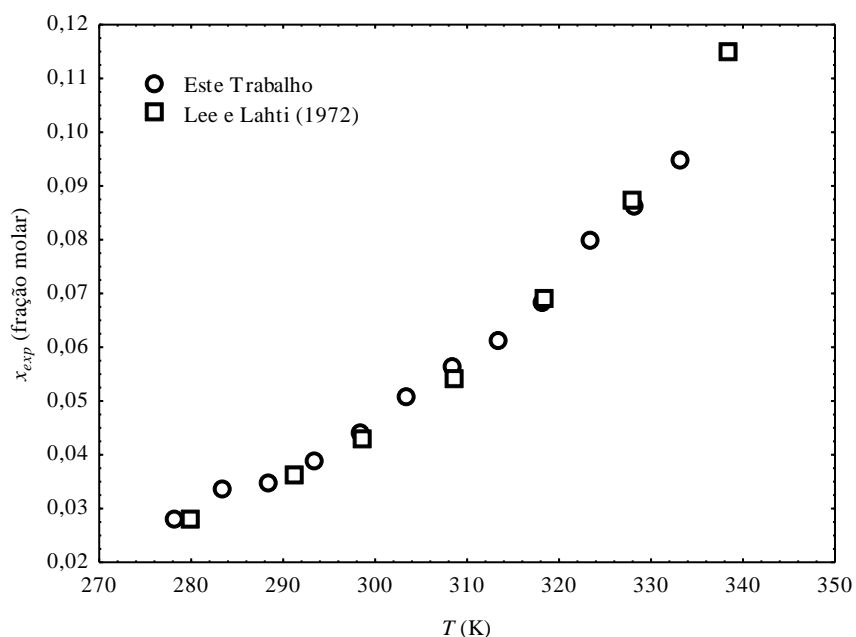


Figura 4.3 – Solubilidade da ureia em etanol em função da temperatura. Dados deste trabalho e dados de Lee; Lahti (1972).

4.4.Sistema ureia (1) + isopropanol (2)

Os dados de solubilidade da ureia em isopropanol obtidos através do método gravimétrico estão expostos na Tabela 4.5, juntamente com os desvios padrões para cada temperatura. Os valores de solubilidade e dos desvios estão expressos em fração molar da ureia na solução e a temperatura está expressa em Kelvin. A Figura 4.4 apresenta a curva de solubilidade da ureia em isopropanol em função da temperatura e os dados de solubilidade da ureia em isopropanol obtidos por Lee; Lahti (1972). A Figura 4.4 e a Tabela 4.5 mostram que os dados de solubilidade da ureia em isopropanol deste trabalho estão em acordo com os dados da literatura.

Tabela 4.5 – Dados experimentais da solubilidade para o sistema ureia (1) e isopropanol (2).

| $T \text{ (K)} \pm \sigma$ | $y_{\text{exp}} \text{ (fração molar)} \pm \delta$ |
|----------------------------|--|
| 278,3 \pm 0,1 | 0,0217 \pm 0,0001 |
| 283,3 \pm 0,3 | 0,0259 \pm 0,0004 |
| 288,2 \pm 0,1 | 0,0288 \pm 0,0002 |
| 293,3 \pm 0,2 | 0,0308 \pm 0,0006 |
| 298,4 \pm 0,2 | 0,0373 \pm 0,0002 |
| 303,5 \pm 0,2 | 0,0393 \pm 0,0001 |
| 308,3 \pm 0,2 | 0,0451 \pm 0,0001 |
| 313,4 \pm 0,1 | 0,0530 \pm 0,0003 |
| 318,3 \pm 0,2 | 0,0593 \pm 0,0001 |
| 323,3 \pm 0,1 | 0,0658 \pm 0,0008 |
| 328,3 \pm 0,1 | 0,0671 \pm 0,0010 |
| 333,1 \pm 0,2 | 0,0735 \pm 0,0019 |

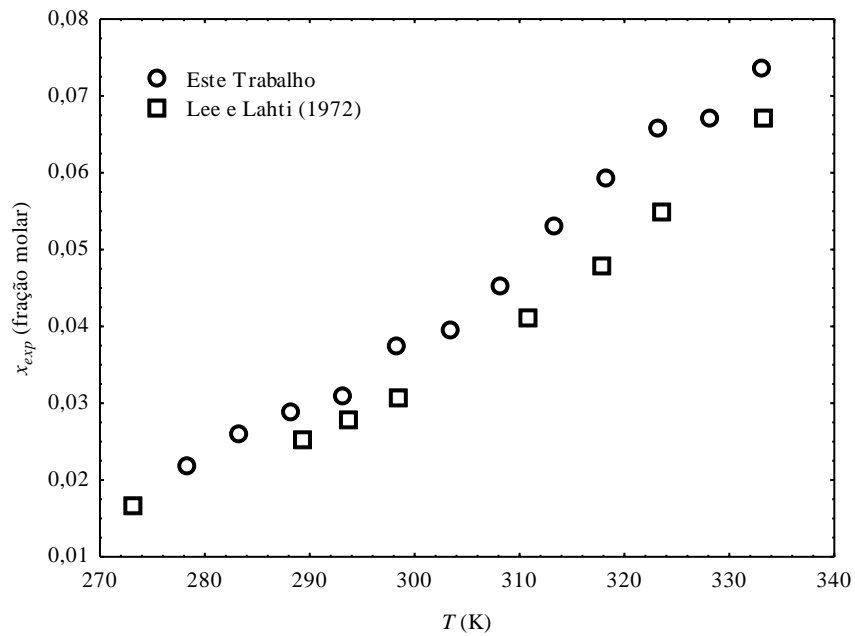


Figura 4.4 – Solubilidade da ureia em isopropanol em função da temperatura. Dados deste trabalho e dados de Lee; Lahti (1972).

4.5. Sistema ureia (1) + metanol (2)

A Tabela 4.6 mostra os dados de solubilidade obtidos através do método gravimétrico para o sistema ureia (1) e metanol (2) juntamente com os desvios padrões para cada temperatura. Os valores de solubilidade e dos desvios estão expressos em fração molar da ureia na solução e a temperatura está expressa em Kelvin.

A Figura 4.5 apresenta a curva de solubilidade da ureia em etanol em função da temperatura e os dados de Lee; Lahti (1972) de solubilidade de ureia em metanol. Analisando a Figura 4.5 e a Tabela 4.6, nota-se que os dados experimentais obtidos neste trabalho estão em acordo com os dados encontrados na literatura.

Analisando as Tabelas 4.3 a 4.6 e as Figuras 4.2 a 4.5, observa-se que em todos os sistemas a solubilidade da ureia aumenta em função do aumento da temperatura, como já era esperado, pois o sistema é endotérmico, nesta faixa de temperatura. Percebe-se também que, a solubilidade da ureia é maior em água, seguida do metanol, etanol e é menor em isopropanol, a Figura 4.6 mostra essa comparação. Analisando as propriedades de cada solvente, tem-se que o isopropanol é o menos polar dos solventes utilizados e a água é o mais polar. Então é possível concluir que a solubilidade da ureia é maior em solventes polares, ou seja, a ureia se dissolve melhor em solventes fortemente polares.

Tabela 4.6 – Dados experimentais da solubilidade para o sistema ureia (1) e metanol (2).

| $T \text{ (K)} \pm \sigma$ | $y_{\text{exp}} \text{ (fração molar)} \pm \delta$ |
|----------------------------|--|
| $278,2 \pm 0,2$ | $0,0771 \pm 0,0005$ |
| $283,2 \pm 0,0$ | $0,0900 \pm 0,0004$ |
| $288,1 \pm 0,1$ | $0,0940 \pm 0,0001$ |
| $293,1 \pm 0,1$ | $0,1071 \pm 0,0005$ |
| $298,2 \pm 0,1$ | $0,1184 \pm 0,0001$ |
| $303,2 \pm 0,1$ | $0,1330 \pm 0,0004$ |
| $308,2 \pm 0,1$ | $0,1468 \pm 0,0003$ |
| $313,1 \pm 0,2$ | $0,1587 \pm 0,0019$ |
| $317,3 \pm 0,1$ | $0,1839 \pm 0,0014$ |
| $323,2 \pm 0,1$ | $0,2076 \pm 0,0011$ |
| $328,2 \pm 0,1$ | $0,2304 \pm 0,0015$ |
| $333,2 \pm 0,1$ | $0,2650 \pm 0,0021$ |

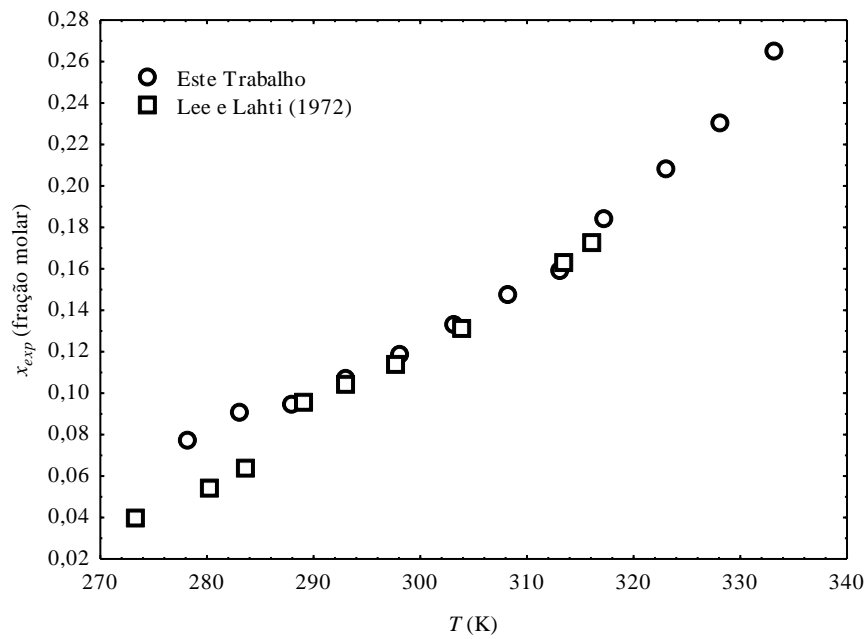


Figura 4.5 – Solubilidade da ureia metanol em função da temperatura. Dados deste trabalho e dados de Lee; Lahti (1972).

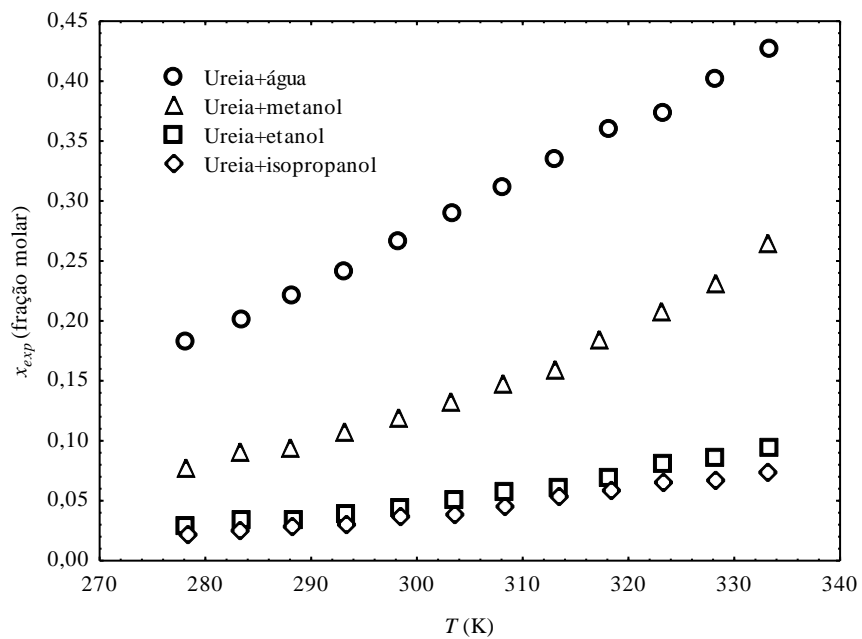


Figura 4.6 – Solubilidade da ureia em água, metanol, etanol e isopropanol.

4.6. Planejamentos compostos centrais

Foram realizados 6 planejamentos compostos centrais (PCC) para avaliar a resposta solubilidade variando a temperatura e a mistura de solventes. Foram estudados as misturas

metanol + água, etanol + água, isopropanol + água, metanol + etanol, metanol + isopropanol e etanol + isopropanol. O PCC para os solventes metanol e água consistiu de 16 experimentos sendo 8 réplicas no ponto central, os demais PCC's consistiram de 10 experimentos com 2 réplicas no ponto central. As Tabelas 4.7 a 4.12 apresentam a matriz do planejamento experimental juntamente com a resposta de solubilidade em fração molar (x_{exp}) de ureia para cada PCC.

Tabela 4.7 – Níveis do planejamento composto central com a resposta solubilidade da ureia em metanol + água.

| Experimento | Temperatura(x_1) | Concentração(x_2) | $y_{\text{met+ag}}$ (Fração molar) $\pm \delta$ |
|-------------|----------------------|-----------------------|---|
| 1 | -1(10°C) | -1(15%) | 0,1917 \pm 0,0007 |
| 2 | -1(10°C) | 1(85%) | 0,1217 \pm 0,0004 |
| 3 | 1(50°C) | -1(15%) | 0,3870 \pm 0,0153 |
| 4 | 1(50°C) | 1(85%) | 0,2954 \pm 0,0019 |
| 5 | -1,414(1,7°C) | 0(50%) | 0,1498 \pm 0,0003 |
| 6 | 1,414(58,3°C) | 0(50%) | 0,4105 \pm 0,0210 |
| 7 | 0(30°C) | -1,414 (0%) | 0,2878 \pm 0,0050 |
| 8 | 0(30°C) | 1,414 (100%) | 0,1370 \pm 0,0018 |
| 9 | 0(30°C) | 0(50%) | 0,2566 \pm 0,0002 |
| 10 | 0(30°C) | 0(50%) | 0,2612 \pm 0,0008 |
| 11 | 0(30°C) | 0(50%) | 0,2584 \pm 0,0017 |
| 12 | 0(30°C) | 0(50%) | 0,2607 \pm 0,0008 |
| 13 | 0(30°C) | 0(50%) | 0,2605 \pm 0,0012 |
| 14 | 0(30°C) | 0(50%) | 0,2618 \pm 0,0012 |
| 15 | 0(30°C) | 0(50%) | 0,2617 \pm 0,0003 |
| 16 | 0(30°C) | 0(50%) | 0,2617 \pm 0,0010 |

Tabela 4.8 – Níveis do planejamento composto central com a resposta solubilidade da ureia em etanol + água.

| Experimento | Temperatura(x_1) | Concentração(x_2) | $y_{\text{et+ag}}$ (Fração molar) $\pm \delta$ |
|-------------|----------------------|-----------------------|--|
| 1 | -1(15°C) | -1(15%) | 0,2188 \pm 0,0002 |
| 2 | -1(15°C) | 1(85%) | 0,0982 \pm 0,0020 |
| 3 | 1(55°C) | -1(15%) | 0,4128 \pm 0,0018 |
| 4 | 1(55°C) | 1(85%) | 0,2372 \pm 0,0006 |
| 5 | -1,414(6,7°C) | 0(50%) | 0,1630 \pm 0,0007 |
| 6 | 1,414(63,3°C) | 0(50%) | 0,4375 \pm 0,0251 |
| 7 | 0(35°C) | -1,414(0%) | 0,3123 \pm 0,0007 |
| 8 | 0(35°C) | 1,414(100%) | 0,0559 \pm 0,0001 |
| 9 | 0(35°C) | 0(50%) | 0,2747 \pm 0,0053 |
| 10 | 0(35°C) | 0(50%) | 0,2729 \pm 0,0080 |

Tabela 4.9 – Níveis do planejamento composto central com a resposta solubilidade da ureia em isopropanol + água.

| Experimento | Temperatura(x_1) | Concentração(x_2) | $y_{\text{isop+ag}}$ (Fração molar) $\pm \delta$ |
|-------------|----------------------|-----------------------|--|
| 1 | -1(15°C) | -1(15%) | 0,2190 \pm 0,0001 |
| 2 | -1(15°C) | 1(85%) | 0,0978 \pm 0,0007 |
| 3 | 1(55°C) | -1(15%) | 0,4125 \pm 0,0084 |
| 4 | 1(55°C) | 1(85%) | 0,2015 \pm 0,0013 |
| 5 | -1,414(6,7°C) | 0(50%) | 0,1567 \pm 0,0006 |
| 6 | 1,414(63,3°C) | 0(50%) | 0,4393 \pm 0,0161 |
| 7 | 0(35°C) | -1,414(0%) | 0,3130 \pm 0,0017 |
| 8 | 0(35°C) | 1,414(100%) | 0,0401 \pm 0,0003 |
| 9 | 0(35°C) | 0(50%) | 0,2757 \pm 0,0006 |
| 10 | 0(35°C) | 0(50%) | 0,2749 \pm 0,0013 |

Tabela 4.10 – Níveis do planejamento composto central com a resposta solubilidade da ureia em metanol + etanol.

| Experimento | Temperatura(x_1) | Concentração(x_2) | $y_{\text{met+et}}$ (Fração molar) $\pm \delta$ |
|-------------|----------------------|-----------------------|---|
| 1 | -1(10°C) | -1(15%) | 0,0406 \pm 0,0001 |
| 2 | -1(10°C) | 1(85%) | 0,0768 \pm 0,0001 |
| 3 | 1(50°C) | -1(15%) | 0,1036 \pm 0,0005 |
| 4 | 1(50°C) | 1(85%) | 0,1985 \pm 0,0007 |
| 5 | -1,414(1,7°C) | 0(50%) | 0,0455 \pm 0,0007 |
| 6 | 1,414(58,3°C) | 0(50%) | 0,1915 \pm 0,0023 |
| 7 | 0(30°C) | -1,414(0%) | 0,0610 \pm 0,0020 |
| 8 | 0(30°C) | 1,414(100%) | 0,1371 \pm 0,0002 |
| 9 | 0(30°C) | 0(50%) | 0,0917 \pm 0,0001 |
| 10 | 0(30°C) | 0(50%) | 0,0928 \pm 0,0003 |

Tabela 4.11 – Níveis do planejamento composto central com a resposta solubilidade da ureia em metanol + isopropanol.

| Experimento | Temperatura(x_1) | Concentração(x_2) | $y_{\text{met+isop}}$ (Fração molar) $\pm \delta$ |
|-------------|----------------------|-----------------------|---|
| 1 | -1(10°C) | -1(15%) | 0,0244 \pm 0,0001 |
| 2 | -1(10°C) | 1(85%) | 0,0701 \pm 0,0001 |
| 3 | 1(50°C) | -1(15%) | 0,0568 \pm 0,0005 |
| 4 | 1(50°C) | 1(85%) | 0,1758 \pm 0,0013 |
| 5 | -1,414(1,7°C) | 0(50%) | 0,0331 \pm 0,0002 |
| 6 | 1,414(58,3°C) | 0(50%) | 0,1511 \pm 0,0062 |
| 7 | 0(30°C) | -1,414(0%) | 0,0359 \pm 0,0001 |
| 8 | 0(30°C) | 1,414(100%) | 0,1296 \pm 0,0010 |
| 9 | 0(30°C) | 0(50%) | 0,0647 \pm 0,0001 |
| 10 | 0(30°C) | 0(50%) | 0,0649 \pm 0,0001 |

Tabela 4.12 – Níveis do planejamento composto central com a resposta solubilidade da ureia em etanol + isopropanol.

| Experimento | Temperatura(x_1) | Concentração(x_2) | $y_{\text{et+isop}}$ (Fração molar) $\pm \delta$ |
|-------------|----------------------|-----------------------|--|
| 1 | -1(10°C) | -1(15%) | 0,0344 \pm 0 |
| 2 | -1(10°C) | 1(85%) | 0,0356 \pm 0,0001 |
| 3 | 1(50°C) | -1(15%) | 0,0667 \pm 0,0006 |
| 4 | 1(50°C) | 1(85%) | 0,0792 \pm 0,0019 |
| 5 | -1,414(1,7°C) | 0(50%) | 0,0257 \pm 0 |
| 6 | 1,414(58,3°C) | 0(50%) | 0,0984 \pm 0,0020 |
| 7 | 0(30°C) | -1,414(0%) | 0,0375 \pm 0,0013 |
| 8 | 0(30°C) | 1,414(100%) | 0,0559 \pm 0,0002 |
| 9 | 0(30°C) | 0(50%) | 0,0452 \pm 0,0002 |
| 10 | 0(30°C) | 0(50%) | 0,0455 \pm 0,0001 |

Analisando os resultados obtidos nos planejamentos nota-se que como esperado a temperatura tem um efeito positivo na resposta solubilidade. Em contrapartida, a solubilidade cai com o aumento da porcentagem de solvente fracamente polar na solução.

O tratamento dos dados foi realizado utilizando-se uma regressão múltipla para a estimação dos parâmetros relacionados às variáveis isoladas, às interações e aos termos quadráticos. A determinação dos parâmetros estatísticos da regressão foi realizada através de um teste de hipótese utilizando probabilidade máxima de erro no teste *t* de *Student* com nível de significância de 5%.

O resultado de F calculado (F_c) foi superior ao tabelado (F_T), considerando um nível de significância de 5% para a resposta solubilidade da ureia avaliada para todos os casos. Isto pode ser interpretado através de um teste de hipótese. A hipótese de nulidade (H_0) diz que o modelo não é significativo, já a hipótese alternativa (H_1) afirma que o modelo é significativo. Os resultados do teste F mostram que é possível rejeitar H_0 ao nível de significância de 5%, ou seja, tem-se uma confiança de 95% que o modelo é significativo.

As equação empíricas obtidas por regressão múltipla para representar a variação da solubilidade da ureia em função da temperatura e da concentração estão representadas nas Equações 4.1 a 4.6, respectivamente, em que x_1 é a temperatura e x_2 a concentração da mistura,

\hat{y}_{met+ag} é a resposta estimada para a solubilidade da ureia em metanol + água; \hat{y}_{et+ag} é a resposta estimada para a solubilidade da ureia em etanol + água; $\hat{y}_{isop+ag}$ é a resposta estimada para a solubilidade da ureia em isopropanol + água; \hat{y}_{met+et} é a resposta estimada para a solubilidade da ureia em metanol + etanol; $\hat{y}_{met+isop}$ é a resposta estimada para a solubilidade da ureia em metanol + isopropanol e $\hat{y}_{et+isop}$ é a resposta estimada para a solubilidade da ureia em etanol + isopropanol;

$$\hat{y}_{met+ag} = 0,26 + 0,09x_1 + 0,01x_1^2 - 0,05x_2 - 0,02x_2^2 \quad (4.1)$$

$$\hat{y}_{et+ag} = 0,29 + 0,09x_1 - 0,08x_2 - 0,05x_2^2 \quad (4.2)$$

$$\hat{y}_{isop+ag} = 0,29 + 0,09x_1 - 0,09x_2 - 0,06x_2^2 \quad (4.3)$$

$$\hat{y}_{met+et} = 0,09 + 0,05x_1 + 0,01x_1^2 + 0,03x_2 + 0,02x_1x_2 \quad (4.4)$$

$$\hat{y}_{met+isop} = 0,08 + 0,04x_1 + 0,04x_2 + 0,02x_1x_2 \quad (4.5)$$

$$\hat{y}_{et+isop} = 0,05 + 0,02x_1 + 0,01x_1^2 + 0,01x_2 \quad (4.6)$$

Foram encontrados para as Equações 4.1 a 4.6 que representam a solubilidade da ureia, valores para o quadrado do coeficiente de correlação de regressão (r^2), 0,994; 0,982; 0,977; 0,993; 0,960 e 0,969, respectivamente. Esses valores mostram que 99,4%; 98,2%, 97,7%, 99,3%, 96,0% e 96,9% da variabilidade dos dados de solubilidade da ureia nos respectivos solventes foram explicados pelas Equações 4.1 a 4.6 respectivamente. Os resíduos foram aleatórios e bem distribuídos. As tabelas com os parâmetros significativos e os gráficos de resíduos são apresentados no APÊNDICE D.

Analisando as Equações 4.1, 4.2 e 4.3, nota-se que, para as condições de baixa concentração de álcool (x_2) a solubilidade da ureia é maior. Estes resultados também podem ser observados nas Figura 4.7, 4.8 e 4.9 (que apresenta o efeito das variáveis codificadas), a concentração de álcool (x_2) afeta negativamente a solubilidade, pois no caso desses experimentos, a fração molar dos álcoois aumenta na mistura de solventes, ou seja a

concentração do solvente menos polar aumenta na mistura o que diminui a solubilidade da ureia.

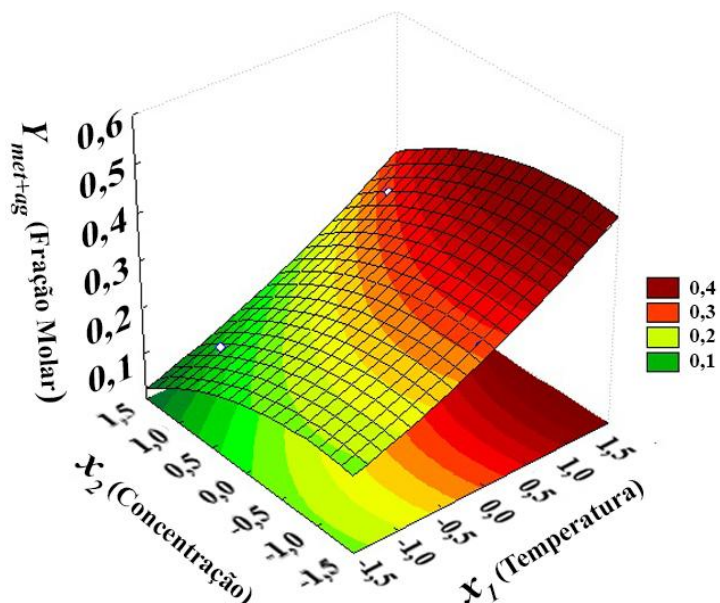


Figura 4.7 – Superfície de resposta da solubilidade da ureia em metanol + água em função das variáveis codificadas temperatura e concentração de metanol.

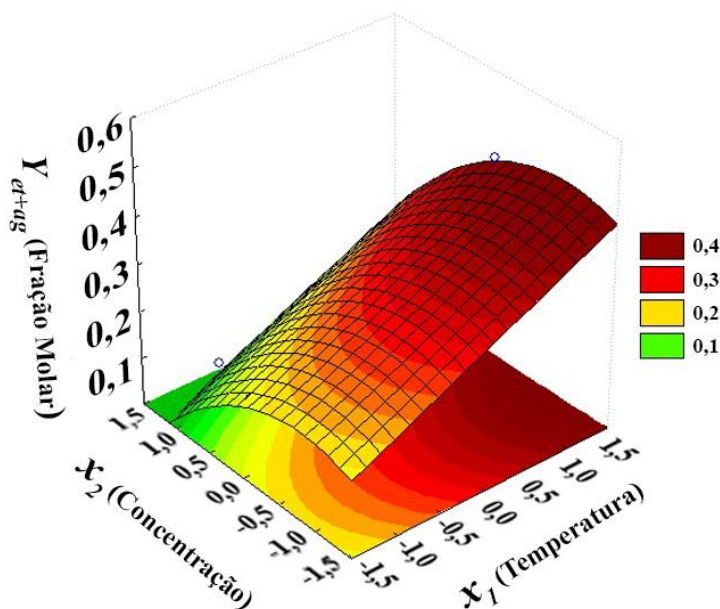


Figura 4.8 – Superfície de resposta da solubilidade da ureia em etanol + água em função das variáveis codificadas temperatura e concentração de etanol.

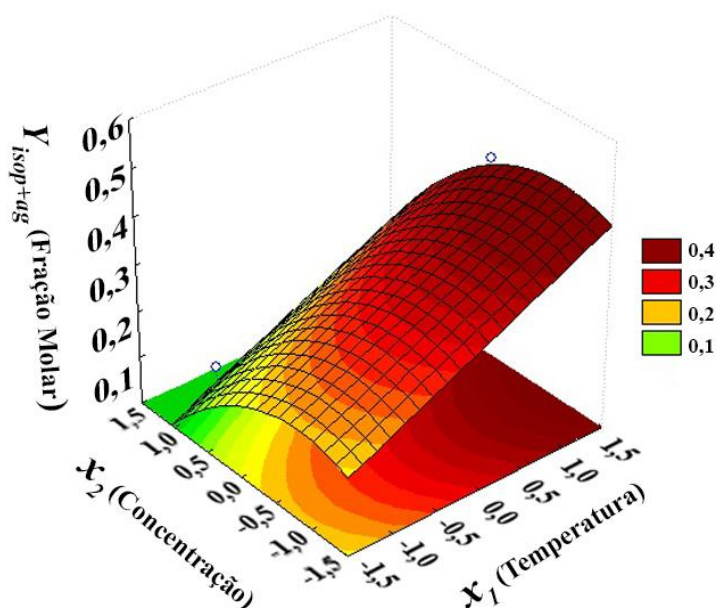


Figura 4.9 – Superfície de resposta da solubilidade da ureia em isopropanol + água em função das variáveis codificadas temperatura e concentração de isopropanol.

As Equações 4.4 e 4.5 mostram que para as condições de alta concentração de metanol (x_2) a solubilidade da ureia é maior, pois o que aumenta na mistura de solventes é a concentração do solvente mais polar, o metanol. A Equação 4.6, mostra que, a temperatura (x_1) e a concentração de etanol (x_2) tem efeito significativo na solubilidade da ureia, pois o etanol é mais polar que o isopropanol. Estes resultados também podem ser observados nas Figura 4.10, 4.11 e 4.12 (que apresenta o efeito das variáveis codificadas), respectivamente.

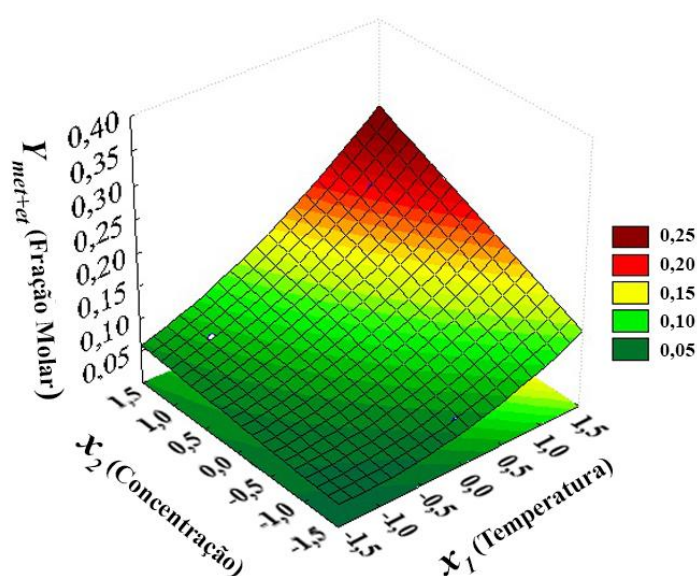


Figura 4.10 – Superfície de resposta da solubilidade da ureia em metanol + etanol em função das variáveis codificadas temperatura e concentração de metanol.

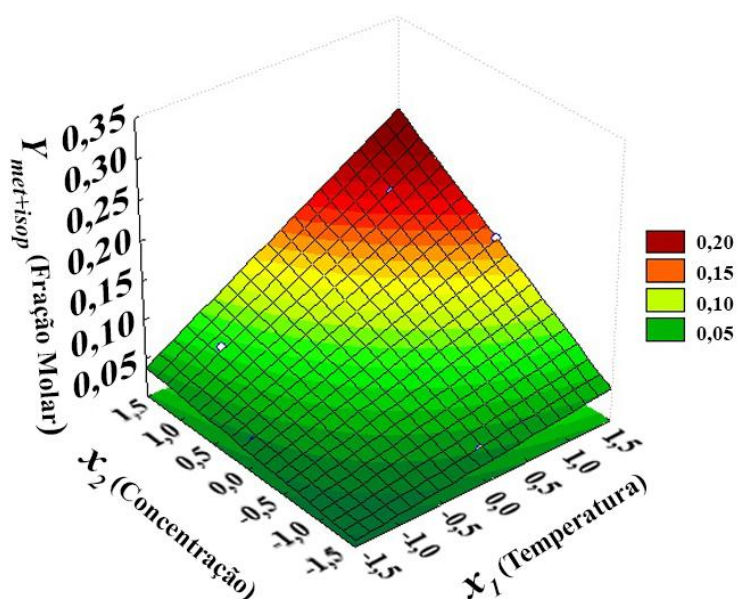


Figura 4.11 – Superfície de resposta da solubilidade da ureia em metanol + isopropanol em função das variáveis codificadas temperatura e concentração de metanol

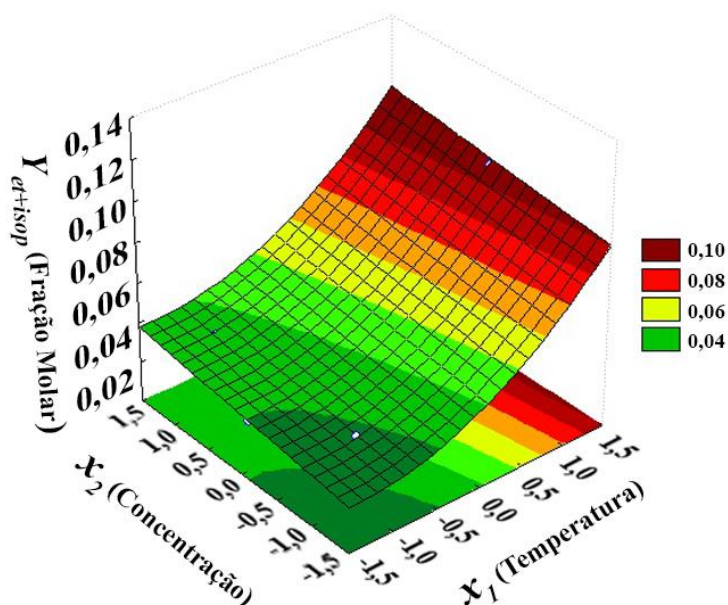


Figura 4.12 – Superfície de resposta da solubilidade da ureia em etanol + isopropanol em função das variáveis codificadas temperatura e concentração de etanol

4.7. Temperatura e Constante dielétrica

Ao se estudar os planejamentos feitos nesta dissertação, percebeu-se que na mistura que continha um solvente fortemente polar, a solubilidade da ureia era maior. Então, a fim de quantificar o efeito da constante dielétrica, foi realizada uma regressão múltipla com todos os

dados de todos os PCC's. Foi montada uma tabela com as variáveis temperatura (x_1) e constante dielétrica (x_3). A constante dielétrica representa a polaridade de cada solvente.

Os valores das constantes dielétricas foram obtidas do trabalho de Storm *et al.* (1970). Este artigo estuda os efeitos das propriedades da água, metanol, etanol e isopropanol na nucleação da ureia. Uma das propriedades investigadas é a constante dielétrica. A Tabela 4.13 mostra os solventes utilizados e as constantes dielétricas para cada um.

Tabela 4.13 – Constante dielétrica dos solventes.

| Solvente | Constante dielétrica |
|--------------------------------|----------------------|
| Etanol | 24,30 |
| Metanol | 32,63 |
| Isopropanol | 18,30 |
| Água | 78,54 |
| 50% etanol + 50% metanol | 29,22 |
| 50% etanol + 50% isopropanol | 21,70 |
| 50% metanol + 50% isopropanol | 27,67 |
| 50% água + 50% metanol | 48,00 |
| 33,3% água + 66,7% isopropanol | 24,60 |
| 66,7% água + 33,3% isopropanol | 48,70 |
| 33,3% água + 66,7% etanol | 31,60 |
| 66,7% água + 33,3% etanol | 45,50 |

Fonte – Storm *et al.* (1970)

Como no trabalho de Storm *et al.* (1970) não havia o valor da constante dielétrica para todas as concentrações estudadas nesta dissertação, foi necessário realizar uma regressão múltipla para cada sistema para obter os valores das constantes dielétricas que faltavam. As Equações 4.7 a 4.12 mostram as regressões obtidas para metanol + água, metanol + isopropanol, metanol + etanol, etanol + isopropanol, etanol + água e isopropanol + água, respectivamente, onde x_3 é a constante dielétrica e x_2 a concentração da mistura:

$$x_{3(met+ag)} = 76,01 - 0,46x_2 \quad (4.7)$$

$$x_{3(met+isop)} = 19,06 + 0,14x_2 \quad (4.8)$$

$$x_{3(met+et)} = 24,55 + 0,08x_2 \quad (4.9)$$

$$x_{3(et+isop)} = 18,43 + 0,06x_2 \quad (4.10)$$

$$x_{3(et+ag)} = 71,47 - 0,53x_2 \quad (4.11)$$

$$x_{3(isop+ag)} = 73,25 - 0,61x_2 \quad (4.12)$$

Foram obtidos os seguintes r^2 para cada regressão respectivamente: 0,929; 0,939; 0,978; 0,988; 0,900 e 0,935. Com essas equações foi possível calcular a constante dielétrica para cada mistura.

A Equação 4.13 mostra a variável codificada (x_3) em termos da variável original (CD), sendo que CD representa o valor da constante dielétrica. A Tabela 4.14 apresenta as variáveis temperatura (x_1) e constante dielétrica (x_3) juntamente com a resposta solubilidade da ureia (y) para todos os sistemas estudados.

$$x_3 = \frac{CD - 31}{20} \quad (4.13)$$

Com os dados da Tabela 4.14 realizou-se uma regressão múltipla para se obter uma equação capaz de correlacionar a solubilidade da ureia com temperatura e constante dielétrica. Foi efetuada uma regressão com nível de significância de 5%. Analisando o resultado da regressão percebeu-se que alguns valores de resíduos estavam destoando dos demais, para corrigir isso, os experimentos referentes a esses resíduos foram retirados da regressão múltipla (regressão *outlier*). Fazendo isso o termo quadrático da variável temperatura (x_1) se tornou não significativo. A Tabela 4.15 mostra os resultados obtidos nesta regressão.

Tabela 4.14 – Temperatura e constante dielétrica.

| Solvente | x_1 | x_3 |
|-------------------------------|-------|-------|
| Metanol + Água | -1 | 1,91 |
| | -1 | 0,3 |
| | 1 | 1,91 |
| | 1 | 0,3 |
| | -1,41 | 0,85 |
| | 1,41 | 0,85 |
| | 0 | 2,38 |
| | 0 | 0,08 |
| | 0 | 0,85 |
| | 0 | 0,85 |
| | 0 | 0,85 |
| | 0 | 0,85 |
| | 0 | 0,85 |
| | 0 | 0,85 |
| | 0 | 0,85 |
| Etanol + Água | -1 | 1,63 |
| | -1 | -0,23 |
| | 1 | 1,63 |
| | 1 | -0,23 |
| | -1,41 | 0,7 |
| | 1,41 | 0,7 |
| | 0 | 2,38 |
| | 0 | -0,34 |
| | 0 | 0,7 |
| Isopropanol + Água | -1 | 1,65 |
| | -1 | -0,5 |
| | 1 | 1,65 |
| | 1 | -0,5 |
| | -1,41 | 0,58 |
| | 1,41 | 0,58 |
| | 0 | 2,38 |
| | 0 | -0,64 |
| | 0 | 0,58 |
| | 0 | 0,58 |

Continua Tabela 4.14

Continuação da Tabela 4.14

| | | |
|----------------------------------|-------|-------|
| Metanol + Etanol | -1 | -0,26 |
| | -1 | 0,03 |
| | 1 | -0,26 |
| | 1 | 0,03 |
| | -1,41 | -0,09 |
| | 1,41 | -0,09 |
| | 0 | -0,34 |
| | 0 | 0,08 |
| | 0 | -0,09 |
| | 0 | -0,09 |
| Metanol + Isopropanol | -1 | -0,49 |
| | -1 | 0,01 |
| | 1 | -0,49 |
| | 1 | 0,01 |
| | -1,41 | -0,17 |
| | 1,41 | -0,17 |
| | 0 | -0,64 |
| | 0 | 0,08 |
| | 0 | -0,17 |
| Etanol + Isopropanol | 0 | -0,17 |
| | -1 | -0,58 |
| | -1 | -0,37 |
| | 1 | -0,58 |
| | 1 | -0,37 |
| | -1,41 | -0,47 |
| | 1,41 | -0,47 |
| | 0 | -0,64 |
| | 0 | -0,34 |
| | 0 | -0,47 |
| | 0 | -0,47 |

A equação empírica obtida por regressão múltipla para representar a variação da solubilidade da ureia em função da temperatura e da constante dielétrica está representada na Equação 4.14, em que \hat{y} é a resposta estimada para a solubilidade da ureia.

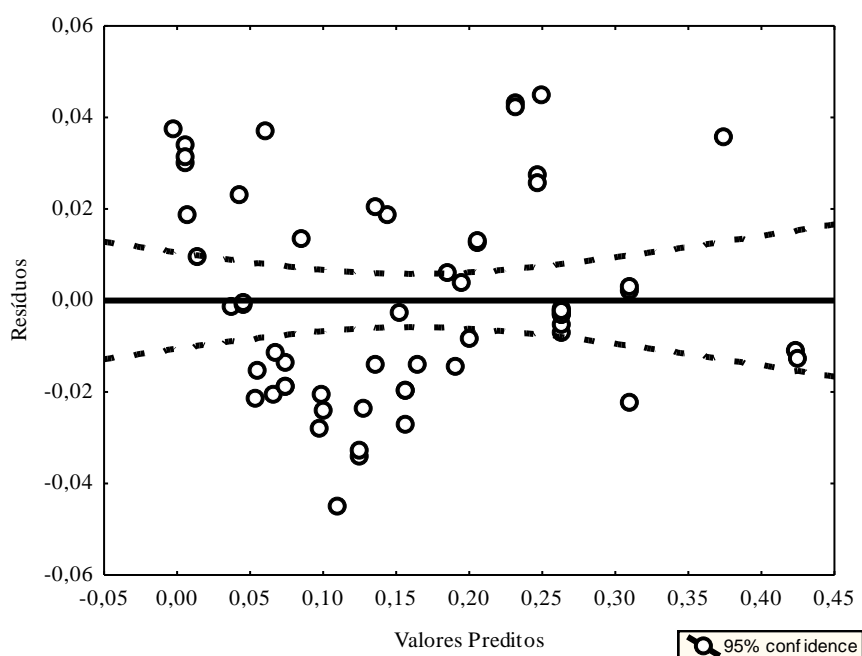
$$\hat{y} = 0,14 + 0,05x_1 + 0,18x_3 - 0,05x_3^2 + 0,04x_1x_3 \quad (4.14)$$

Tabela 4.15 – Sumário da regressão múltipla para a variável solubilidade da ureia.

| Variáveis Dependentes | Coeficiente | Desvio Padrão do Coeficiente | <i>p</i> |
|---------------------------------------|---------------|------------------------------|--------------|
| Valor Médio | 0,143 | 0,003 | 0,000 |
| Temperatura (L) | 0,046 | 0,004 | 0,000 |
| Constante dielétrica (L) | 0,183 | 0,007 | 0,000 |
| Constante dielétrica (Q) | -0,047 | 0,004 | 0,000 |
| Temperatura x Const. Dilétrica | 0,039 | 0,005 | 0,000 |

Para a Equação 4.14 que representa a solubilidade da ureia, foi encontrado um valor de 0,960 para o quadrado do coeficiente de correlação de regressão (r^2). Esse valor mostra que 96,0% da variabilidade dos dados de solubilidade da ureia foram explicados pela Equação 4.14. Os resíduos foram aleatórios e bem distribuídos, conforme mostra a Figura 4.13.

A superfície de resposta representada na Figura 4.14 confirma o que diz a Equação 4.14. A temperatura (x_1) e a constante dielétrica (x_3) têm efeito positivo sobre a solubilidade da ureia.

**Figura 4.13** – Valores preditos versus resíduos para a regressão múltipla.

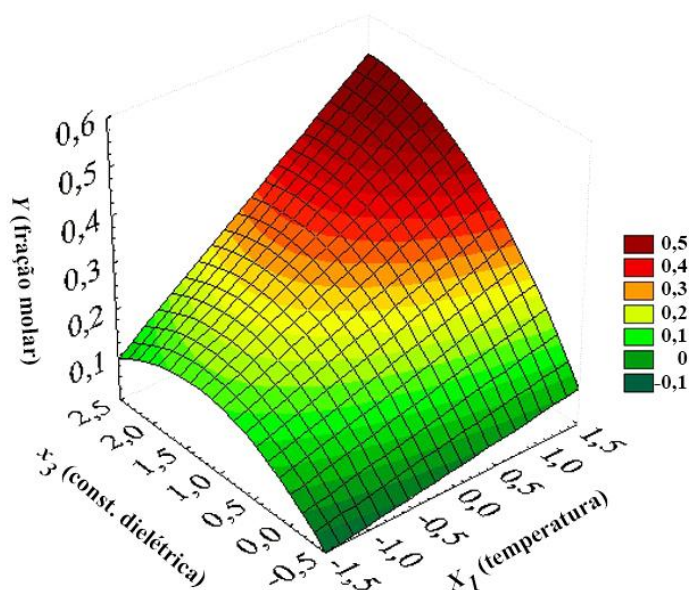


Figura 4.14 – Superfície de resposta da solubilidade da ureia em função da temperatura (x_1) e constante dielétrica (x_3).

Com esta equação, é possível prever a solubilidade da ureia em outras temperaturas e também prever a solubilidade da ureia em outros solventes, basta ter o valor da constante dielétrica.

4.8. Equações empíricas de predição de solubilidade

Usou-se neste trabalho equações empíricas encontradas na literatura (LEE; LAHTI, 1972; HEIDMAN *et al.*, 1985; YAWS *et al.*, 1993; MALAGONI, 2006; PIRES, 2011) para correlacionar dados de solubilidade em função da temperatura. Os modelos que foram utilizados por Lee; Lahti (1972), Heidman *et al.* (1985) e Yaws *et al.* (1993) e que foram adequados para o ajuste dos dados experimentais da solubilidade da ureia em solventes puros deste trabalho, são respectivamente:

$$\ln y = A + BT \quad (4.15)$$

$$\ln y = A + \frac{B}{T} + C \ln T \quad (4.16)$$

$$\log y = A' + \frac{B'}{T} + \frac{C'}{T^2} \quad (4.17)$$

sendo que:

y = solubilidade da ureia em fração molar,

T = temperatura, em Kelvin, da mistura sólido-líquido dentro da célula de equilíbrio;

A, B, C, A', B' e C' = parâmetros das equações.

Neste trabalho foram obtidos 12 pontos experimentais para cada sistema estudado, isso garante a utilização das Equações 4.15 a 4.17, pois foi possível calcular os parâmetros de cada Equação. Para obtenção dos parâmetros foi utilizada uma técnica de regressão. A Tabela 4.16 contém os valores destes parâmetros ajustado para cada sistema estudado.

Tabela 4.16 – Parâmetros dos modelos empregados

| Sistemas | Parâmetros da Eq. (4.14) | | Parâmetros da Eq. (4.15) | | | Parâmetros da Eq. (4.16) | | |
|------------------------|--------------------------|------|--------------------------|----------|--------|--------------------------|----------|----------|
| | A | B | A | B | C | A' | B' | C' |
| Ureia + Água | -5,72 | 0,02 | 68,23 | -4365,84 | -9,64 | -1,00 | 673,00 | -196660 |
| Ureia + Etanol | -9,71 | 0,02 | -57,69 | 711,68 | 9,16 | 3,70 | -2164,70 | 191970,5 |
| Ureia + Isopropanol | -9,70 | 0,02 | 87,25 | -5908,57 | -12,41 | -1,00 | 676,00 | -243000 |
| Ureia + Metanol | -8,82 | 0,02 | -153,66 | 5143,74 | 23,57 | 7,20 | -4044,60 | 480511,1 |

Substituindo nas Equações 4.15 a 4.17 as temperaturas de cada experimento e os parâmetros apresentados na Tabela 4.16, obtêm-se a solubilidade da ureia para cada sistema estudado. A Tabela 4.17 traz os ajustes feitos no *Statistica*® 7.0 usando as Equações 4.15, 4.16 e 4.17 e os dados experimentais deste trabalho, juntamente com os desvios relativos. Os desvios foram calculados de acordo com as Equações 4.18, 4.19 e 4.20:

$$DR_1 = \frac{|y_{\text{exp}} - y_{Eq4.15}|}{y_{\text{exp}}} 100 \quad (4.18)$$

$$DR_2 = \frac{|y_{\text{exp}} - y_{Eq4.16}|}{y_{\text{exp}}} 100 \quad (4.19)$$

$$DR_3 = \frac{|y_{\text{exp}} - y_{\text{Eq4.17}}|}{y_{\text{exp}}} 100 \quad (4.20)$$

sendo que:

DR_1 = desvio relativo (%) entre a solubilidade obtida nos experimentos deste trabalho e a solubilidade obtida utilizando a Eq. 4.15;

DR_2 = desvio relativo (%) entre a solubilidade obtida nos experimentos deste trabalho e a solubilidade obtida utilizando a Eq. 4.16;

DR_3 = desvio relativo (%) entre a solubilidade obtida nos experimentos deste trabalho e a solubilidade obtida utilizando a Eq. 4.17;

y_{exp} = solubilidade obtida experimentalmente;

$y_{\text{Eq4.15}}$ = solubilidade obtida utilizando a Eq. 4.15;

$y_{\text{Eq4.16}}$ = solubilidade obtida utilizando a Eq. 4.16;

$y_{\text{Eq4.17}}$ = solubilidade obtida utilizando a Eq. 4.17.

Tabela 4.17 – Resultados dos ajustes

| Sistemas | Este Trabalho | | Ajuste Eq. 4.14 | | Ajuste Eq. 4.15 | | Ajuste Eq. 4.16 | |
|-----------------|---------------|------------------|---------------------|--------|---------------------|--------|---------------------|--------|
| | T (K) | y_{exp} | $y_{\text{Eq4.15}}$ | DR_1 | $y_{\text{Eq4.16}}$ | DR_2 | $y_{\text{Eq4.17}}$ | DR_3 |
| Ureia + Água | 278,2 | 0,1819 | 0,1945 | -6,93 | 0,1809 | 0,58 | 0,1806 | 0,7 |
| | 283,4 | 0,2013 | 0,2099 | -4,28 | 0,2018 | -0,24 | 0,2018 | -0,23 |
| | 288,2 | 0,2212 | 0,2252 | -1,83 | 0,2218 | -0,28 | 0,2219 | -0,32 |
| | 293,2 | 0,2411 | 0,2424 | -0,53 | 0,2433 | -0,92 | 0,2435 | -0,98 |
| | 298,3 | 0,2664 | 0,2612 | 1,94 | 0,2658 | 0,22 | 0,2659 | 0,17 |
| | 303,3 | 0,2891 | 0,2811 | 2,76 | 0,2883 | 0,29 | 0,2883 | 0,27 |
| | 308,2 | 0,3117 | 0,3021 | 3,09 | 0,3105 | 0,38 | 0,3105 | 0,38 |
| | 313,1 | 0,3342 | 0,3246 | 2,88 | 0,3329 | 0,39 | 0,3328 | 0,41 |
| | 318,1 | 0,3591 | 0,3493 | 2,73 | 0,3558 | 0,92 | 0,3557 | 0,96 |
| | 323,3 | 0,3724 | 0,377 | -1,23 | 0,3795 | -1,9 | 0,3793 | -1,87 |
| | 328,2 | 0,4018 | 0,4051 | -0,82 | 0,4016 | 0,05 | 0,4016 | 0,06 |
| | 333,3 | 0,4262 | 0,4366 | -2,43 | 0,4243 | 0,45 | 0,4245 | 0,41 |

Continua Tabela 4.17

Continuação da Tabela 4.17

| | | | | | | | | |
|------------------------|-------|--------|--------|---------|--------|-------|--------|-------|
| Ureia + Etanol | 278,2 | 0,0278 | 0,0284 | -2,26 | 0,0279 | -0,22 | 0,0279 | -0,46 |
| | 283,5 | 0,0335 | 0,032 | 4,6 | 0,0316 | 5,75 | 0,0316 | 5,69 |
| | 288,4 | 0,0344 | 0,0356 | -3,5283 | 0,0354 | -2,89 | 0,0354 | -2,88 |
| | 293,4 | 0,0387 | 0,0398 | -2,78 | 0,0397 | -2,65 | 0,0397 | -2,58 |
| | 298,5 | 0,0439 | 0,0445 | -1,41 | 0,0446 | -1,66 | 0,0446 | -1,59 |
| | 303,5 | 0,0505 | 0,0497 | 1,55 | 0,05 | 1,07 | 0,0499 | 1,13 |
| | 308,4 | 0,0564 | 0,0554 | 1,77 | 0,0557 | 1,18 | 0,0557 | 1,21 |
| | 313,4 | 0,0611 | 0,0619 | -1,27 | 0,0622 | -1,88 | 0,0622 | -1,87 |
| | 318,2 | 0,0683 | 0,0688 | -0,73 | 0,0691 | -1,22 | 0,0691 | -1,24 |
| | 323,4 | 0,0799 | 0,0772 | 3,41 | 0,0774 | 3,17 | 0,0774 | 3,15 |
| | 328,3 | 0,086 | 0,086 | 0 | 0,0859 | 0,09 | 0,0859 | 0,07 |
| | 333,3 | 0,0946 | 0,096 | -1,53 | 0,0955 | -0,98 | 0,0955 | -0,97 |
| Ureia + Isopropanol | 278,3 | 0,0217 | 0,0237 | -9,29 | 0,0211 | 2,9 | 0,0211 | 2,82 |
| | 283,3 | 0,0259 | 0,0264 | -1,92 | 0,0246 | 5,14 | 0,0246 | 5,01 |
| | 288,2 | 0,0288 | 0,0293 | -1,79 | 0,0283 | 1,7 | 0,0283 | 1,58 |
| | 293,3 | 0,0308 | 0,0327 | -6,17 | 0,0325 | -5,6 | 0,0326 | -5,69 |
| | 298,4 | 0,0373 | 0,0365 | 2,21 | 0,037 | 0,67 | 0,0371 | 0,64 |
| | 303,5 | 0,0393 | 0,0407 | -3,52 | 0,0419 | -6,54 | 0,0419 | -6,52 |
| | 308,3 | 0,0451 | 0,0451 | 0,02 | 0,0467 | -3,46 | 0,0466 | -3,39 |
| | 313,4 | 0,053 | 0,0503 | 5,11 | 0,052 | 1,9 | 0,0519 | 1,99 |
| | 318,3 | 0,0593 | 0,0559 | 5,80 | 0,0573 | 3,33 | 0,0573 | 3,43 |
| | 323,3 | 0,0658 | 0,0622 | 5,51 | 0,0629 | 4,33 | 0,0629 | 4,4 |
| | 328,3 | 0,0671 | 0,0692 | -3,13 | 0,0687 | -2,42 | 0,0687 | -2,43 |
| | 333,1 | 0,0735 | 0,0767 | -4,34 | 0,0744 | -1,21 | 0,0745 | -1,32 |
| Ureia + Metanol | 278,2 | 0,0771 | 0,0758 | 1,7 | 0,0794 | -2,94 | 0,0796 | -3,22 |
| | 283,2 | 0,09 | 0,0848 | 5,79 | 0,0871 | 3,19 | 0,0871 | 3,18 |
| | 288,1 | 0,094 | 0,0946 | -0,68 | 0,0958 | -1,96 | 0,0957 | -1,84 |
| | 293,1 | 0,1071 | 0,1059 | 1,14 | 0,106 | 1 | 0,1059 | 1,16 |
| | 298,2 | 0,1184 | 0,1187 | -0,27 | 0,1179 | 0,4 | 0,1178 | 0,54 |
| | 303,2 | 0,133 | 0,1328 | 0,14 | 0,1313 | 1,28 | 0,1312 | 1,35 |
| | 308,2 | 0,1468 | 0,1486 | -1,22 | 0,1466 | 0,14 | 0,1466 | 0,14 |
| | 313,1 | 0,1587 | 0,1659 | -4,51 | 0,1637 | -3,17 | 0,1638 | -3,24 |
| | 317,3 | 0,1839 | 0,1823 | 0,9 | 0,1803 | 1,942 | 0,1805 | 1,85 |
| | 323,2 | 0,2076 | 0,2081 | -0,22 | 0,2071 | 0,26 | 0,2073 | 0,16 |
| | 328,2 | 0,2304 | 0,2328 | -1,02 | 0,2333 | -1,26 | 0,2334 | -1,3 |
| | 333,2 | 0,265 | 0,2604 | 1,74 | 0,2634 | 0,62 | 0,2631 | 0,71 |

As solubilidades obtidas pelos ajustes são muito próximas das solubilidades obtidas experimentalmente. Isto mostra, que utilizando-se as Equações 4.15 a 4.17, e através dos

parâmetros apresentados na Tabela 4.16, é possível prever a solubilidade da ureia em água, etanol, isopropanol e metanol, na faixa de temperatura que os parâmetros foram ajustados.

A seguir são apresentados os gráficos obtidos empregando-se os dados experimentais e os ajustes para cada sistema estudado. As Figuras 4.15 a 4.18 mostram os ajustes para solubilidade de ureia em água, etanol, isopropanol e metanol, respectivamente.

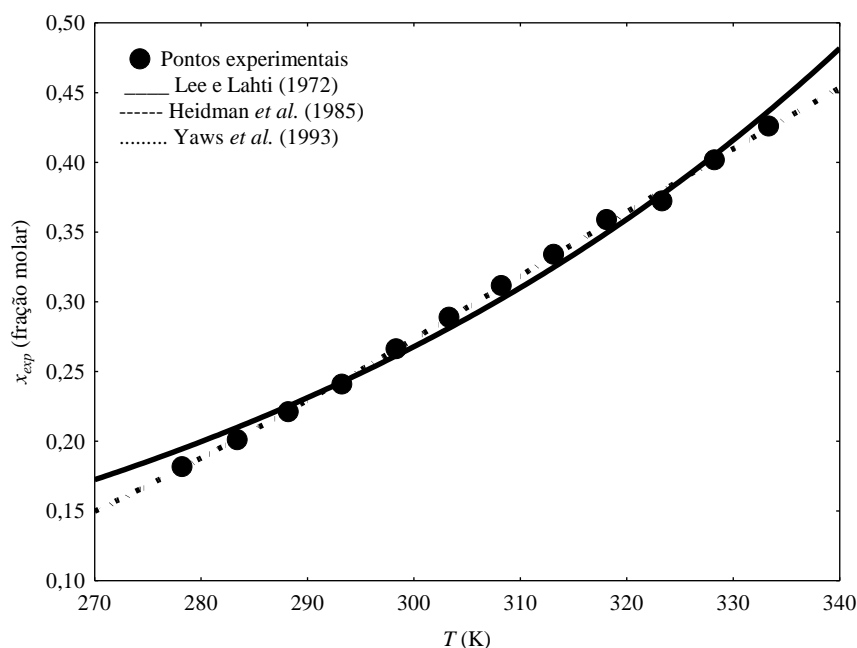


Figura 4.15 – Ajuste dos dados experimentais da solubilidade da ureia em água.

De acordo com a Figura 4.15, nota-se que para o sistema ureia(1) + água (2), houve um bom ajuste aos dados experimentais. Considerando um nível de significância de 5% para este sistema, foi possível verificar que os parâmetros das Equações 4.15 e 4.16 foram todos significativos. O parâmetro A' da Equação 4.17 não foi significativo. Neste caso, pode-se utilizar para ajustar os dados de solubilidade as Equações 4.15 e 4.16.

Analisando a Figura 4.16, percebe-se que houve um bom ajuste dos dados experimentais da solubilidade da ureia em etanol. Considerando um nível de significância de 5% para este sistema, foi possível verificar que todos os parâmetros da Equação 4.16 e o parâmetro C' da Equação 4.17 não foram significativos. Os parâmetros da Equação 4.15 foram todos significativos, isso a torna a melhor opção, neste caso, para ajustar os dados experimentais.

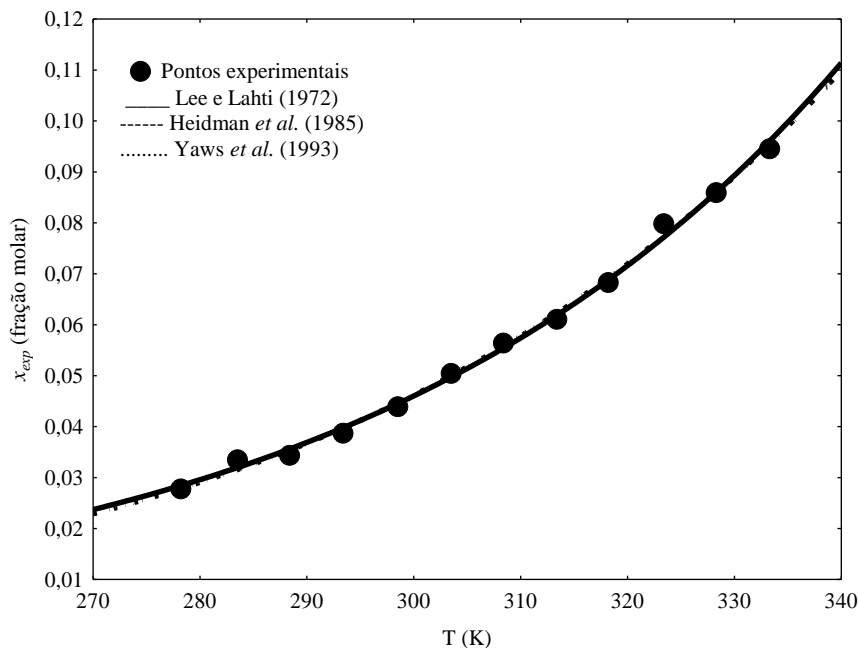


Figura 4.16 – Ajuste dos dados experimentais da solubilidade da ureia em etanol.

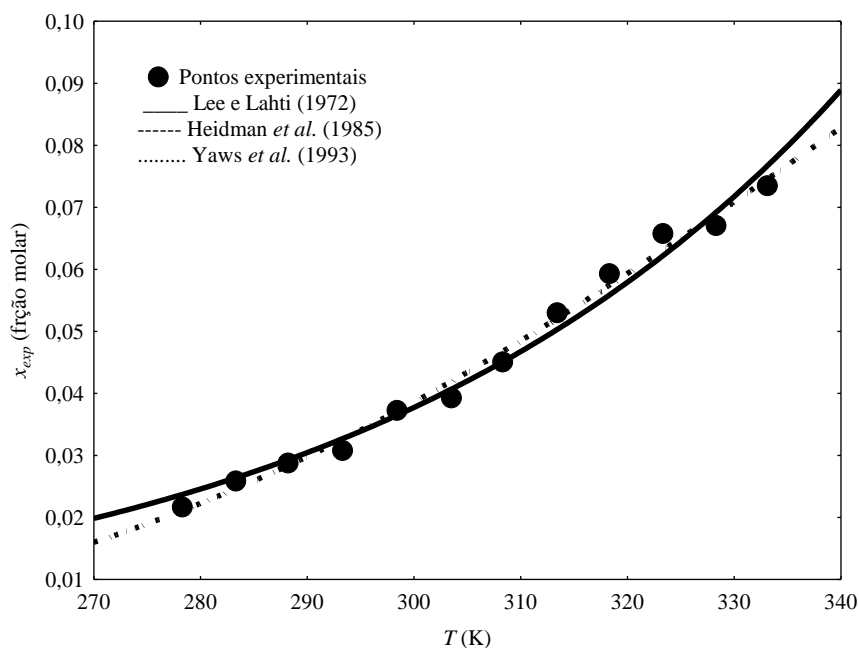


Figura 4.17 – Ajuste dos dados experimentais da solubilidade da ureia em isopropanol.

A Figura 4.17 mostra o ajuste dos dados experimentais da solubilidade da ureia em isopropanol utilizando três modelos. Considerando um nível de significância de 5% para este sistema, foi possível verificar que todos os parâmetros das Equações 4.16 e 4.17 não foram significativos. Já os parâmetros da Equação 4.15 foram significativos. Então, para o sistema ureia(1) + isopropanol (2) a Equação 4.15 foi a que melhor ajustou os dados experimentais.

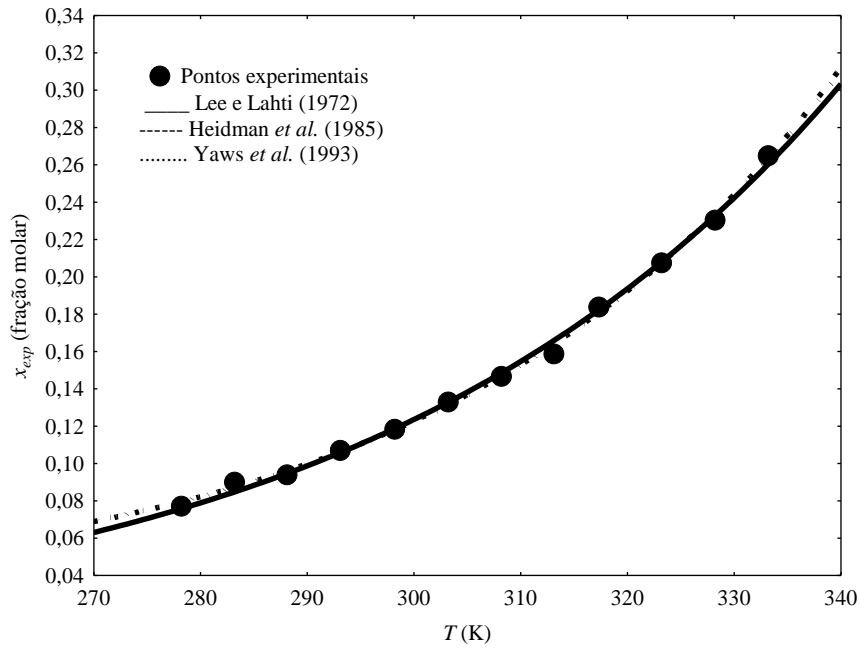


Figura 4.18 – Ajuste dos dados experimentais da solubilidade da ureia em metanol.

Ao avaliar a Figura 4.18, que ilustra o ajuste dos dados experimentais da solubilidade da ureia em metanol, nota-se que houve um bom ajuste aos pontos experimentais. Considerando um nível de significância de 5%, para este sistema, foi possível verificar que os parâmetros das Equações 4.15, 4.16 e 4.17 foram significativos. Neste caso, é possível utilizar os três modelos para ajustar os dados.

4.9. Modelo termodinâmico para predição de dados de equilíbrio sólido-líquido

Os modelos termodinâmicos de Margules, Van Laar, Wilson e NRTL foram testados para encontrar o coeficiente de atividade de quatro sistemas binários. Os cálculos foram realizados no *software* Excel através da ferramenta *Solver*.

Os modelos de Margules e Van Laar foram apresentados no Capítulo III nas Equações 3.7 e 3.8, respectivamente:

$$\ln \gamma_1 = x_2^2 [A_{12} + 2(A_{21} - A_{12})x_1] \quad (3.7)$$

$$\ln \gamma_1 = \Lambda'_{12} \left(\frac{1 + \Lambda'_{12} x_1}{\Lambda'_{21} x_2} \right)^{-2} \quad (3.8)$$

O modelo de Wilson para misturas binárias está representado na Equação 4.21 e a Equação 4.22 apresenta os parâmetros do modelo. A Tabela 4.18 mostra os volumes molares de todas as espécies estudadas; tal dado é necessário para o cálculo dos parâmetros do modelo de Wilson.

$$\ln \gamma_1 = -\ln(x_1 + \Lambda_{12}x_2) + x_2 \left(\frac{\Lambda_{12}}{x_1 + x_2\Lambda_{12}} - \frac{\Lambda_{21}}{x_2 + x_1\Lambda_{21}} \right) \quad (4.21)$$

$$\Lambda_{ij} = \frac{V_j}{V_i} \exp\left(\frac{c_{ij}}{RT}\right) \quad (4.22)$$

4.18 – Volume molar dos compostos estudados.

| Compostos | Volume molar (cm ³ /mol) | Temperatura (K) | Referências |
|-------------|-------------------------------------|-----------------|---------------------------|
| Ureia | 45,455 | 298,3 | Kabo <i>et al.</i> (1990) |
| Água | 18,069 | 298,2 | Harr <i>et al.</i> (1984) |
| Etanol | 58,62 | 298,2 | Harr <i>et al.</i> (1984) |
| Isopropanol | 75,17 | 298,2 | Harr <i>et al.</i> (1984) |
| Metanol | 40,58 | 298,2 | Harr <i>et al.</i> (1984) |

O quarto modelo termodinâmico estudado foi o modelo NRTL. Com os dados de solubilidade obtidos experimentalmente determinou-se os parâmetros binários de interação para as soluções de ureia. O modelo NRTL para misturas binárias está representado nas Equações 4.23, 4.24 e 4.25. Para todos os ajustes $\alpha_{12} = \alpha_{21}$ foi considerado constante e igual 0,3.

$$\ln \gamma_1 = x_2^2 \left[\tau_{12} \left(\frac{G_{21}}{x_1 + x_2 G_{21}} \right)^2 + \frac{\tau_{12} G_{12}}{(x_2 + x_1 G_{12})^2} \right] \quad (4.23)$$

$$\tau_{ij} = \frac{b_{ij}}{RT} \quad (4.24)$$

$$G_{ij} = \exp(-\alpha \tau_{ij}) \quad (4.25)$$

4.9.1. Sistema ureia (1) + água (2)

Com os dados de solubilidade da ureia em água obtidos experimentalmente determinou-se os parâmetros binários de interação para todos os modelos. A Figura 4.19 mostra o ajuste para a determinação dos parâmetros dos modelos de Margules, Van Laar, Wilson e NRTL. A Figura 4.20 ilustra a comparação entre os dados experimentais e os preditos pelos modelos em função da temperatura para a água.

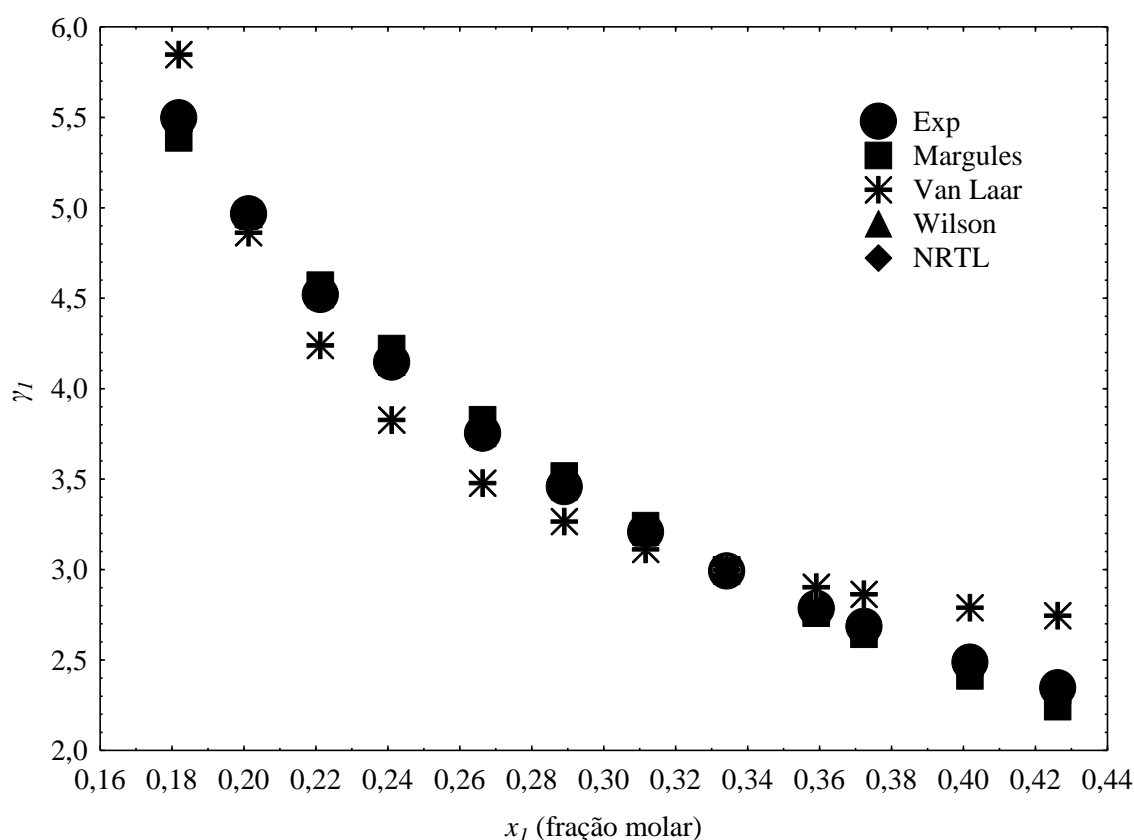


Figura 4.19 – Ajustes para a determinação dos parâmetros dos modelos de Margules, Van Laar, Wilson e NRTL para a água.

A Tabela 4.19 mostra os parâmetros encontrados para todos os modelos e os respectivos coeficiente de correlação para cada um deles. As Tabelas 4.20 até 4.23 apresentam os valores utilizados para determinar os parâmetros e os valores de solubilidade preditos pelos modelos de Margules, Van Laar, Wilson e NRTL respectivamente para a ureia em água.

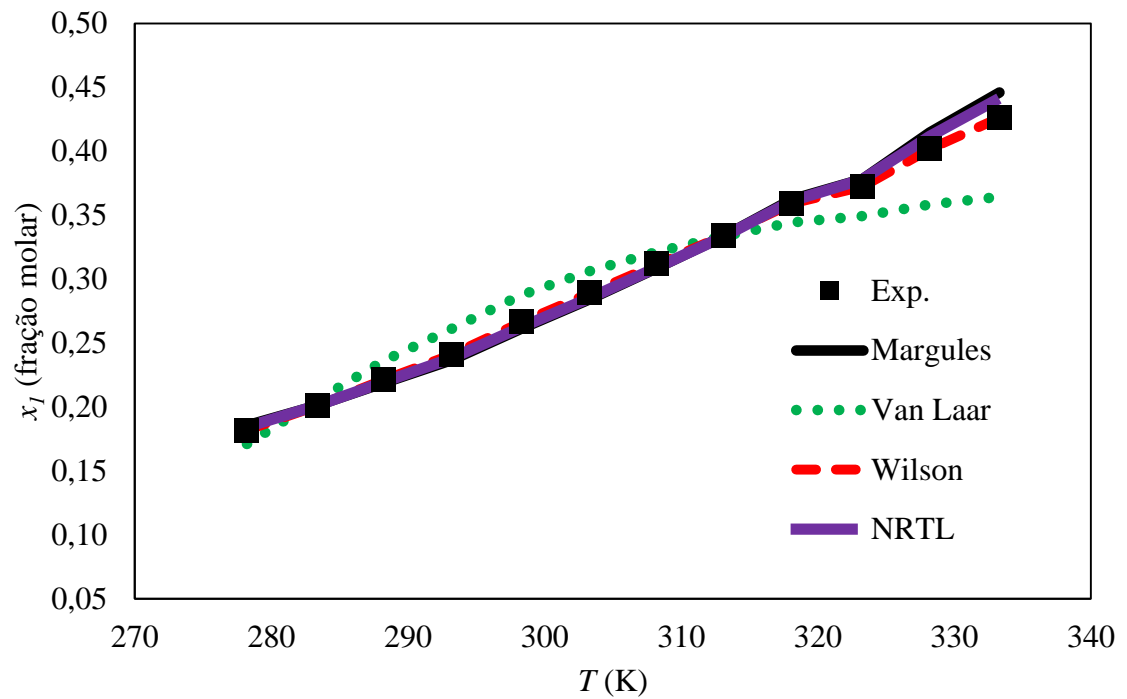


Figura 4.20 – Comparação entre a solubilidade experimental da ureia em água e a predita pelos modelos de Margules, Van Laar, Wilson e NRTL.

Tabela 4.19 – Parâmetros dos modelos.

| Parâmetros | | Modelos | r^2 |
|------------|-----------|----------|-------|
| A_{12} | 2,56 | Margules | 0,998 |
| A_{21} | 2,43 | | |
| A'_{12} | 0,94 | Van Laar | 0,968 |
| A'_{21} | 0,19 | | |
| c_{12} | 32835,02 | Wilson | 0,999 |
| c_{21} | 469428,79 | | |
| b_{12} | 5522,31 | NRTL | 0,998 |
| b_{21} | 3032,52 | | |

Tabela 4.20 – Valores para determinação dos parâmetros binários, valores de solubilidade preditos pelo modelo de Margules, resíduos e média dos desvios para a água.

| T (K) | x_1 (exp) | γ_1 | $(1 - x_1)$ | γ^{Margules} | x^{Margules} | Resíduos | Desvio | Médio(%) |
|---------|-------------|------------|-------------|----------------------------|-----------------------|----------|--------|----------|
| 278,2 | 0,1819 | 5,4975 | 0,8181 | 5,3871 | 0,1856 | -0,0061 | | |
| 283,4 | 0,2013 | 4,9677 | 0,7987 | 4,9623 | 0,2015 | -0,0021 | | |
| 288,2 | 0,2212 | 4,5208 | 0,7788 | 4,5718 | 0,2187 | 0,0012 | | |
| 293,2 | 0,2411 | 4,1477 | 0,7589 | 4,2217 | 0,2369 | 0,0036 | | |
| 298,3 | 0,2664 | 3,7538 | 0,7336 | 3,8277 | 0,2613 | 0,0054 | | |
| 303,3 | 0,2891 | 3,4590 | 0,7109 | 3,5167 | 0,2844 | 0,0058 | | |
| 308,2 | 0,3117 | 3,2082 | 0,6883 | 3,2415 | 0,3085 | 0,0050 | | 1,55 |
| 313,1 | 0,3342 | 2,9922 | 0,6658 | 2,9976 | 0,3336 | 0,0033 | | |
| 318,1 | 0,3591 | 2,7847 | 0,6409 | 2,7582 | 0,3626 | 0,0001 | | |
| 323,3 | 0,3724 | 2,6853 | 0,6276 | 2,6420 | 0,3785 | -0,0020 | | |
| 328,2 | 0,4018 | 2,4888 | 0,5982 | 2,4107 | 0,4148 | -0,0079 | | |
| 333,3 | 0,4262 | 2,3463 | 0,5738 | 2,2423 | 0,4460 | -0,0138 | | |

Tabela 4.21 – Valores para determinação dos parâmetros binários, valores de solubilidade preditos pelo modelo de Van Laar, resíduos e média dos desvios para a água.

| T (K) | x_1 (exp) | γ_1 (exp) | $(1 - x_1)$ | $\gamma^{\text{Van Laar}}$ | $x^{\text{Van Laar}}$ | Resíduos | Desvio | Médio(%) |
|---------|-------------|------------------|-------------|----------------------------|-----------------------|----------|--------|----------|
| 278,2 | 0,1819 | 5,4975 | 0,8181 | 5,84627 | 0,17105 | 0,01085 | | |
| 283,4 | 0,2013 | 4,9677 | 0,7987 | 4,86254 | 0,20565 | -0,0044 | | |
| 288,2 | 0,2212 | 4,5208 | 0,7788 | 4,23795 | 0,23596 | -0,0148 | | |
| 293,2 | 0,2411 | 4,1477 | 0,7589 | 3,82616 | 0,26136 | -0,0203 | | |
| 298,3 | 0,2664 | 3,7538 | 0,7336 | 3,4777 | 0,28755 | -0,0211 | | |
| 303,3 | 0,2891 | 3,459 | 0,7109 | 3,26498 | 0,30628 | -0,0172 | | |
| 308,2 | 0,3117 | 3,2082 | 0,6883 | 3,1117 | 0,32137 | -0,0097 | | 6,32 |
| 313,1 | 0,3342 | 2,9922 | 0,6658 | 2,99786 | 0,33357 | 0,00063 | | |
| 318,1 | 0,3591 | 2,7847 | 0,6409 | 2,90289 | 0,34448 | 0,01462 | | |
| 323,3 | 0,3724 | 2,6853 | 0,6276 | 2,86203 | 0,3494 | 0,023 | | |
| 328,2 | 0,4018 | 2,4888 | 0,5982 | 2,78964 | 0,35847 | 0,04333 | | |
| 333,3 | 0,4262 | 2,3463 | 0,5738 | 2,74372 | 0,36447 | 0,06173 | | |

Tabela 4.22 – Valores para determinação dos parâmetros binários, valores de solubilidade preditos pelo modelo de Wilson, resíduos e média dos desvios para a água.

| T (K) | x_1 (exp) | γ_1 (exp) | $(1 - x_1)$ | γ^{Wilson} | x^{Wilson} | Resíduos | Desvio | Médio(%) |
|---------|-------------|------------------|-------------|--------------------------|---------------------|----------|--------|----------|
| 278,2 | 0,1819 | 5,4975 | 0,8181 | 5,49753 | 0,1819 | -3E-07 | | |
| 283,4 | 0,2013 | 4,9677 | 0,7987 | 4,96771 | 0,2013 | -3E-07 | | |
| 288,2 | 0,2212 | 4,5208 | 0,7788 | 4,5208 | 0,2212 | -3E-07 | | |
| 293,2 | 0,2411 | 4,1477 | 0,7589 | 4,14766 | 0,2411 | -2E-07 | | |
| 298,3 | 0,2664 | 3,7538 | 0,7336 | 3,75376 | 0,2664 | -2E-07 | | |
| 303,3 | 0,2891 | 3,459 | 0,7109 | 3,45901 | 0,2891 | -1E-07 | | |
| 308,2 | 0,3117 | 3,2082 | 0,6883 | 3,20822 | 0,3117 | -7E-08 | | 1E-04 |
| 313,1 | 0,3342 | 2,9922 | 0,6658 | 2,99222 | 0,3342 | 3,4E-08 | | |
| 318,1 | 0,3591 | 2,7847 | 0,6409 | 2,78474 | 0,3591 | 1,7E-07 | | |
| 323,3 | 0,3724 | 2,6853 | 0,6276 | 2,68529 | 0,3724 | 3,4E-07 | | |
| 328,2 | 0,4018 | 2,4888 | 0,5982 | 2,48881 | 0,4018 | 5,6E-07 | | |
| 333,3 | 0,4262 | 2,3463 | 0,5738 | 2,34632 | 0,4262 | 8,3E-07 | | |

Tabela 4.23 – Valores para determinação dos parâmetros binários, valores de solubilidade preditos pelo modelo NRTL, resíduos e média dos desvios para a água.

| T (K) | x_1 (exp) | γ_1 (exp) | $(1 - x_1)$ | γ^{NRTL} | x^{NRTL} | Resíduos | Desvio | Médio(%) |
|---------|-------------|------------------|-------------|------------------------|-------------------|----------|--------|----------|
| 278,2 | 0,1819 | 5,4975 | 0,8181 | 5,4241 | 0,18436 | -0,0025 | | |
| 283,4 | 0,2013 | 4,9677 | 0,7987 | 4,96313 | 0,20149 | -0,0002 | | |
| 288,2 | 0,2212 | 4,5208 | 0,7788 | 4,55695 | 0,21945 | 0,00175 | | |
| 293,2 | 0,2411 | 4,1477 | 0,7589 | 4,19645 | 0,2383 | 0,0028 | | |
| 298,3 | 0,2664 | 3,7538 | 0,7336 | 3,81074 | 0,26242 | 0,00398 | | |
| 303,3 | 0,2891 | 3,459 | 0,7109 | 3,5046 | 0,28534 | 0,00376 | | |
| 308,2 | 0,3117 | 3,2082 | 0,6883 | 3,23628 | 0,309 | 0,0027 | | 1,29 |
| 313,1 | 0,3342 | 2,9922 | 0,6658 | 2,99919 | 0,33342 | 0,00078 | | |
| 318,1 | 0,3591 | 2,7847 | 0,6409 | 2,76947 | 0,36108 | -0,002 | | |
| 323,3 | 0,3724 | 2,6853 | 0,6276 | 2,64397 | 0,37822 | -0,0058 | | |
| 328,2 | 0,4018 | 2,4888 | 0,5982 | 2,42799 | 0,41186 | -0,0101 | | |
| 333,3 | 0,4262 | 2,3463 | 0,5738 | 2,26519 | 0,44146 | -0,0153 | | |

Analisando as Figuras 4.19 e 4.20, o coeficiente de correlação, os resíduos e os desvios percentuais, nota-se que o modelo que melhor ajustou os dados experimentais foi o modelo de Wilson.

O modelo de Van Laar, comparado com os demais modelos, foi o que apresentou o ajuste com o menor coeficiente de correlação e maiores desvios percentuais. Podendo-se dizer que não representa bem os dados experimentais.

4.9.2. Sistema ureia (1) + etanol (2)

Utilizando os dados de solubilidade da ureia em etanol obtidos experimentalmente determinou-se os parâmetros binários de interação para todos os modelos. A Figura 4.21 mostra o ajuste para a determinação dos parâmetros dos modelos de Margules, Van Laar, Wilson e NRTL. A Figura 4.22 traz a comparação entre os dados experimentais e os preditos pelos modelos em função da temperatura para o etanol.

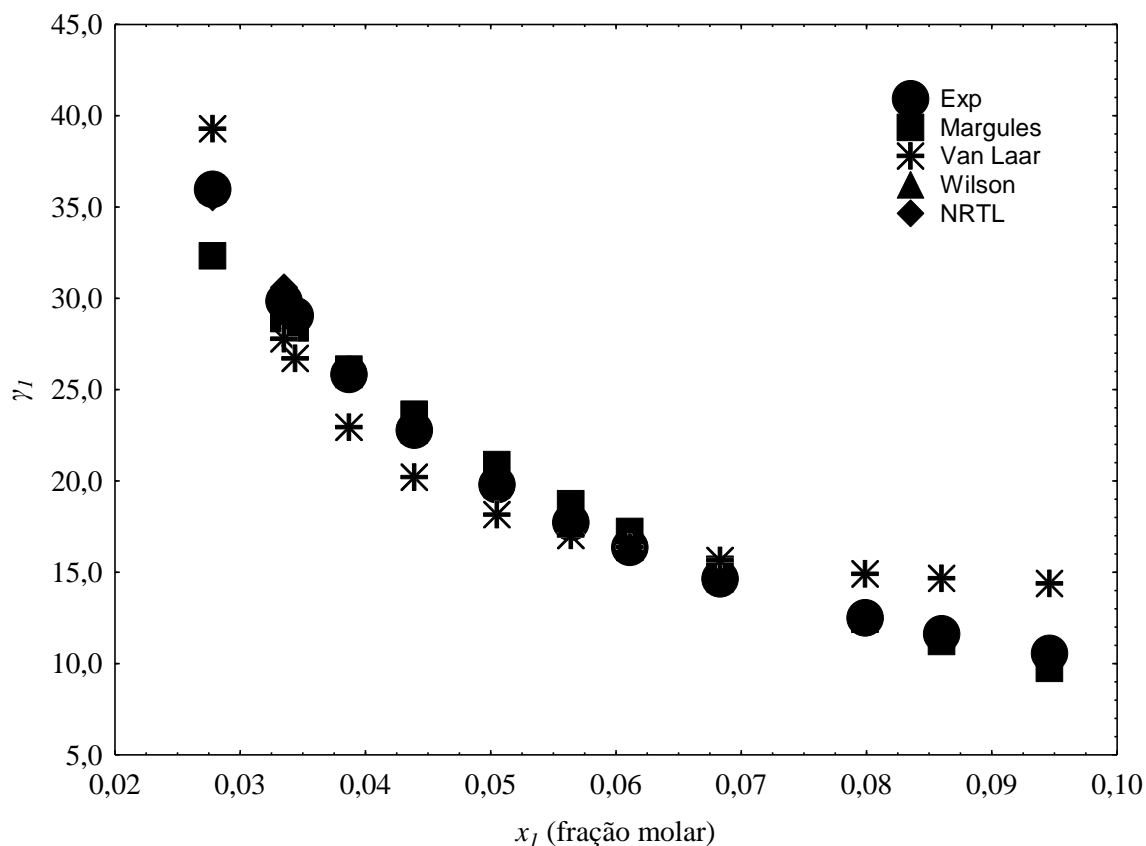


Figura 4.21 – Ajustes para a determinação dos parâmetros dos modelos de Margules, Van Laar, Wilson e NRTL para o etanol.

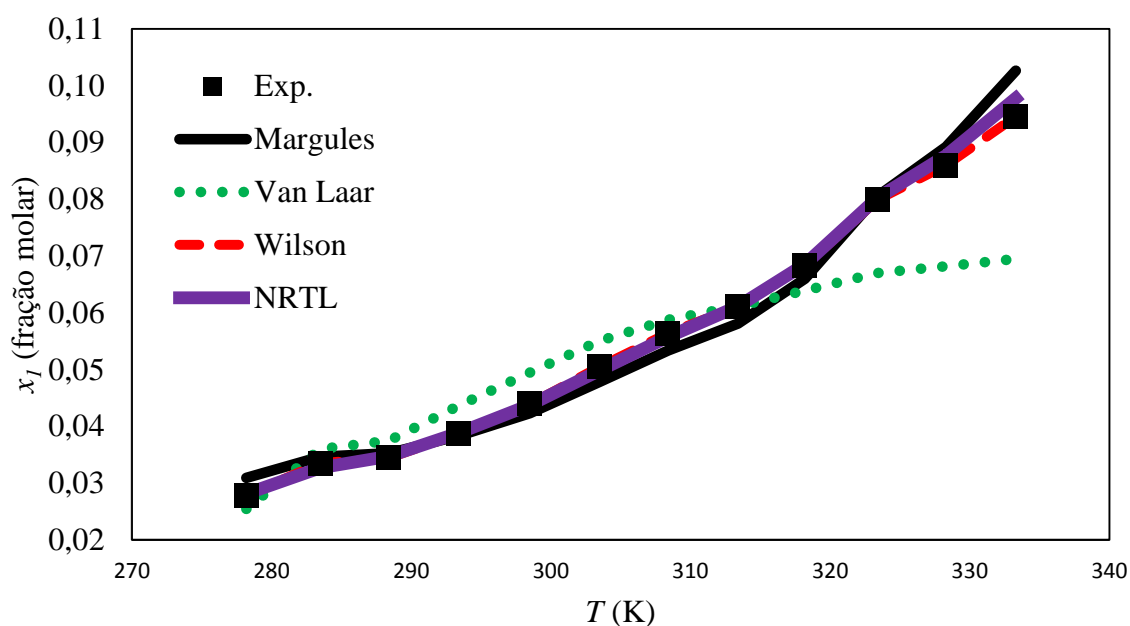


Figura 4.22 – Comparação entre a solubilidade experimental da ureia em etanol e a predita pelos modelos de Margules, Van Laar, Wilson e NRTL

A Tabela 4.24 mostra os parâmetros encontrados para todos os modelos e os respectivos coeficiente de correlação para cada modelo. As Tabelas 4.25 até 4.28 apresentam os valores utilizados para determinar os parâmetros e os valores de solubilidade preditos pelos modelos de Margules, Van Laar, Wilson e NRTL respectivamente para a ureia em etanol.

Tabela 4.24 – Parâmetros dos modelos.

| Parâmetros | | Modelos | r^2 |
|------------|-----------|----------|-------|
| A_{12} | 4,05 | Margules | 0,989 |
| A_{21} | -2,69 | | |
| A'_{12} | 2,59 | Van Laar | 0,952 |
| A'_{21} | 0,05 | | |
| c_{12} | 32271,81 | Wilson | 0,999 |
| c_{21} | 366651,32 | | |
| b_{12} | 1916,63 | NRTL | 0,999 |
| b_{21} | 7970,46 | | |

Tabela 4.25 – Valores para determinação dos parâmetros binários, valores de solubilidade preditos pelo modelo de Margules, resíduos e média dos desvios para o etanol.

| T (K) | x_1 (exp) | γ_1 (exp) | $(1 - x_1)$ | γ^{Margules} | x^{Margules} | Resíduos | Desvio Médio(%) |
|---------|-------------|------------------|-------------|----------------------------|-----------------------|----------|-----------------|
| 278,2 | 0,0278 | 35,9713 | 0,9722 | 32,3185 | 0,0309 | -0,0031 | 4,49 |
| 283,5 | 0,0335 | 29,8508 | 0,9665 | 28,8830 | 0,0346 | -0,0011 | |
| 288,4 | 0,0344 | 29,0698 | 0,9656 | 28,3800 | 0,0352 | -0,0008 | |
| 293,4 | 0,0387 | 25,8398 | 0,9613 | 26,1123 | 0,0383 | 0,0004 | |
| 298,5 | 0,0439 | 22,7791 | 0,9561 | 23,6450 | 0,0423 | 0,00161 | |
| 303,5 | 0,0505 | 19,8020 | 0,9495 | 20,8938 | 0,0479 | 0,00264 | |
| 308,4 | 0,0564 | 17,7305 | 0,9436 | 18,7465 | 0,0533 | 0,00306 | |
| 313,4 | 0,0611 | 16,3666 | 0,9389 | 17,2196 | 0,0581 | 0,00303 | |
| 318,2 | 0,0683 | 14,6413 | 0,9317 | 15,1552 | 0,0660 | 0,00232 | |
| 323,4 | 0,0799 | 12,5157 | 0,9201 | 12,4129 | 0,0806 | -0,0007 | |
| 328,3 | 0,0860 | 11,6279 | 0,9140 | 11,2097 | 0,0892 | -0,0032 | |
| 333,3 | 0,0946 | 10,5708 | 0,9054 | 9,7427 | 0,1026 | -0,008 | |

Tabela 4.26 – Valores para determinação dos parâmetros binários, valores de solubilidade preditos pelo modelo de Van Laar, resíduos e média dos desvios para o etanol.

| T (K) | x_1 (exp) | γ_1 (exp) | $(1 - x_1)$ | $\gamma^{\text{Van Laar}}$ | $x^{\text{Van Laar}}$ | Resíduos | Desvio Médio(%) |
|---------|-------------|------------------|-------------|----------------------------|-----------------------|----------|-----------------|
| 278,2 | 0,0278 | 35,9713 | 0,9722 | 39,2952 | 0,0254 | 0,0024 | 11,11 |
| 283,5 | 0,0335 | 29,8508 | 0,9665 | 27,7766 | 0,0360 | -0,0025 | |
| 288,4 | 0,0344 | 29,0698 | 0,9656 | 26,7014 | 0,0375 | -0,0031 | |
| 293,4 | 0,0387 | 25,8398 | 0,9613 | 22,9414 | 0,0436 | -0,0049 | |
| 298,5 | 0,0439 | 22,7791 | 0,9561 | 20,2109 | 0,0495 | -0,0056 | |
| 303,5 | 0,0505 | 19,8020 | 0,9495 | 18,1547 | 0,0551 | -0,0046 | |
| 308,4 | 0,0564 | 17,7305 | 0,9436 | 17,0059 | 0,0588 | -0,0024 | |
| 313,4 | 0,0611 | 16,3666 | 0,9389 | 16,3575 | 0,0611 | -3E-05 | |
| 318,2 | 0,0683 | 14,6413 | 0,9317 | 15,6463 | 0,0639 | 0,00439 | |
| 323,4 | 0,0799 | 12,5157 | 0,9201 | 14,9207 | 0,0670 | 0,01288 | |
| 328,3 | 0,0860 | 11,6279 | 0,9140 | 14,6624 | 0,0682 | 0,0178 | |
| 333,3 | 0,0946 | 10,5708 | 0,9054 | 14,3870 | 0,0695 | 0,02509 | |

Tabela 4.27 – Valores para determinação dos parâmetros binários, valores de solubilidade preditos pelo modelo de Wilson, resíduos e média dos desvios para o etanol.

| T (K) | x_1 (exp) | γ_1 (exp) | $(1 - x_1)$ | γ_{Wilson} | x_{Wilson} | Resíduos | Desvio | Médio(%) |
|---------|-------------|------------------|-------------|--------------------------|---------------------|----------|--------|----------|
| 278,2 | 0,0278 | 35,9713 | 0,9722 | 35,9712 | 0,0278 | 0,0000 | | |
| 283,5 | 0,0335 | 29,8508 | 0,9665 | 29,8508 | 0,0335 | -4E-08 | | |
| 288,4 | 0,0344 | 29,0698 | 0,9656 | 29,0698 | 0,0344 | -4E-08 | | |
| 293,4 | 0,0387 | 25,8398 | 0,9613 | 25,8398 | 0,0387 | -3E-08 | | |
| 298,5 | 0,0439 | 22,7791 | 0,9561 | 22,7791 | 0,0439 | -3E-08 | | |
| 303,5 | 0,0505 | 19,8020 | 0,9495 | 19,8020 | 0,0505 | -1E-08 | | |
| 308,4 | 0,0564 | 17,7305 | 0,9436 | 17,7305 | 0,0564 | 3,2E-09 | | 1E-04 |
| 313,4 | 0,0611 | 16,3666 | 0,9389 | 16,3666 | 0,0611 | 2,7E-08 | | |
| 318,2 | 0,0683 | 14,6413 | 0,9317 | 14,6413 | 0,0683 | 5,9E-08 | | |
| 323,4 | 0,0799 | 12,5157 | 0,9201 | 12,5157 | 0,0799 | 1,1E-07 | | |
| 328,3 | 0,0860 | 11,6279 | 0,9140 | 11,6279 | 0,0860 | 1,7E-07 | | |
| 333,3 | 0,0946 | 10,5708 | 0,9054 | 10,5709 | 0,0946 | 2,4E-07 | | |

Tabela 4.28 – Valores para determinação dos parâmetros binários, valores de solubilidade preditos pelo modelo NRTL, resíduos e média dos desvios para o etanol.

| T (K) | x_1 (exp) | γ_1 (exp) | $(1 - x_1)$ | γ_{NRTL} | x_{NRTL} | Resíduos | Desvio | Médio(%) |
|---------|-------------|------------------|-------------|------------------------|-------------------|----------|--------|----------|
| 278,2 | 0,0278 | 35,9713 | 0,9722 | 35,5369 | 0,0281 | -0,0003 | | |
| 283,5 | 0,0335 | 29,8508 | 0,9665 | 30,6035 | 0,0327 | 0,00082 | | |
| 288,4 | 0,0344 | 29,0698 | 0,9656 | 28,7746 | 0,0348 | -0,0004 | | |
| 293,4 | 0,0387 | 25,8398 | 0,9613 | 25,7387 | 0,0389 | -0,0002 | | |
| 298,5 | 0,0439 | 22,7791 | 0,9561 | 22,8523 | 0,0438 | 0,00014 | | |
| 303,5 | 0,0505 | 19,8020 | 0,9495 | 20,0694 | 0,0498 | 0,00067 | | |
| 308,4 | 0,0564 | 17,7305 | 0,9436 | 17,9389 | 0,0557 | 0,00066 | | 1,17 |
| 313,4 | 0,0611 | 16,3666 | 0,9389 | 16,3587 | 0,0611 | -3E-05 | | |
| 318,2 | 0,0683 | 14,6413 | 0,9317 | 14,5839 | 0,0686 | -0,0003 | | |
| 323,4 | 0,0799 | 12,5157 | 0,9201 | 12,4652 | 0,0802 | -0,0003 | | |
| 328,3 | 0,0860 | 11,6279 | 0,9140 | 11,4047 | 0,0877 | -0,0017 | | |
| 333,3 | 0,0946 | 10,5708 | 0,9054 | 10,2305 | 0,0977 | -0,0031 | | |

De acordo com as tabelas apresentadas, com as Figuras 4.21 e 4.22 e analisando os resíduos, desvios percentuais médios e coeficiente de correlação, observa-se que o modelo que melhor ajustou os dados experimentais foi o modelo de Wilson.

O modelo de Van Laar foi o que apresentou o ajuste com o menor coeficiente de correlação e maiores desvios percentuais, comparado com os outros. Podendo-se dizer que não representa bem os dados experimentais.

4.9.3. Sistema ureia (1) + isopropanol (2)

Através dos dados experimentais de solubilidade da ureia em isopropanol determinou-se os parâmetros binários de interação para todos os modelos. A Figura 4.23 mostra o ajuste para a determinação dos parâmetros dos modelos de Margules, Van Laar, Wilson e NRTL. A Figura 4.24 traz a comparação entre os dados experimentais e os preditos pelos modelos em função da temperatura para o isopropanol.

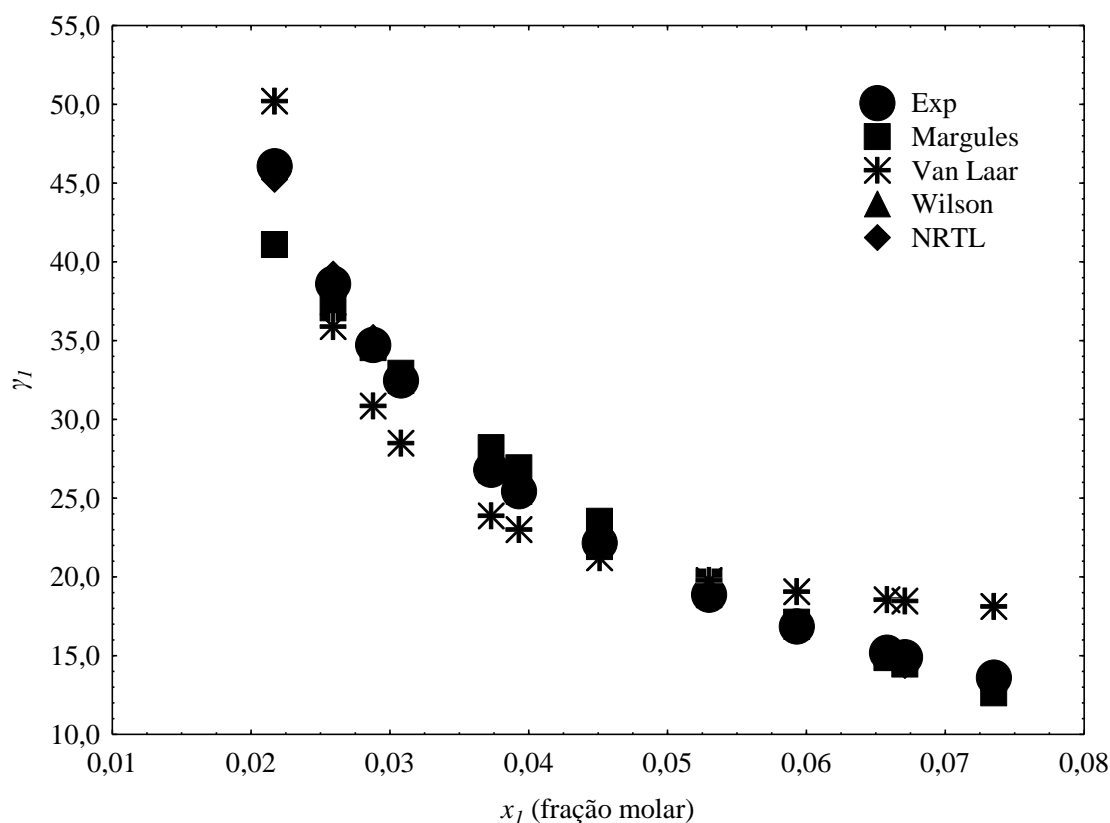


Figura 4.23 – Ajustes para a determinação dos parâmetros dos modelos de Margules, Van Laar, Wilson e NRTL para o isopropanol.

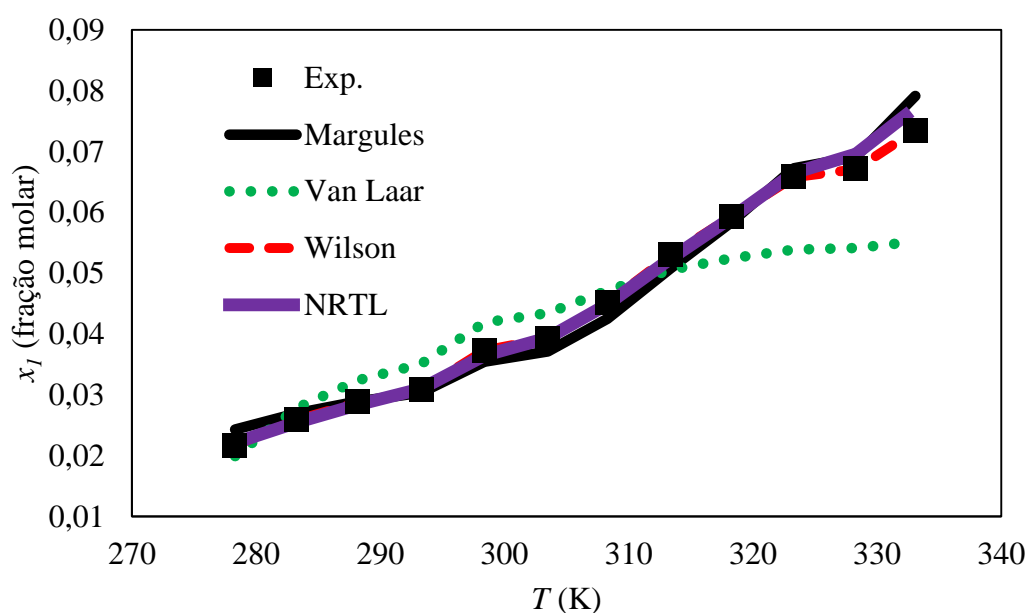


Figura 4.24 – Comparação entre a solubilidade experimental da ureia em isopropanol e a predita pelos modelos de Margules, Van Laar, Wilson e NRTL.

A Tabela 4.29 mostra os parâmetros encontrados para todos os modelos e os respectivos coeficiente de correlação para cada um deles. As Tabelas 4.30 até 4.33 apresentam os valores utilizados para determinar os parâmetros e os valores de solubilidade preditos pelos modelos de Margules, Van Laar, Wilson e NRTL respectivamente para a ureia em isopropanol.

Tabela 4.29 – Parâmetros dos modelos.

| Parâmetros | | Modelos | r^2 |
|------------|----------|----------|-------|
| A_{12} | 4,27 | Margules | 0,988 |
| A_{21} | -4,69 | | |
| A'_{12} | 2,81 | Van Laar | 0,95 |
| A'_{21} | 0,04 | | |
| c_{12} | 15972,55 | Wilson | 0,999 |
| c_{21} | 21423,99 | | |
| b_{12} | 1342,10 | NRTL | 0,999 |
| b_{21} | 8852,32 | | |

Tabela 4.30 – Valores para determinação dos parâmetros binários, valores de solubilidade preditos pelo modelo de Margules, resíduos e média dos desvios para o isopropanol.

| T (K) | x_1 (exp) | γ_1 (exp) | $(1 - x_1)$ | γ^{Margules} | x^{Margules} | Resíduos | Desvio Médio(%) |
|---------|-------------|------------------|-------------|----------------------------|-----------------------|----------|-----------------|
| 278,3 | 0,0217 | 46,0830 | 0,9783 | 41,1087 | 0,0243 | -0,0026 | 4,40 |
| 283,3 | 0,0259 | 38,6101 | 0,9741 | 37,0764 | 0,0270 | -0,0011 | |
| 288,2 | 0,0288 | 34,7223 | 0,9712 | 34,5531 | 0,0289 | -0,0001 | |
| 293,3 | 0,0308 | 32,4676 | 0,9692 | 32,9260 | 0,0304 | 0,00043 | |
| 298,4 | 0,0373 | 26,8097 | 0,9627 | 28,2086 | 0,0355 | 0,00185 | |
| 303,5 | 0,0393 | 25,4453 | 0,9607 | 26,9153 | 0,0372 | 0,00215 | |
| 308,3 | 0,0451 | 22,1730 | 0,9549 | 23,5307 | 0,0425 | 0,0026 | |
| 313,4 | 0,0530 | 18,8679 | 0,9470 | 19,6748 | 0,0508 | 0,00217 | |
| 318,3 | 0,0593 | 16,8634 | 0,9407 | 17,1149 | 0,0584 | 0,00087 | |
| 323,3 | 0,0658 | 15,1976 | 0,9342 | 14,8680 | 0,0673 | -0,0015 | |
| 328,3 | 0,0671 | 14,9031 | 0,9329 | 14,4607 | 0,0692 | -0,0021 | |
| 333,1 | 0,0735 | 13,6055 | 0,9265 | 12,6351 | 0,0791 | -0,0056 | |

Tabela 4.31 – Valores para determinação dos parâmetros binários, valores de solubilidade preditos pelo modelo de Van Laar, resíduos e média dos desvios para o isopropanol.

| T (K) | x_1 (exp) | γ_1 (exp) | $(1 - x_1)$ | $\gamma^{\text{Van Laar}}$ | $x^{\text{Van Laar}}$ | Resíduos | Desvio Médio(%) |
|---------|-------------|------------------|-------------|----------------------------|-----------------------|----------|-----------------|
| 278,3 | 0,0217 | 46,0830 | 0,9783 | 50,2107 | 0,0199 | 0,0018 | 12,35 |
| 283,3 | 0,0259 | 38,6101 | 0,9741 | 35,8789 | 0,0279 | -0,002 | |
| 288,2 | 0,0288 | 34,7223 | 0,9712 | 30,8557 | 0,0324 | -0,0036 | |
| 293,3 | 0,0308 | 32,4676 | 0,9692 | 28,4852 | 0,0351 | -0,0043 | |
| 298,4 | 0,0373 | 26,8097 | 0,9627 | 23,8823 | 0,0419 | -0,0046 | |
| 303,5 | 0,0393 | 25,4453 | 0,9607 | 23,0082 | 0,0435 | -0,0042 | |
| 308,3 | 0,0451 | 22,1730 | 0,9549 | 21,2140 | 0,0471 | -0,002 | |
| 313,4 | 0,0530 | 18,8679 | 0,9470 | 19,7764 | 0,0506 | 0,00243 | |
| 318,3 | 0,0593 | 16,8634 | 0,9407 | 19,0624 | 0,0525 | 0,00684 | |
| 323,3 | 0,0658 | 15,1976 | 0,9342 | 18,5502 | 0,0539 | 0,01189 | |
| 328,3 | 0,0671 | 14,9031 | 0,9329 | 18,4669 | 0,0542 | 0,01295 | |
| 333,1 | 0,0735 | 13,6055 | 0,9265 | 18,1246 | 0,0552 | 0,01833 | |

Tabela 4.32 – Valores para determinação dos parâmetros binários, valores de solubilidade preditos pelo modelo de Wilson, resíduos e média dos desvios para o isopropanol.

| T (K) | x_1 (exp) | γ_1 (exp) | $(1 - x_1)$ | γ^{Wilson} | x^{Wilson} | Resíduos | Desvio | Médio(%) |
|---------|-------------|------------------|-------------|--------------------------|---------------------|----------|--------|----------|
| 278,3 | 0,0217 | 46,0830 | 0,9783 | 46,0825 | 0,0217 | 0,0000 | | |
| 283,3 | 0,0259 | 38,6101 | 0,9741 | 38,6106 | 0,0259 | 3E-07 | | |
| 288,2 | 0,0288 | 34,7223 | 0,9712 | 34,7228 | 0,0288 | 4,2E-07 | | |
| 293,3 | 0,0308 | 32,4676 | 0,9692 | 32,4677 | 0,0308 | 1,2E-07 | | |
| 298,4 | 0,0373 | 26,8097 | 0,9627 | 26,8104 | 0,0373 | 1E-06 | | |
| 303,5 | 0,0393 | 25,4453 | 0,9607 | 25,4456 | 0,0393 | 4,1E-07 | | |
| 308,3 | 0,0451 | 22,1730 | 0,9549 | 22,1733 | 0,0451 | 7,3E-07 | | 0,002 |
| 313,4 | 0,0530 | 18,8679 | 0,9470 | 18,8683 | 0,0530 | 1,1E-06 | | |
| 318,3 | 0,0593 | 16,8634 | 0,9407 | 16,8636 | 0,0593 | 5,2E-07 | | |
| 323,3 | 0,0658 | 15,1976 | 0,9342 | 15,1974 | 0,0658 | -7E-07 | | |
| 328,3 | 0,0671 | 14,9031 | 0,9329 | 14,9024 | 0,0671 | -3E-06 | | |
| 333,1 | 0,0735 | 13,6055 | 0,9265 | 13,6043 | 0,0735 | -6E-06 | | |

Tabela 4.33 – Valores para determinação dos parâmetros binários, valores de solubilidade preditos pelo modelo NRTL, resíduos e média dos desvios para o isopropanol.

| T (K) | x_1 (exp) | γ_1 (exp) | $(1 - x_1)$ | γ^{NRTL} | x^{NRTL} | Resíduos | Desvio | Médio(%) |
|---------|-------------|------------------|-------------|------------------------|-------------------|----------|--------|----------|
| 278,3 | 0,0217 | 46,0830 | 0,9783 | 45,2438 | 0,0221 | -0,0004 | | |
| 283,3 | 0,0259 | 38,6101 | 0,9741 | 39,2178 | 0,0255 | 0,0004 | | |
| 288,2 | 0,0288 | 34,7223 | 0,9712 | 35,2031 | 0,0284 | 0,00039 | | |
| 293,3 | 0,0308 | 32,4676 | 0,9692 | 32,2415 | 0,0310 | -0,0002 | | |
| 298,4 | 0,0373 | 26,8097 | 0,9627 | 27,4250 | 0,0365 | 0,00084 | | |
| 303,5 | 0,0393 | 25,4453 | 0,9607 | 25,3867 | 0,0394 | -9E-05 | | |
| 308,3 | 0,0451 | 22,1730 | 0,9549 | 22,2721 | 0,0449 | 0,0002 | | 1,62 |
| 313,4 | 0,0530 | 18,8679 | 0,9470 | 19,0722 | 0,0524 | 0,00057 | | |
| 318,3 | 0,0593 | 16,8634 | 0,9407 | 16,9024 | 0,0592 | 0,00014 | | |
| 323,3 | 0,0658 | 15,1976 | 0,9342 | 15,0440 | 0,0665 | -0,0007 | | |
| 328,3 | 0,0671 | 14,9031 | 0,9329 | 14,3711 | 0,0696 | -0,0025 | | |
| 333,1 | 0,0735 | 13,6055 | 0,9265 | 12,9512 | 0,0772 | -0,0037 | | |

O modelo de Wilson, comparado aos demais, obteve os menores desvios percentuais médios, os menores resíduos e o maior coeficiente de correlação de acordo com as Tabelas e as Figuras 4.23 e 4.24. Então, este modelo ajustou bem os dados experimentais de solubilidade da ureia em isopropanol.

Já o modelo de Van Laar não ajustou de forma satisfatória os dados de solubilidade da ureia obtidos experimentalmente, pois obteve os maiores desvios percentuais médios e resíduos.

4.9.4. Sistema ureia (1) + metanol (2)

Empregando-se os dados de solubilidade da ureia em metanol obtidos experimentalmente determinou-se os parâmetros binários de interação para todos os modelos. A Figura 4.25 mostra o ajuste para a determinação dos parâmetros dos modelos de Margules, Van Laar, Wilson e NRTL. A Figura 4.26 traz a comparação entre os dados experimentais e os preditos pelos modelos em função da temperatura para o metanol.

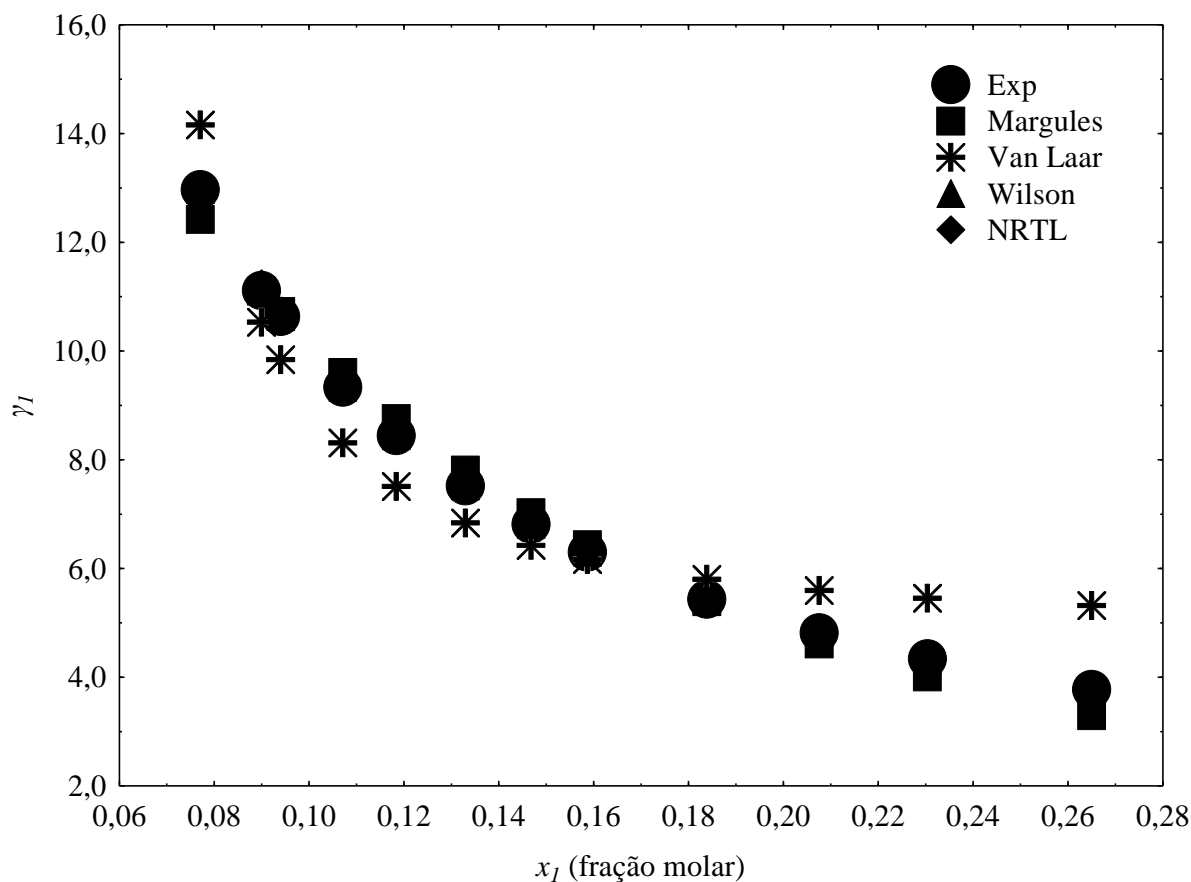


Figura 4.25 – Ajustes para a determinação dos parâmetros dos modelos de Margules, Van Laar, Wilson e NRTL para o metanol.

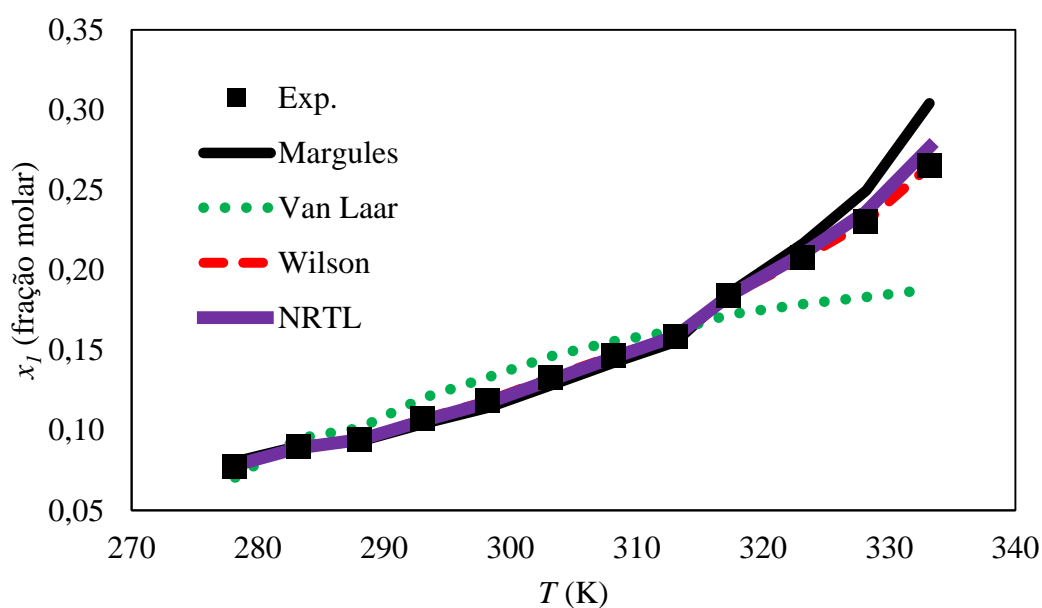


Figura 4.26 – Comparação entre a solubilidade experimental da ureia em metanol e a predita pelos modelos de Margules, Van Laar, Wilson e NRTL.

A Tabela 4.34 mostra os parâmetros encontrados para todos os modelos e os respectivos coeficiente de correlação para cada um deles. As Tabelas 4.35 até 4.38 apresentam os valores utilizados para determinar os parâmetros e os valores de solubilidade preditos pelos modelos de Margules, Van Laar, Wilson e NRTL respectivamente para a ureia em metanol.

Tabela 4.34 – Parâmetros dos modelos.

| Parâmetros | | Modelos | r^2 |
|------------|-----------|----------|-------|
| A_{12} | 3,27 | Margules | 0,995 |
| A_{21} | 1,26 | | |
| A'_{12} | 1,62 | Van Laar | 0,95 |
| A'_{21} | 0,11 | | |
| c_{12} | 32250,35 | Wilson | 0,999 |
| c_{21} | 638188,64 | | |
| b_{12} | 3724,67 | NRTL | 0,999 |
| b_{21} | 5163,04 | | |

Tabela 4.35 – Valores para determinação dos parâmetros binários, valores de solubilidade preditos pelo modelo de Margules, resíduos e média dos desvios para o metanol.

| T (K) | x_1 (exp) | γ_1 (exp) | $(1 - x_1)$ | γ^{Margules} | x^{Margules} | Resíduos | Desvio Médio(%) |
|---------|-------------|------------------|-------------|----------------------------|-----------------------|----------|-----------------|
| 278,2 | 0,0771 | 12,9702 | 0,9229 | 12,4240 | 0,0805 | -0,0034 | 4,09 |
| 283,2 | 0,0900 | 11,1111 | 0,9100 | 11,0980 | 0,0901 | -0,0001 | |
| 288,1 | 0,0940 | 10,6383 | 0,9060 | 10,7238 | 0,0933 | 0,00075 | |
| 293,1 | 0,1071 | 9,3371 | 0,8929 | 9,6060 | 0,1041 | 0,003 | |
| 298,2 | 0,1184 | 8,4460 | 0,8816 | 8,7600 | 0,1142 | 0,00425 | |
| 303,2 | 0,1330 | 7,5188 | 0,8670 | 7,8054 | 0,1281 | 0,00488 | |
| 308,2 | 0,1468 | 6,8120 | 0,8532 | 7,0256 | 0,1423 | 0,00446 | |
| 313,1 | 0,1587 | 6,3012 | 0,8413 | 6,4348 | 0,1554 | 0,0033 | |
| 317,3 | 0,1839 | 5,4377 | 0,8161 | 5,3894 | 0,1856 | -0,0017 | |
| 323,2 | 0,2076 | 4,8170 | 0,7924 | 4,6100 | 0,2169 | -0,0093 | |
| 328,2 | 0,2304 | 4,3403 | 0,7696 | 4,0040 | 0,2498 | -0,0194 | |
| 333,2 | 0,2650 | 3,7736 | 0,7350 | 3,2879 | 0,3041 | -0,0391 | |

Tabela 4.36 – Valores para determinação dos parâmetros binários, valores de solubilidade preditos pelo modelo de Van Laar, resíduos e média dos desvios para o metanol.

| T (K) | x_1 (exp) | γ_1 (exp) | $(1 - x_1)$ | $\gamma^{\text{Van Laar}}$ | $x^{\text{Van Laar}}$ | Resíduos | Desvio Médio(%) |
|---------|-------------|------------------|-------------|----------------------------|-----------------------|----------|-----------------|
| 278,2 | 0,0771 | 12,9702 | 0,9229 | 14,1584 | 0,0706 | 0,0065 | 11,22 |
| 283,2 | 0,0900 | 11,1111 | 0,9100 | 10,5270 | 0,0950 | -0,005 | |
| 288,1 | 0,0940 | 10,6383 | 0,9060 | 9,8407 | 0,1016 | -0,0076 | |
| 293,1 | 0,1071 | 9,3371 | 0,8929 | 8,3117 | 0,1203 | -0,0132 | |
| 298,2 | 0,1184 | 8,4460 | 0,8816 | 7,5091 | 0,1332 | -0,0148 | |
| 303,2 | 0,1330 | 7,5188 | 0,8670 | 6,8390 | 0,1462 | -0,0132 | |
| 308,2 | 0,1468 | 6,8120 | 0,8532 | 6,4220 | 0,1557 | -0,0089 | |
| 313,1 | 0,1587 | 6,3012 | 0,8413 | 6,1641 | 0,1622 | -0,0035 | |
| 317,3 | 0,1839 | 5,4377 | 0,8161 | 5,8010 | 0,1724 | 0,01152 | |
| 323,2 | 0,2076 | 4,8170 | 0,7924 | 5,5903 | 0,1789 | 0,02872 | |
| 328,2 | 0,2304 | 4,3403 | 0,7696 | 5,4543 | 0,1833 | 0,04706 | |
| 333,2 | 0,2650 | 3,7736 | 0,7350 | 5,3196 | 0,1880 | 0,07701 | |

Tabela 4.37 – Valores para determinação dos parâmetros binários, valores de solubilidade preditos pelo modelo de Wilson, resíduos e média dos desvios para o metanol.

| T (K) | x_1 (exp) | γ_1 (exp) | $(1 - x_1)$ | γ^{Wilson} | x^{Wilson} | Resíduos | Desvio | Médio(%) |
|---------|-------------|------------------|-------------|--------------------------|---------------------|----------|--------|----------|
| 278,2 | 0,0771 | 12,9702 | 0,9229 | 12,9702 | 0,0771 | 0,0000 | | |
| 283,2 | 0,0900 | 11,1111 | 0,9100 | 11,1111 | 0,0900 | -7E-08 | | |
| 288,1 | 0,0940 | 10,6383 | 0,9060 | 10,6383 | 0,0940 | -4E-08 | | |
| 293,1 | 0,1071 | 9,3371 | 0,8929 | 9,3371 | 0,1071 | 1,3E-09 | | |
| 298,2 | 0,1184 | 8,4460 | 0,8816 | 8,4460 | 0,1184 | 6,1E-08 | | |
| 303,2 | 0,1330 | 7,5188 | 0,8670 | 7,5188 | 0,1330 | 1,4E-07 | | |
| 308,2 | 0,1468 | 6,8120 | 0,8532 | 6,8120 | 0,1468 | 2,6E-07 | | 2E-04 |
| 313,1 | 0,1587 | 6,3012 | 0,8413 | 6,3012 | 0,1587 | 4E-07 | | |
| 317,3 | 0,1839 | 5,4377 | 0,8161 | 5,4378 | 0,1839 | 5,9E-07 | | |
| 323,2 | 0,2076 | 4,8170 | 0,7924 | 4,8170 | 0,2076 | 9,2E-07 | | |
| 328,2 | 0,2304 | 4,3403 | 0,7696 | 4,3403 | 0,2304 | 1,3E-06 | | |
| 333,2 | 0,2650 | 3,7736 | 0,7350 | 3,7736 | 0,2650 | 1,8E-06 | | |

Tabela 4.38 – Valores para determinação dos parâmetros binários, valores de solubilidade preditos pelo modelo NRTL, resíduos e média dos desvios para o metanol.

| T (K) | x_1 (exp) | γ_1 (exp) | $(1 - x_1)$ | γ^{NRTL} | x^{NRTL} | Resíduos | Desvio | Médio(%) |
|---------|-------------|------------------|-------------|------------------------|-------------------|----------|--------|----------|
| 278,2 | 0,0771 | 12,9702 | 0,9229 | 12,7837 | 0,0782 | -0,0011 | | |
| 283,2 | 0,0900 | 11,1111 | 0,9100 | 11,2396 | 0,0890 | 0,00103 | | |
| 288,1 | 0,0940 | 10,6383 | 0,9060 | 10,6063 | 0,0943 | -0,0003 | | |
| 293,1 | 0,1071 | 9,3371 | 0,8929 | 9,4252 | 0,1061 | 0,001 | | |
| 298,2 | 0,1184 | 8,4460 | 0,8816 | 8,5275 | 0,1173 | 0,00113 | | |
| 303,2 | 0,1330 | 7,5188 | 0,8670 | 7,6079 | 0,1314 | 0,00156 | | |
| 308,2 | 0,1468 | 6,8120 | 0,8532 | 6,8652 | 0,1457 | 0,00114 | | 1,28 |
| 313,1 | 0,1587 | 6,3012 | 0,8413 | 6,2975 | 0,1588 | -9E-05 | | |
| 317,3 | 0,1839 | 5,4377 | 0,8161 | 5,4354 | 0,1840 | -8E-05 | | |
| 323,2 | 0,2076 | 4,8170 | 0,7924 | 4,7520 | 0,2104 | -0,0028 | | |
| 328,2 | 0,2304 | 4,3403 | 0,7696 | 4,2248 | 0,2367 | -0,0063 | | |
| 333,2 | 0,2650 | 3,7736 | 0,7350 | 3,6121 | 0,2768 | -0,0118 | | |

As Figuras 4.25 e 4.26 e as Tabelas 4.34 a 4.38 mostram que o modelo que melhor ajustou os dados experimentais foi o modelo de Wilson, pois o coeficiente de correlação foi próximo a um, e os resíduos e os desvios percentuais obtiveram valores baixos.

Já o modelo de Van Laar, comparado com os demais modelos, não é adequado para representar os coeficientes de atividade dos componentes na fase líquida. Este modelo de coeficiente de atividade, para o sistema ureia + metanol, apresentou o ajuste com o menor coeficiente de correlação e maiores desvios percentuais.

CAPÍTULO V – CONCLUSÃO E SUGESTÕES

5.1 – Conclusão

Com base nos resultados obtidos, pode-se concluir que:

- a) Todas as curvas de solubilidade foram replicadas com baixos valores de desvios percentuais, o que sugere uma boa reprodutibilidade dos dados experimentais;
- b) O aparato experimental mostrou-se eficiente para determinar a solubilidade da ureia em diversos solventes;
- c) A água apresentou os maiores valores de solubilidade para a ureia. Isso se deve ao fato da solubilidade da ureia ser diretamente proporcional à constante dielétrica dos solventes. A água é o solvente com maior constante dielétrica e também o mais polar dentre os solventes utilizados;
- d) Analisando os resultados obtidos nos planejamentos nota-se que a temperatura tem um efeito positivo na resposta solubilidade. Em contra partida, a solubilidade diminui com o aumento da porcentagem de solvente fracamente polar na solução;
- e) Com a regressão feita para a temperatura e constante dielétrica, percebeu-se que a constante dielétrica possui maior influência na resposta solubilidade da ureia;
- f) A equação empírica proposta por Lee e Lahti (1972) foi a única, dentre as equações utilizadas, que em todos os sistemas estudados, os parâmetros foram significativos. Então, é a equação que melhor ajusta os dados experimentais de solubilidade;
- g) Para as misturas binárias, todos os modelos de coeficiente de atividades representaram bem os dados de equilíbrio sólido-líquido, exceto o modelo de Van Laar que obteve resíduos altos;

5.1. Sugestões de trabalhos futuros

Como continuidade para o presente trabalho sugere-se:

- a) Realizar uma análise mais aprofundada nas equações empíricas encontradas na literatura, através de medidas de curvatura e não linearidade;
- b) Testar outros modelos de coeficiente de atividade para a determinação dos parâmetros de solubilidade;
- c) Testar a equação que correlaciona solubilidade e constante dielétrica com solventes diferentes.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AL-HARAHSEH, M.; KINGMAN, S.W. Microwave-assisted leaching—a review. **Hydrometallurgy**, v.73, n. 3-4, p. 189-203, 2004.
- BALL, D. W. **Físico-Química: Volume 1**. São Paulo. Cengage Learning, 2005. 452 p.
- BARBOSA, D. F. **Modelagem termodinâmica do equilíbrio sólido-líquido de misturas binárias de compostos graxos**. 2012. 123 p. Dissertação de Mestrado, Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2012.
- BERGESE, P. Specific heat, polarization and heat conduction in microwave heating systems: A nonequilibrium thermodynamic point of view. **Acta Materialia**, v. 54, n.7: p. 1843-1849, 2006.
- BERNAL, J. I. M. **Dispositivos de Microondas utilizando filmes de alta constante dielétrica**. Tese de Doutorado. 2010. 101 p. Departamento de Engenharia Elétrica, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010.
- BYKOV, Y. V. High-temperature microwave processing of materials. **Journal of Physics**. D: Appl. Phys., v. 34, p. 55-75, 2001.
- CARVALHO, N. D.; CASTRO, C. C.; LOBATO, F. S.; MALAGONI, R. A. Solubilidade da ureia em etanol+água. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA, 19º, 2012, Búzios. **Anais do XIX COBEQ**, Búzios: UFRJ, 2012.
- CARVALHO, N. D.; LOBATO, F. S.; MALAGONI, R. A. Determinação experimental por gravimetria da solubilidade da ureia em etanol. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE TERMODINÂMICA APLICADA, 7º, 2013, Uberlândia. **Anais do VII CBTERMO** Uberlândia: UFU, 2013.
- DEITERS, U. K.; SCHNEIDER, G. M. High pressure phase equilibria: experimental methods. **Fluid Phase Equilibria**, v.29, p. 145-160, 1986.
- FACRE, Wilmar Rocha. **Ureia**. IPNI: International Plant Nutrition Institute. Informações Agronômicas. Piracicaba, p.5, dez. 2007.
- FRANCO JÚNIOR, M. R. **Medidas de equilíbrio líquido-vapor pelo método de arraste**. 1998. 200 p. Tese de Doutorado. Departamento de Processos Químicos, Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas. Campinas, 1998.
- HAAR, L.; Gallagher, J.S.; KELL, G.S.; **NBS/NRC Steam Tables. Thermodynamic and Transport Properties and Computer Programs for Vapor and Liquid States of Water in SI Units.**; Hemisphere Publishing Corporation, Washington, 1984.

- HEIDMAN, J. L.; TSONOPOULOS, C.; BRADY, C. J.; WILSON, G. M. High temperature mutual solubilities of hydrocarbons and water. Part II: ethylbenzene, ethylcyclohexane and n-octane. **AICHE Journal**. v.31, n.3, p.376-384, 1985.
- HU, Y.; CHEN, X.; YANG, W.; GUAN, J. Measurement and correlation of urea l-tartaric acid in aqueous ethanol solution. **Thermochimica Acta**, v.484, p. 38-40, 2009.
- KABO, G.Ya.; MIROSHNICHENKO, E.A.; FRENKEL, M.L.; KOZYRO, A.A.; SIMIRSKII, V.V.; KRASULIN, A.P.; VOROB'EVA, V.P.; LEBEDEV, YU.A., **Thermochemistry of urea alkyl derivatives**, Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci., p. 662-667, 1990.
- KITELL, C. **Introdução à Física do Estado Sólido**. 5ª ed. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1978. p.403.
- KORETSKY, M. D. **Termodinâmica para engenharia química**. Rio de Janeiro: LTC, 2007. 502 p.
- KU, H. S., SIORES, E., TAUBE, A., BALL, J. A. R. Productivity improvement through the use of industrial microwave technologies. **Computers & Industrial Engineering**, v.42, p. 281-290, 2002.
- KUMARAN, P.; RAMAMURTHY, P. PET suppression of acridinedione dyes by urea derivatives in water and methanol. **Journal of Physical Chemistry B**, v.110, n. 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: CONGRESSO BRASILEIRO DE TERMODINÂMICA APLICADA, 6º, 2011, Salvador. **Anais do VI CBTERMOSalvador: UFBA**, 2011.
- LEE, F. M.; LAHTI, L. E. Solubility of urea in water-alcohol mixtures. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 7, n. 3, p. 304-306, 1972.
- LORENA, S. **Álcool isopropílico**. In: Infoescola. Disponível em: <http://www.infoescola.com/quimica/alcool-isopropilico/>. Acesso em jan 2014.
- MAIA, G. D. **Contribuição ao estudo termodinâmico das soluções de ácido acetilsalicílico**. 2007. 159 p. Tese de Doutorado. Centro de Ciências Exatas e Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2007.
- 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: CONGRESSO BRASILEIRO DE TERMODINÂMICA APLICADA, 7º, 2013, Uberlândia. **Anais do VII CBTERMO Uberlândia: UFU**, 2013.

- MALAGONI, R. A. **Determinação experimental da solubilidade de orgânicos em água.** 2006. 121 p. Dissertação de mestrado, Faculdade de Engenharia Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2006.
- MASTERTON, W. L.; SLOWINSKI, E.J.; STANITSKI, C.L. **Princípios de Química.** 6ª edição. Rio de Janeiro: Editora Guanabara Koogan, 1985. 681 p.
- OGA, S.; CAMARGO, M.M.A. BATISTUZZO, J.A.O. **Fundamentos da toxicologia.** 3ª edição. São Paulo: Atheneu Editora, 2008. 677p.
- OLIVEIRA, M. L. N. **Desenvolvimento de um equipamento para o estudo do equilíbrio líquido-líquido.** 2004. 69 p. Dissertação de mestrado. Faculdade de Engenharia Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2004.
- OLIVEIRA, M. L. N. **Estudo experimental das solubilidades de alguns ácidos em misturas hidro alcoólicas.** 2009. 380 p. Tese de doutorado. Faculdade de Engenharia Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2009.
- PIRES, R. F. **Contribuição ao estudo do comportamento da solubilidade dos ácidos bóricos, benzoico e salicílico em misturas eletrolíticas.** 2011. 202 p. Tese de doutorado, Faculdade de Engenharia Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2011.
- PIRES, R. F. **Determinação experimental da solubilidade de eletrólitos em solventes puros e misturas de solventes.** 2007. 94 p. Dissertação de mestrado. Faculdade de Engenharia Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2007.
- POLING, B. E.; PRAUSNITZ, J. M.; O'CONNELL, J. P. **The properties of gases and liquids.** 5th edition. United States of America: The McGraw-Hill Companies, Inc, 2001. 803 p.
- PRAUSNITZ, J. M; LICHTENTHALER, R N.; AZEVEDO, E. G.de. **Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria.** 3th edition. New Jersey: Pretince-Hall, Inc, 1999. 860 p.
- 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.
- REIS, R. N. dos. **Síntese de cerâmicas ferroelétricas de PMN e PMN-pt livres de fases piroclore.** Dissertação de Mestrado. Departamento de Física e Química, Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, 2005.
- SANDLER, S. I. **Chemical, biochemical, and engineering thermodynamics.** 4th edition. Danvers: John Wiley & Sons, Inc, 2006. 948 p.
- SCHMIDT, W. **Materiais elétricos.** 2ª ed. São Paulo: Edgard Blücher, 1979. v.2, p.1.

- SILVA, Alberto Cunha Carneiro; TRINDADE, Renato Madureira; NETO, Oswaldo Henrique Furtado. Evolução da tecnologia de produção de ureia. In: SIMPÓSIO BRASILEIRO DE TECNOLOGIA DE PRODUÇÃO DE FERTILIZANTES, 1., 1988, São Paulo. **Anais do Simpósio Brasileiro de Tecnologia de Produção de Fertilizantes**, São Paulo: Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo, 1988. p.15-20.
- SILVA, A. P.; ANDRADE, R. A. F.; MALAGONI, R. A. Ensaio de solubilidade da ureia em etanol + água e metanol + água. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA, 20º, 2014, Florianópolis. **Anais do XX COBEQ**, Florianópolis: UFSC, 2014.
- SILVEIRA, J. B.; MALAGONI, R. A. Determinação da solubilidade do ácido cítrico em mistura hidro alcoólica por gravimetria. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE TERMODINÂMICA APLICADA, 7º, 2013, Uberlândia. **Anais do VII CBTERMO** Uberlândia: UFU, 2013.
- SILVEIRA, J. B.; MALAGONI, R. A. Determinação da solubilidade do ácido cítrico em mistura hidro-alcoólica por gravimetria. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE TERMODINÂMICA APLICADA, 7º, 2013, Uberlândia. **Anais do VII CBTERMO** Uberlândia: UFU, 2013.
- SMITH, J. M.; VAN NESS, H. C.; ABBOTT, M. M. **Introdução à termodinâmica da engenharia química**. 7ª edição. Rio de Janeiro: LTC, 2007. 626 p.
- SOLOMONS, T.W. G.; FRYHLE, C. B. **Química Orgânica 1**. Tradução: Robson Mendes Matos. Rio de Janeiro: LTC, 2005. 674 p.
- STORM, T. D.; HAZLETON, R. A.; LAHTI, L. E. Some effects of solvent properties on nucleation. **Journal of Crystal Growth**, v.7, p. 55 – 60, 1970.
- UNIDO; IFDC. **Fertilizer Manual**. Netherlands: Kluwer Academic Publishers, 1998. 615 p.
- Ureia fertilizante. Disponível em: <http://www.petrobras.com/pt/produtos/para-o-seu-negocio/agropecuaria/#Ureia-details>. Acesso em 09 out 2014.
- URQUIAGA, Segundo; MALAVOLTA, Eurípedes. Ureia: um adubo orgânico de potencial para a agricultura orgânica. **Cadernos de Ciência & Tecnologia**, v.19, n.2, p. 333- 339. Brasília, maio/ago, 2002.
- VOGEL, A. I. **Química Orgânica: análise orgânica qualitativa**. 3ª edição. Rio de Janeiro, Ao Livro Técnico, S.A. 1981, v.3
- YAWS, C. L.; LIN, X.; BU, L. The water solubility of naphtenes. **Chemical Engineering Journal**, p.122-123, 1993.

APÊNDICE A

DIMENSÕES DA CÉLULA

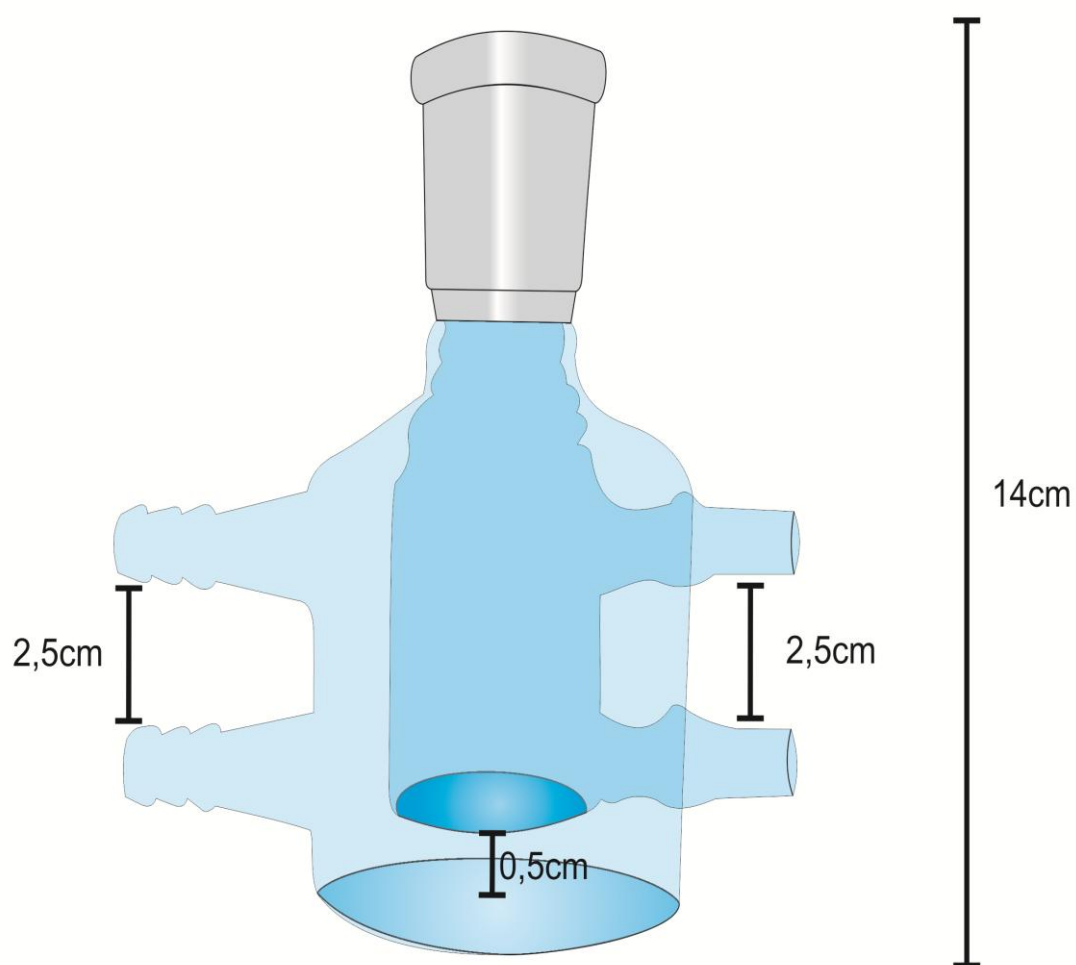


Figura A.1 – Dimensões da célula de equilíbrio.

APÊNDICE B

CALIBRAÇÃO DOS TERMOPARES

A fim de determinar as equações de calibração dos termopares da marca Full Gauge e modelo TIC-17 RGT com variação de temperatura de $0,1^{\circ}\text{C}$ foi montado um aparato experimental conforme a Figura B1.



Figura B1 – Aparato experimental. (1) Banho termostático; (2) Termômetro padrão; (3 e 4) Termopares; (5) Suporte e garra.

O aparato experimental consistiu de um banho termostático da marca Tecnal, modelo TE-184, um termômetro da Incoterm modelo 5097 escala de -10 a 100°C com variação decimal de $0,1^{\circ}\text{C}$, dois termopares acoplados a indicadores digitais da marca Full Gauge, modelo TIC-17 RGT. O termômetro e os termopares foram fixados a um suporte com garras e introduzidos dentro do banho termostático, seus bulbos ficaram cerca de 4 cm e na mesma altura dentro do banho. O volume do banho foi completado com água e o *setpoint* foi ajustado. Após a estabilização da temperatura, iniciou-se a obtenção dos dados de calibração.

Para a confecção das curvas de calibração foram utilizadas 16 temperaturas diferentes com variação de 5°C entre elas e para cada temperatura 11 pontos foram coletados. Com as temperaturas obtidas em cada setpoint do banho, foi calculado a média desses pontos e foram feitas regressões lineares para o termômetro padrão e para os termopares 1 e 2. As relações

obtidas são do tipo $Y=A+B.X$ para cada termômetro relacionando a temperatura lida no banho com a lida no termômetro calibrado.

A Tabela B1 mostra os valores médios de temperatura coletados através dos dados experimentais. Essas médias foram usadas para obter as equações de calibração dos termopares.

Tabela B1 – Média dos dados para as equações de calibração

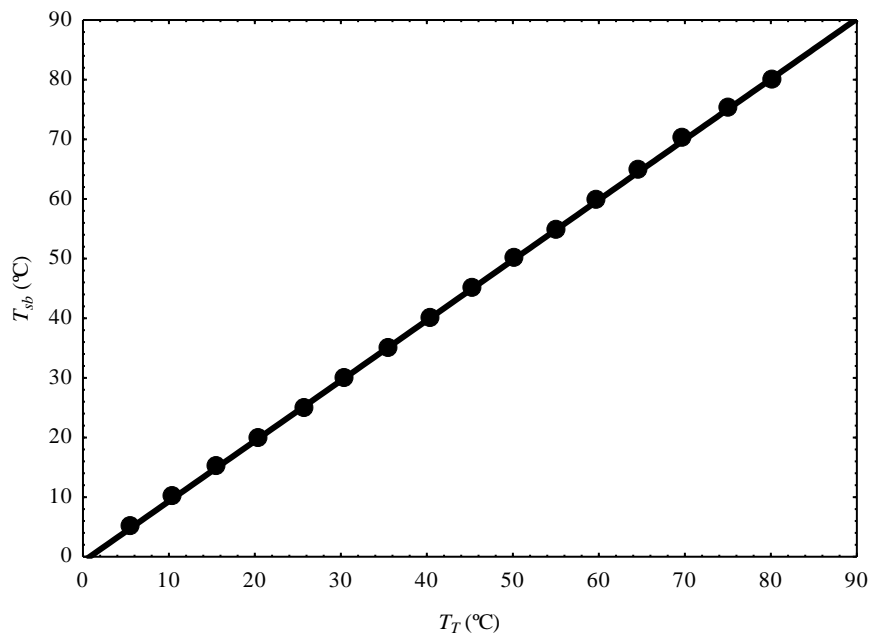
| Trajeto | Banho | Termômetro de mercúrio | Termopar 1 | Termopar 2 |
|---------|-------|------------------------|------------|------------|
| Ida | 5 | 5,7 | 5,4 | 5,8 |
| Volta | 4,9 | 5,5 | 5,2 | 5,6 |
| Ida | 10 | 10,4 | 10,2 | 10,6 |
| Volta | 10 | 10,5 | 10,2 | 10,5 |
| Ida | 15 | 15,5 | 15,1 | 15,4 |
| Volta | 15 | 15,6 | 15 | 15,6 |
| Ida | 20 | 20,5 | 20,1 | 20,3 |
| Volta | 20 | 20,6 | 15 | 15,6 |
| Ida | 25 | 25,9 | 25 | 25,3 |
| Volta | 25 | 25,6 | 25,2 | 25,4 |
| Ida | 29,9 | 30,4 | 29,9 | 30,1 |
| Volta | 30 | 30,6 | 30,2 | 30,4 |
| Ida | 34,9 | 35,4 | 34,9 | 35 |
| Volta | 35,1 | 35,7 | 35,4 | 35,5 |
| Ida | 40 | 40,5 | 40,1 | 40,3 |
| Volta | 40 | 40,5 | 40,2 | 40,4 |
| Ida | 44,9 | 45,4 | 44,7 | 44,9 |
| Volta | 45 | 45,4 | 45,3 | 45,4 |
| Ida | 49,9 | 50,3 | 49,7 | 49,8 |
| Volta | 50 | 50,3 | 50,1 | 50,2 |
| Ida | 54,8 | 55,1 | 54,4 | 54,4 |
| Volta | 55 | 55,2 | 54,9 | 54,9 |

Continua Tabela A1

Continuação da Tabela A1

| | | | | |
|-------|------|------|------|------|
| Ida | 59,8 | 59,8 | 58,9 | 58,7 |
| Volta | 60 | 60 | 59,7 | 59,8 |
| Ida | 64,9 | 64,1 | 63,2 | 63 |
| Volta | 65,1 | 65,3 | 65,1 | 65,2 |
| Ida | 70 | 69,8 | 69,1 | 69 |
| Volta | 70,1 | 69,9 | 69,8 | 70,2 |
| Ida | 75,1 | 75,1 | 74,6 | 74,6 |
| Volta | 75,1 | 75,1 | 75 | 75,3 |
| Ida | 80 | 80,1 | 79,7 | 79,6 |
| Volta | 80,1 | 80,2 | 80 | 80,3 |

A Figura B2 mostra a curva de calibração para o Termômetro de mercúrio da Incoterm. O valor do coeficiente de correlação (R^2) foi de 0,9999.


Figura B2 – Curva de calibração para o Termômetro de mercúrio da marca Incoterm.

A Equação B1 representa a curva de calibração do termômetro de mercúrio.

$$T_{tp} = -0,8022 + 1,0111T_T \quad (B1)$$

sendo:

T_{tp} a temperatura do termopar padrão, ou seja, a temperatura do *setpoint* do banho termostático

T_T a temperatura lida no termômetro de mercúrio da marca Incoterm

A Figura B3 mostra a curva de calibração obtida para o termopar 1, Full Gauge, este termopar é utilizado para aferir a temperatura dentro da célula de equilíbrio.

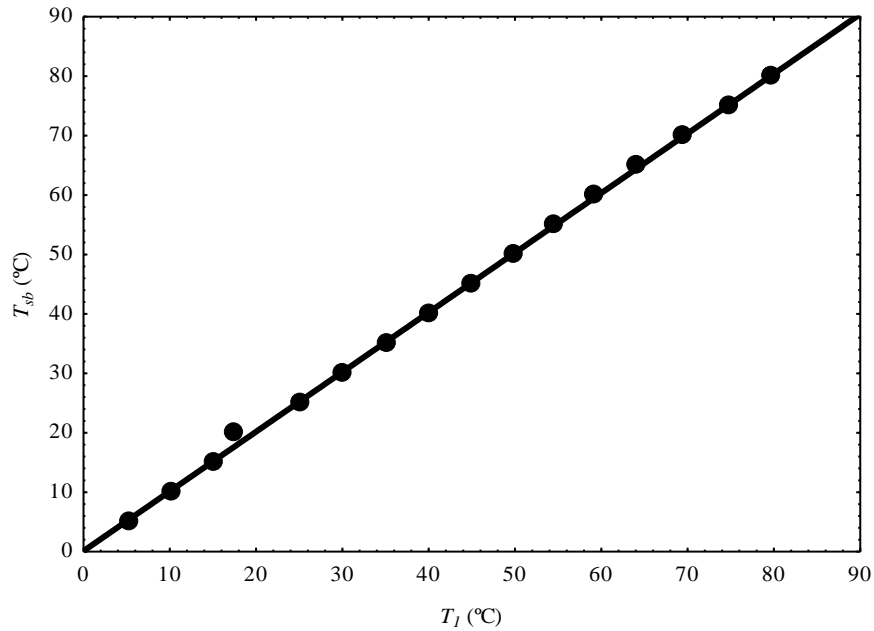


Figura B3 – Curva de calibração para o Termopar 1, Full Gauge.

A Equação B2 fornece a equação de calibração para p Termopar 1, Full Gauge. Este ajuste proveu um coeficiente de correlação (R^2) igual a 0,9999.

$$T_{tp} = 0,1058 + 1,0036T_1 \quad (B2)$$

sendo:

T_{tp} a temperatura do termopar padrão , ou seja, a temperatura do *setpoint* do banho termostático

T_1 a temperatura lida no termopar 1, Full Gauge.

A curva de calibração para o termopar 2, Full Gauge, está representada na Figura B4. Este termopar também é utilizado para aferir a temperatura dentro da célula de equilíbrio.

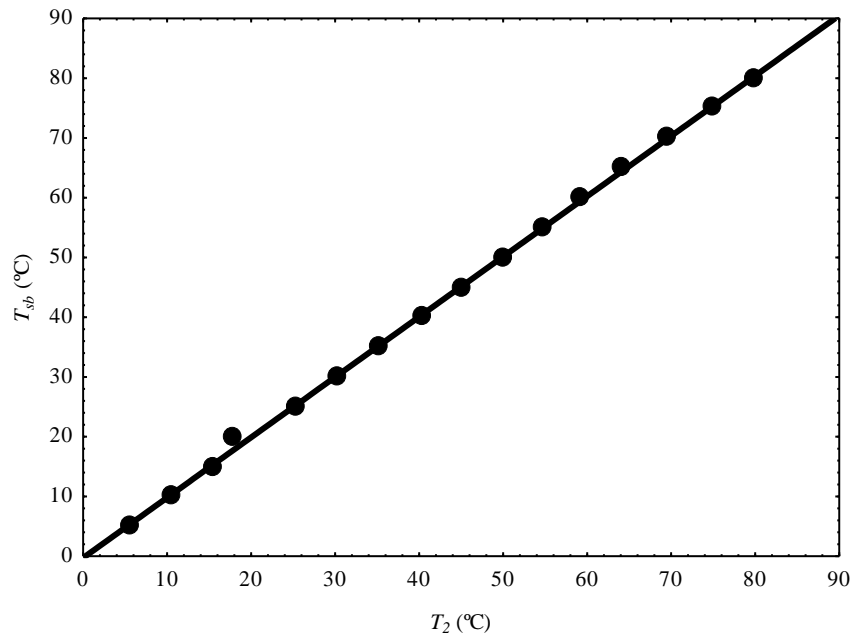


Figura B4 – Curva de calibração para o Termopar 2.

A Equação A2 fornece a equação de calibração para o Termopar 1, Full Gauge. Este ajuste proveu um coeficiente de correlação (R^2) igual a 0,9999.

$$T_{tp} = -0,2853 + 1,0087T_2 \quad (B3)$$

sendo:

T_{tp} a temperatura do termopar padrão, ou seja, a temperatura do *setpoint* do banho termostático
 T_2 a temperatura lida no termopar 2, Full Gauge.

APÊNDICE C

DADOS EXPERIMENTAIS DE SECAGEM NOS PLANEJAMENTOS DE EXPERIMENTOS

Neste apêndice estão apresentados os dados de secagem em tabelas e gráficos. Os experimentos realizados são representados por E_{ij} , onde o subscrito i representa o número do experimento e j o número da amostragem do referido experimento. Os outros experimentos ER_{ij} são réplicas realizadas nas mesmas condições, por isso os gráficos com as massas secas seriam os mesmos e m_s é a massa do béquer com a amostra e m_{sec} é a massa do béquer com a amostra seca.

C.1. Variação das massas secas da ureia em metanol + água

Tabela C1 – Variação das massas secas do planejamento de experimentos para a ureia em metanol + água no *setpoint* de temperatura de 30°C.

| Experimento | m_s (g) | m_{sec} (g) | m_{sec} (g) | m_{sec} (g) | m_{sec} (g) | m_{sec} (g) |
|-------------|-----------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| E_{11} | 57,1981 | 54,9688 | 54,9701 | 54,966 | 54,9656 | |
| E_{12} | 53,4535 | 51,17 | 51,1709 | 51,1667 | 51,1669 | |
| E_{13} | 56,6977 | 54,3888 | 54,3892 | 54,383 | 54,3826 | |
| E_{14} | 56,2502 | 53,918 | 53,9182 | 53,9138 | 53,9138 | |
| E_{21} | 50,0334 | 47,33 | 47,3339 | 47,331 | 47,3309 | |
| E_{22} | 51,643 | 48,6549 | 48,6565 | 48,6522 | 48,6521 | |
| E_{23} | 56,293 | 53,4668 | 53,4678 | 53,4644 | 53,4631 | |
| E_{24} | 52,1785 | 48,8792 | 48,8801 | 48,8771 | 48,8761 | |
| ER_{11} | 35,3722 | 32,6064 | 32,6025 | 32,6022 | 32,6004 | 32,6013 |
| ER_{12} | 34,8599 | 32,3397 | 32,3364 | 32,3364 | 32,336 | |
| ER_{13} | 35,0791 | 32,501 | 32,4978 | 32,4979 | 32,498 | |
| ER_{14} | 34,4206 | 31,877 | 31,8709 | 31,8708 | 31,8702 | |
| ER_{21} | 47,293 | 44,714 | 44,7096 | 44,7085 | 44,7069 | 44,7069 |
| ER_{22} | 33,3258 | 30,4574 | 30,4534 | 30,4528 | 30,4521 | |
| ER_{23} | 33,0405 | 30,4022 | 30,3987 | 30,3986 | 30,3977 | 30,3974 |
| ER_{24} | 33,6389 | 30,8668 | 30,8639 | 30,8633 | 30,8631 | |
| ER_{31} | 29,0769 | 26,2102 | 26,2017 | 26,2012 | 26,1988 | 26,2002 |
| ER_{32} | 28,9656 | 26,0964 | 26,0843 | 26,0833 | 26,0823 | 26,0824 |
| ER_{33} | 28,0966 | 25,1617 | 25,1515 | 25,1504 | 25,1498 | 25,1495 |
| ER_{34} | 29,8813 | 27,1253 | 27,1135 | 27,1108 | 27,1101 | |

Continua Tabela C1

Continuação da Tabela C1

| | | | | | | |
|-----------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| ER_{41} | 28,3341 | 25,517 | 25,5044 | 25,5035 | 25,5018 | 25,5028 |
| ER_{42} | 27,9746 | 25,3448 | 25,3367 | 25,3365 | 25,3351 | 25,3359 |
| ER_{43} | 27,6111 | 24,8802 | 24,8742 | 24,8732 | 24,8723 | 24,8729 |
| ER_{44} | 28,5036 | 25,7371 | 25,7353 | 25,7346 | 25,7338 | 25,7342 |
| ER_{51} | 46,1483 | 43,3259 | 43,3216 | 43,3204 | 43,3208 | |
| ER_{52} | 41,7916 | 38,9934 | 38,9933 | 38,9922 | 38,993 | |
| ER_{53} | 40,5323 | 37,8751 | 37,8705 | 37,8692 | 37,8698 | |
| ER_{54} | 38,082 | 35,4401 | 35,4361 | 35,435 | 35,4357 | |
| ER_{61} | 47,4872 | 44,849 | 44,848 | 44,8448 | 44,8444 | |
| ER_{62} | 44,9731 | 42,189 | 42,1834 | 42,1816 | 42,1815 | |
| ER_{63} | 51,0541 | 48,4091 | 48,4035 | 48,4022 | 48,4015 | |
| ER_{64} | 42,595 | 39,7892 | 39,7835 | 39,7823 | 39,7817 | |
| ER_{71} | 29,7522 | 27,0716 | 27,0667 | 27,0664 | 27,0653 | |
| ER_{72} | 28,8138 | 26,1385 | 26,1377 | 26,1361 | 26,1358 | |
| ER_{73} | 28,4016 | 25,6958 | 25,694 | 25,6934 | 25,6915 | 25,6911 |
| ER_{74} | 28,1863 | 25,443 | 25,4406 | 25,4402 | 25,4382 | 25,4379 |
| ER_{81} | 27,5062 | 24,8289 | 24,8284 | 24,8282 | 24,8269 | 24,8268 |
| ER_{82} | 28,0848 | 25,3863 | 25,3845 | 25,384 | 25,3833 | |
| ER_{83} | 27,7526 | 25,0155 | 25,0127 | 25,012 | 25,0111 | 25,0114 |
| ER_{84} | 28,9807 | 26,1001 | 26,0972 | 26,0969 | 26,0957 | 26,0954 |

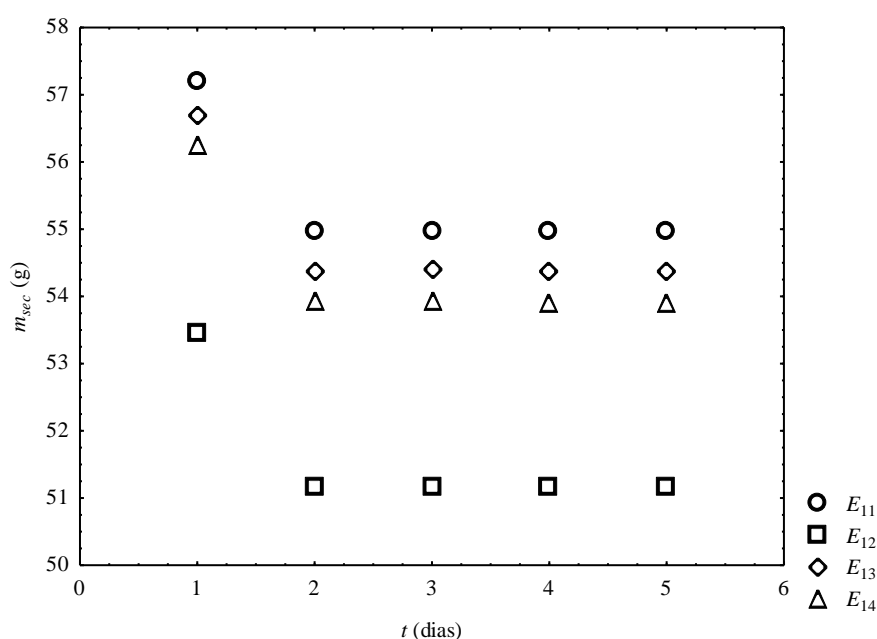


Figura C1 – Comportamento no processo de secagem do planejamento de experimentos da ureia em metanol + água (0% metanol).

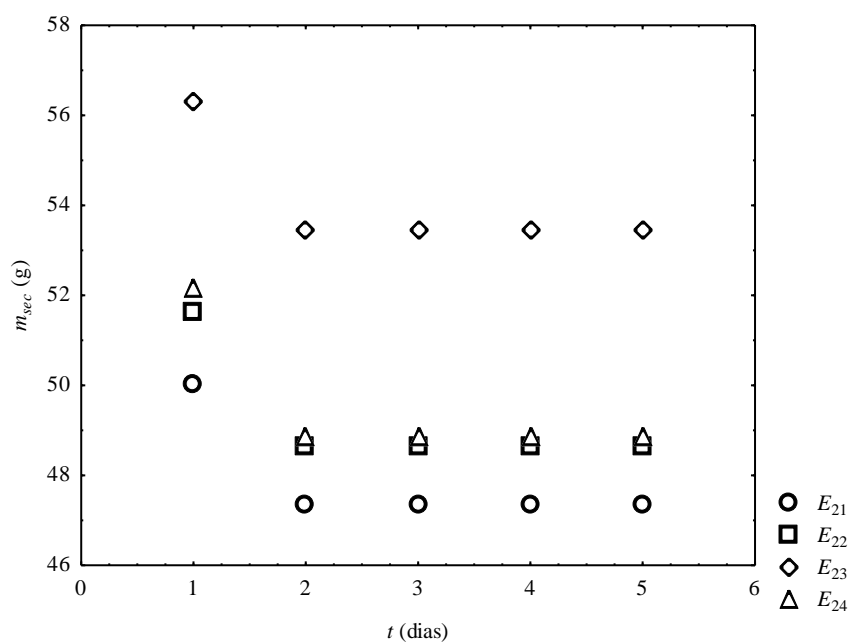


Figura C2– Comportamento no processo de secagem do planejamento de experimentos da ureia em metanol+água (100% metanol).

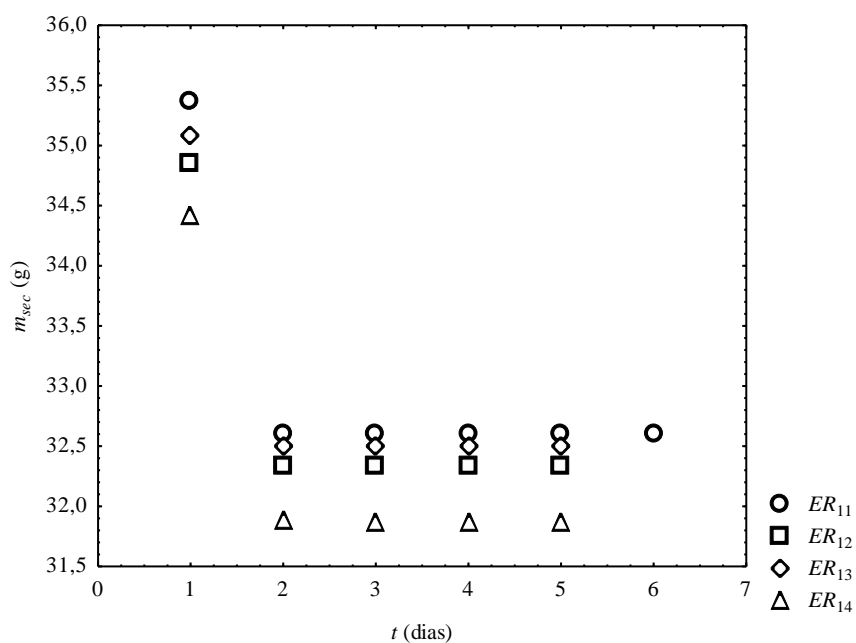


Figura C3– Comportamento no processo de secagem do planejamento de experimentos da ureia em metanol + água (50% metanol).

C.2. Variação das massas secas da ureia em isopropanol + água

Tabela C2– Variação das massas secas do planejamento de experimentos para a ureia em isopropanol + água no *setpoint* de temperatura de 35°C.

| Experimento | m_s (g) | m_{sec} (g) | m_{sec} (g) | m_{sec} (g) | m_{sec} (g) |
|-------------|-----------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| E_{11} | 41,4745 | 39,0350 | 39,0127 | 39,0082 | 39,0077 |
| E_{12} | 42,4942 | 40,0291 | 40,0210 | 40,0182 | 40,0184 |
| E_{13} | 38,1441 | 35,7030 | 35,6980 | 35,6960 | 35,6963 |
| E_{14} | 42,6574 | 40,1939 | 40,1882 | 40,1857 | 40,1858 |
| E_{21} | 43,6712 | 39,7618 | 39,7614 | 39,7600 | 39,7611 |
| E_{22} | 40,8628 | 37,9704 | 36,9697 | 36,9676 | 36,9686 |
| E_{23} | 49,8885 | 46,1242 | 46,1240 | 46,1219 | 46,1227 |
| E_{24} | 46,2310 | 42,5575 | 42,5572 | 42,5548 | 42,5556 |
| ER_{11} | 38,9248 | 35,8961 | 35,8857 | 35,8841 | 35,8844 |
| ER_{12} | 46,2492 | 43,3849 | 43,3815 | 43,3798 | 43,3801 |
| ER_{13} | 39,5048 | 36,4916 | 36,4870 | 36,4855 | 36,4859 |
| ER_{14} | 40,3363 | 37,0939 | 37,0895 | 37,0879 | 37,0874 |
| ER_{21} | 40,6551 | 37,5039 | 37,4985 | 37,4964 | 37,4971 |
| ER_{22} | 39,1763 | 36,0421 | 36,0374 | 36,0353 | 36,0355 |
| ER_{23} | 42,4778 | 39,2395 | 39,2268 | 39,2248 | 39,2252 |
| ER_{24} | 41,4100 | 38,4660 | 38,4606 | 38,4589 | 38,4590 |

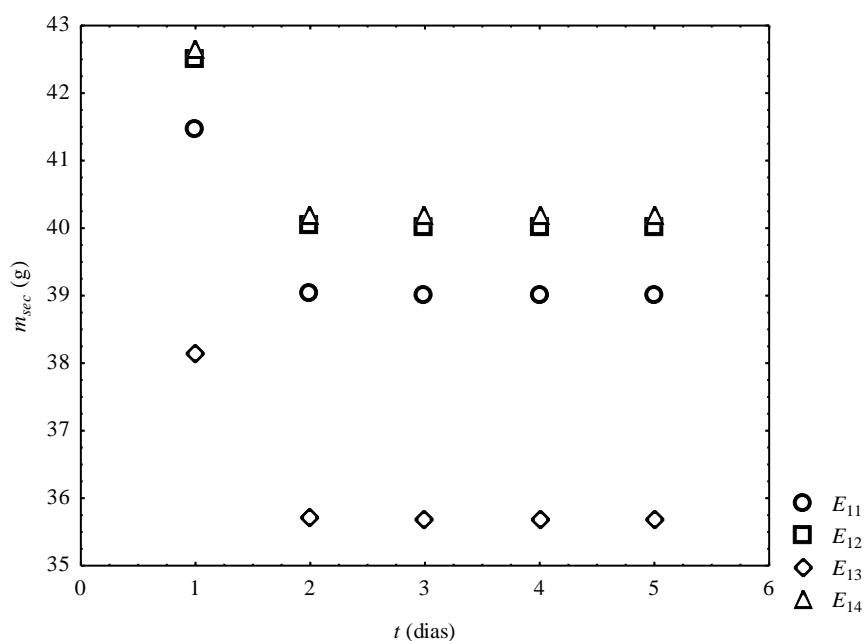


Figura C4 – Comportamento no processo de secagem do planejamento de experimentos da ureia em isopropanol + água (0% isopropanol).

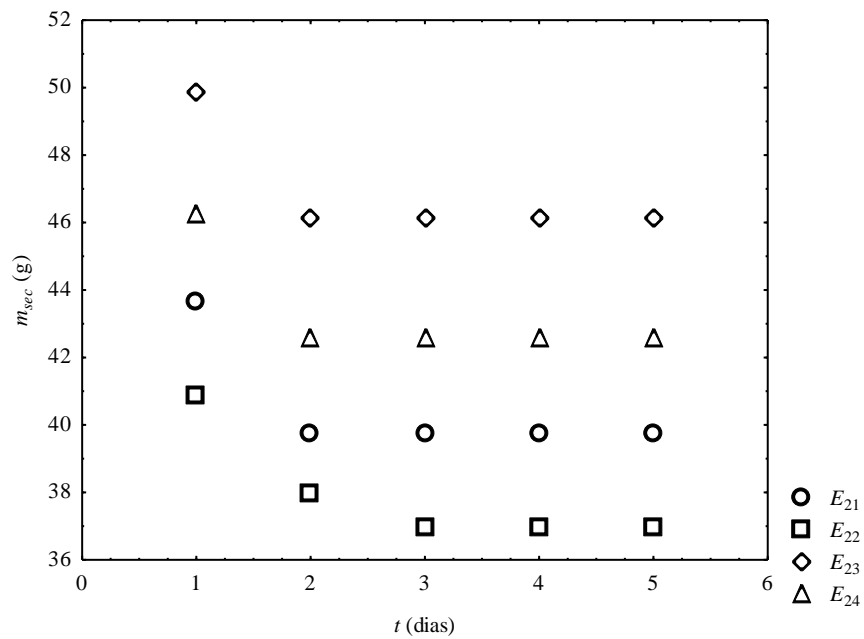


Figura C5 – Comportamento no processo de secagem do planejamento de experimentos da ureia em isopropanol + água (100% isopropanol).

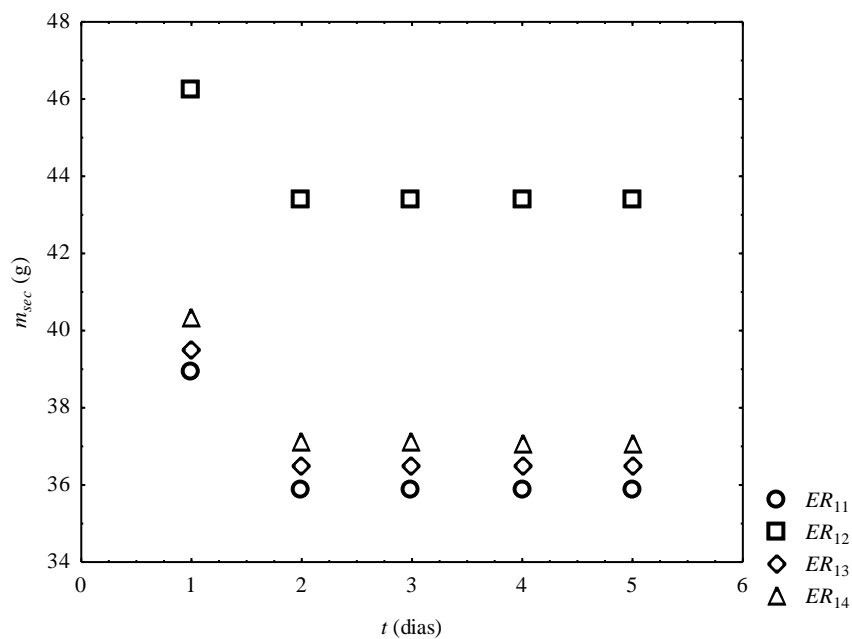


Figura C6 – Comportamento no processo de secagem do planejamento de experimentos da ureia em isopropanol + água (50% isopropanol).

Os outros experimentos ER são réplicas realizadas nas mesmas condições, por isso os gráficos com as massas secas seriam os mesmos.

C.3. Variação das massas secas da ureia em etanol + água

Tabela C3– Variação das massas secas do planejamento de experimentos para a ureia em etanol + água no *setpoint* de temperatura de 35°C.

| Experimento | m_s (g) | m_{sec} (g) | m_{sec} (g) | m_{sec} (g) | m_{sec} (g) | m_{sec} (g) |
|-------------|-----------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| E_{11} | 41,3641 | 38,6846 | 38,6827 | 38,6820 | 38,6812 | 38,6813 |
| E_{12} | 41,0435 | 38,4980 | 38,4965 | 38,4953 | 38,4937 | 38,4940 |
| E_{13} | 39,7018 | 37,2329 | 37,2259 | 37,2233 | 37,2217 | 37,2219 |
| E_{14} | 39,8701 | 37,4244 | 37,4207 | 37,4184 | 37,4162 | 37,4164 |
| E_{21} | 35,7404 | 32,2088 | 32,2074 | 32,2076 | 32,2014 | 32,2013 |
| E_{22} | 35,5201 | 31,4244 | 31,4237 | 31,4236 | 31,4212 | 31,4212 |
| E_{23} | 39,1595 | 35,2189 | 35,2177 | 35,2175 | 35,2160 | 35,2157 |
| E_{24} | 37,0056 | 33,2904 | 33,2893 | 33,2888 | 33,2882 | 33,2880 |
| ER_{11} | 39,2026 | 36,9063 | 36,9043 | 36,9035 | 36,9037 | |
| ER_{12} | 35,1486 | 32,8644 | 32,8632 | 32,8622 | 32,8623 | |
| ER_{13} | 38,8358 | 36,5536 | 36,5519 | 36,5508 | 36,5512 | |
| ER_{14} | 39,0603 | 36,7706 | 36,7683 | 36,7670 | 36,7677 | |
| ER_{21} | 35,4080 | 33,0638 | 33,0589 | 33,0578 | 33,0579 | |
| ER_{22} | 36,1557 | 33,9168 | 33,9138 | 33,9125 | 33,9130 | |
| ER_{23} | 37,0201 | 34,8881 | 34,8845 | 34,8835 | 34,8840 | |
| ER_{24} | 37,9891 | 35,6766 | 35,6710 | 35,6702 | 35,6702 | |

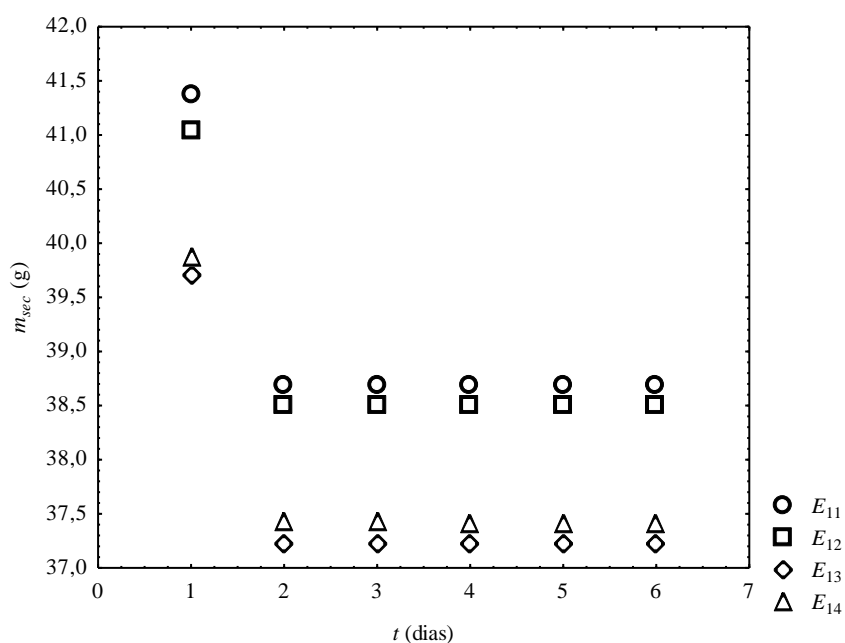


Figura C7 – Comportamento no processo de secagem do planejamento de experimentos da ureia em etanol + água (0% etanol).

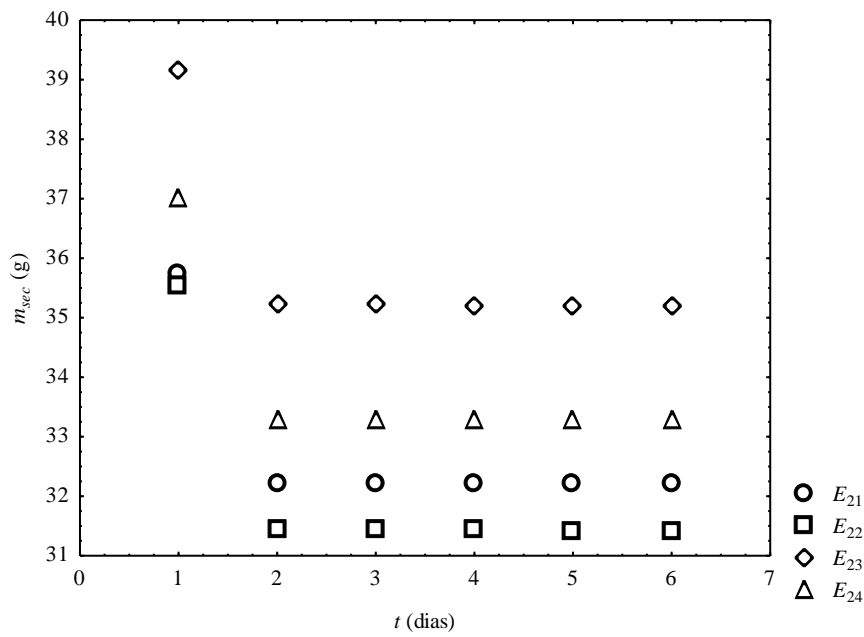


Figura C8 – Comportamento no processo de secagem do planejamento de experimentos da ureia em etanol + água (100% etanol).

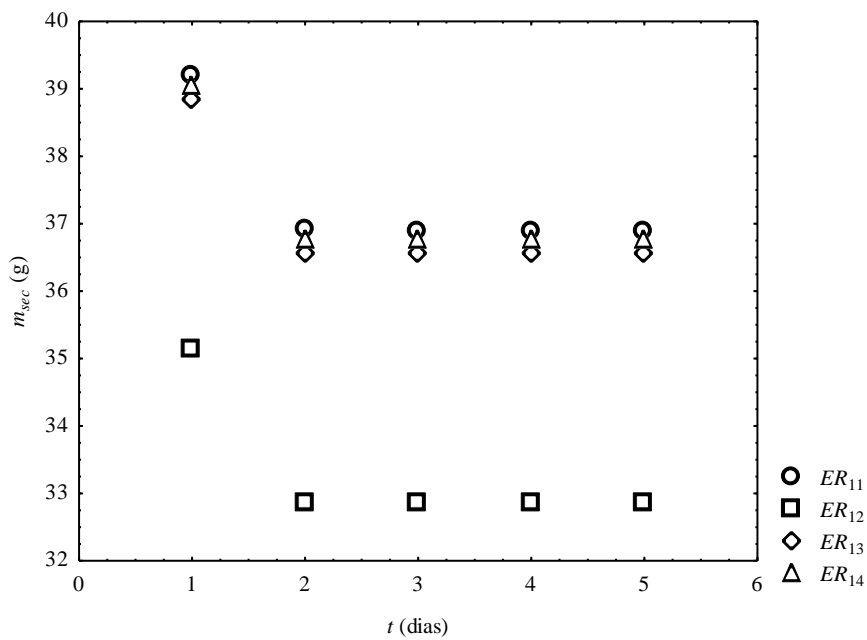


Figura C9 – Comportamento no processo de secagem do planejamento de experimentos da ureia em etanol + água (50% etanol).

Os outros experimentos *ER* são réplicas realizadas nas mesmas condições, por isso os gráficos com as massas secas seriam os mesmos.

C.4. Variação das massas secas da ureia em metanol + isopropanol

Tabela C4– Variação das massas secas do planejamento de experimentos para a ureia em isopropanol + metanol no *setpoint* de temperatura de 30°C.

| Experimento | m_s (g) | m_{sec} (g) | m_{sec} (g) | m_{sec} (g) | m_{sec} (g) | m_{sec} (g) |
|-------------|-----------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| E_{11} | 38,8578 | 35,0354 | 35,0346 | 35,0349 | 35,0347 | |
| E_{12} | 44,9432 | 41,1556 | 41,1544 | 41,1546 | 41,1540 | |
| E_{13} | 35,8985 | 32,1095 | 32,1085 | 32,1082 | 42,1078 | |
| E_{14} | 40,7316 | 36,9470 | 36,9444 | 36,9442 | 36,9431 | |
| E_{21} | 40,9875 | 37,2861 | 37,2828 | 37,2816 | 37,2806 | |
| E_{22} | 38,0328 | 34,4365 | 34,4296 | 34,4270 | 34,4259 | |
| E_{23} | 40,3228 | 36,9988 | 36,9911 | 36,9894 | 36,9881 | |
| E_{24} | 40,7454 | 37,4785 | 37,4716 | 37,4701 | 37,4696 | |
| ER_{11} | 43,9127 | 40,3467 | 40,3457 | 40,3450 | 40,3443 | 40,3445 |
| ER_{12} | 43,8871 | 40,0922 | 40,0913 | 40,0907 | 40,0893 | 40,0888 |
| ER_{13} | 39,7503 | 35,9428 | 35,9419 | 35,9417 | 35,9388 | 35,9379 |
| ER_{14} | 44,5552 | 40,8192 | 40,8182 | 40,8182 | 40,8149 | 40,8141 |
| ER_{21} | 37,5518 | 33,6277 | 33,6256 | 33,6250 | 33,6231 | 33,6224 |
| ER_{22} | 37,0165 | 33,1486 | 33,1474 | 33,1473 | 33,1450 | 33,1446 |
| ER_{23} | 42,2847 | 38,5144 | 38,5132 | 38,5128 | 38,5104 | 38,5096 |
| ER_{24} | 36,2831 | 32,4758 | 32,4746 | 32,4747 | 32,4714 | 32,4710 |

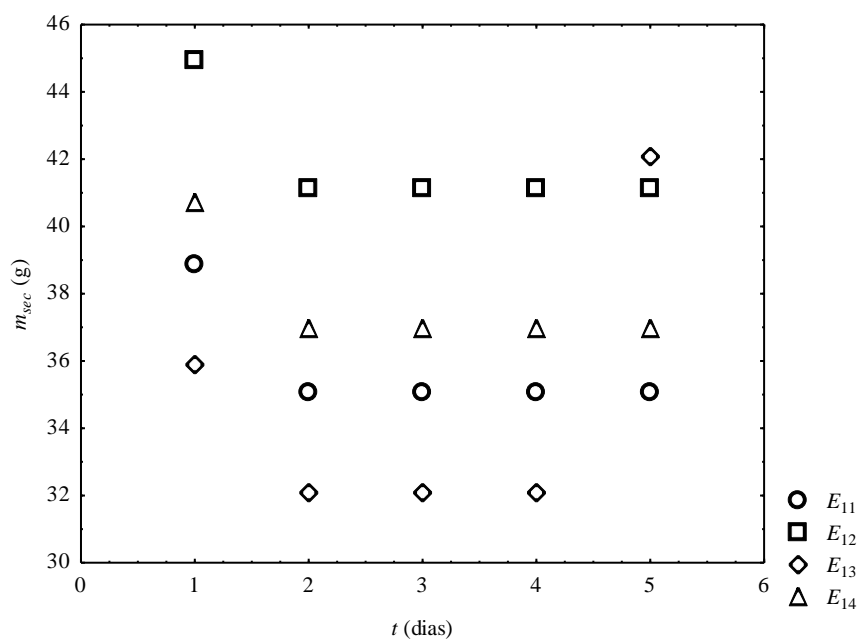


Figura C10 – Comportamento no processo de secagem do planejamento de experimentos da ureia em metanol + isopropanol (100% isopropanol).

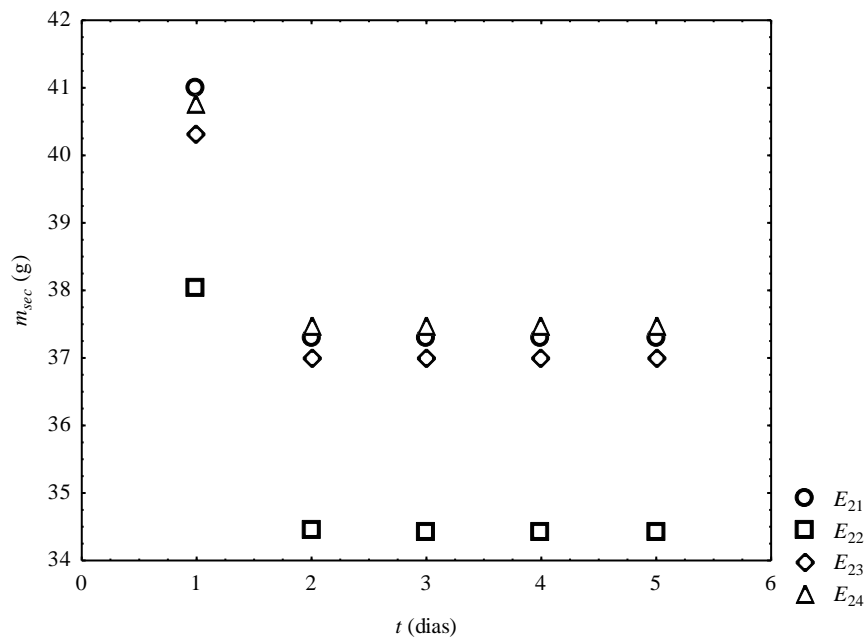


Figura C11 – Comportamento no processo de secagem do planejamento de experimentos da ureia em metanol + isopropanol (100% metanol).

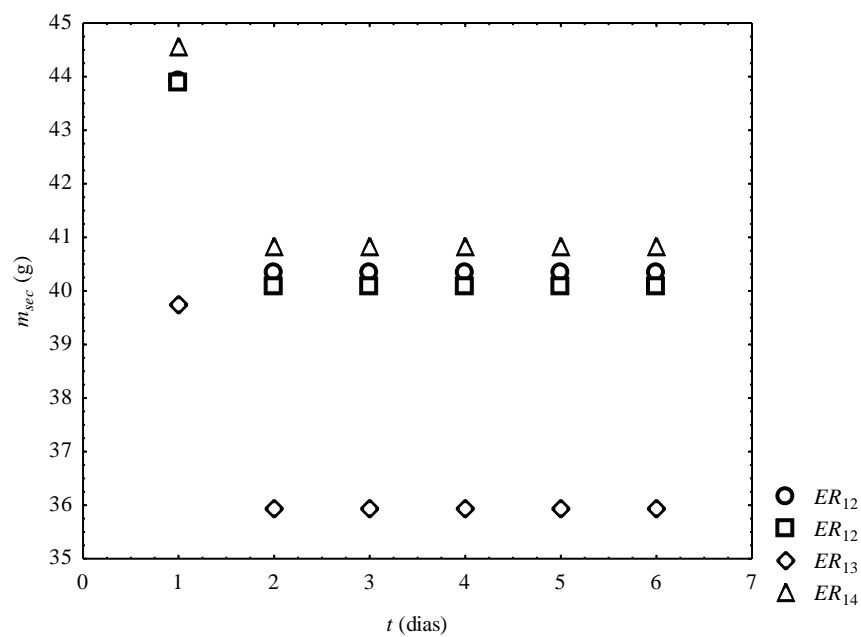


Figura C12 – Comportamento no processo de secagem do planejamento de experimentos da ureia em metanol + isopropanol (50% metanol + 50% isopropanol).

C.5. Variação das massas secas da ureia em etanol + isopropanol

Tabela C5– Variação das massas secas do planejamento de experimentos para a ureia em isopropanol + etanol no *setpoint* de temperatura de 35°C.

| Experimento | m_s (g) | m_{sec} (g) | m_{sec} (g) | m_{sec} (g) | m_{sec} (g) | m_{sec} (g) |
|-------------|-----------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| E_{11} | 45,9062 | 42,7788 | 42,7771 | 42,7774 | 42,7764 | 42,7762 |
| E_{12} | 41,3238 | 38,2109 | 38,2071 | 38,2074 | 38,2057 | 38,2057 |
| E_{13} | 35,5145 | 32,3528 | 32,3473 | 32,3475 | 32,3459 | 32,3458 |
| E_{14} | 40,4517 | 37,3274 | 37,3162 | 37,3157 | 37,3138 | 37,3136 |
| E_{21} | 54,1960 | 51,0400 | 51,0380 | 51,0368 | 51,0356 | 51,0354 |
| E_{22} | 51,4289 | 48,2944 | 48,2909 | 48,2896 | 48,2866 | 48,2867 |
| E_{23} | 51,3420 | 48,1381 | 48,1351 | 48,1336 | 48,1307 | 48,1310 |
| E_{24} | 49,8240 | 46,8199 | 46,8162 | 46,8146 | 46,8122 | 46,8117 |
| ER_{11} | 37,5173 | 33,6404 | 33,6395 | 33,6382 | 33,6382 | |
| ER_{12} | 39,9966 | 36,2585 | 36,2580 | 36,2565 | 36,2563 | |
| ER_{13} | 39,8319 | 36,4609 | 36,4602 | 36,4584 | 36,4579 | |
| ER_{14} | 40,6748 | 36,7752 | 36,7735 | 36,7717 | 36,7712 | |
| ER_{21} | 45,3855 | 41,2427 | 41,2418 | 41,2414 | 41,2406 | |
| ER_{22} | 39,1438 | 35,1156 | 35,1152 | 35,1138 | 35,1129 | |
| ER_{23} | 38,4001 | 34,2309 | 34,2299 | 34,2288 | 34,2274 | |
| ER_{24} | 43,1161 | 39,7873 | 39,7854 | 39,7841 | 39,7829 | |

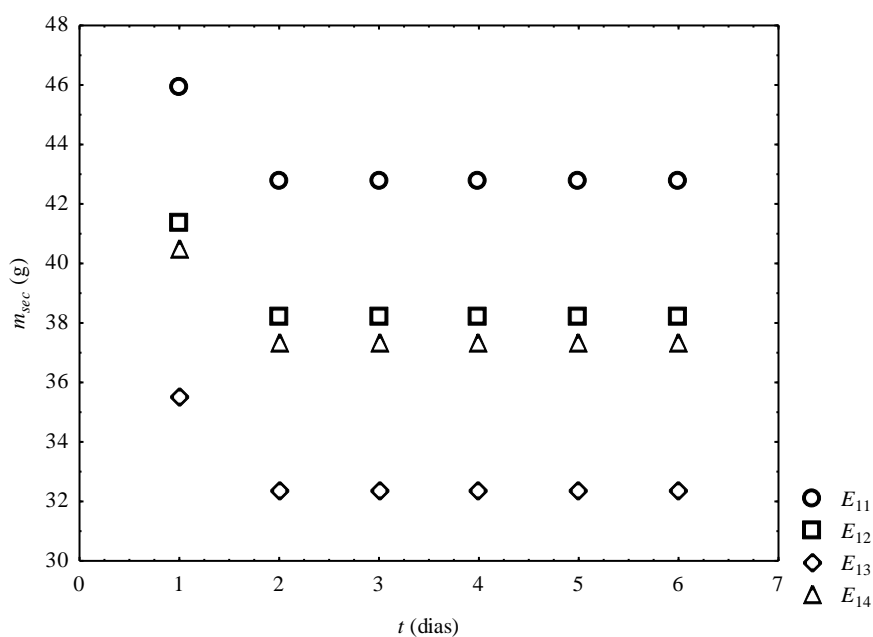


Figura C13 – Comportamento no processo de secagem do planejamento de experimentos da ureia em etanol + isopropanol (100% isopropanol).

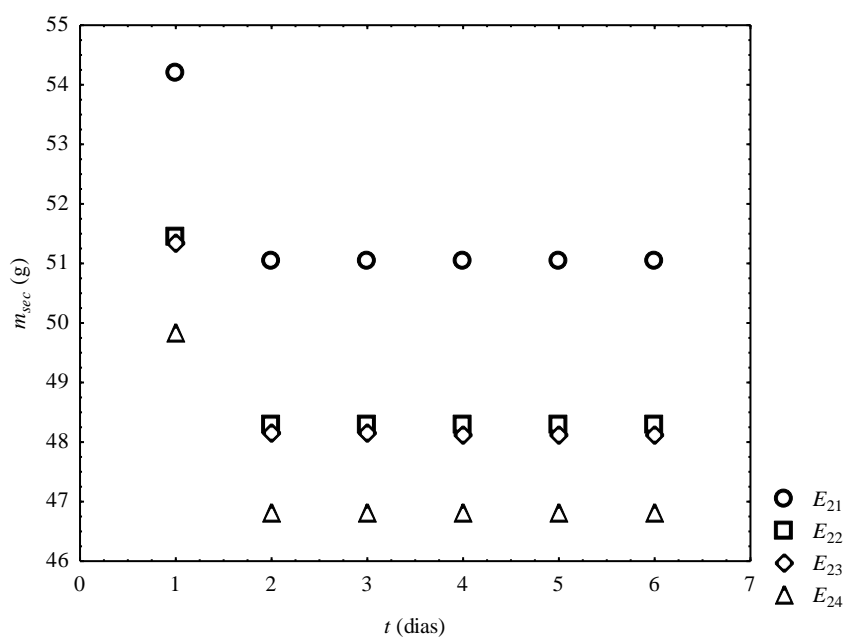


Figura C14 – Comportamento no processo de secagem do planejamento de experimentos da ureia em etanol + isopropanol (100% etanol).

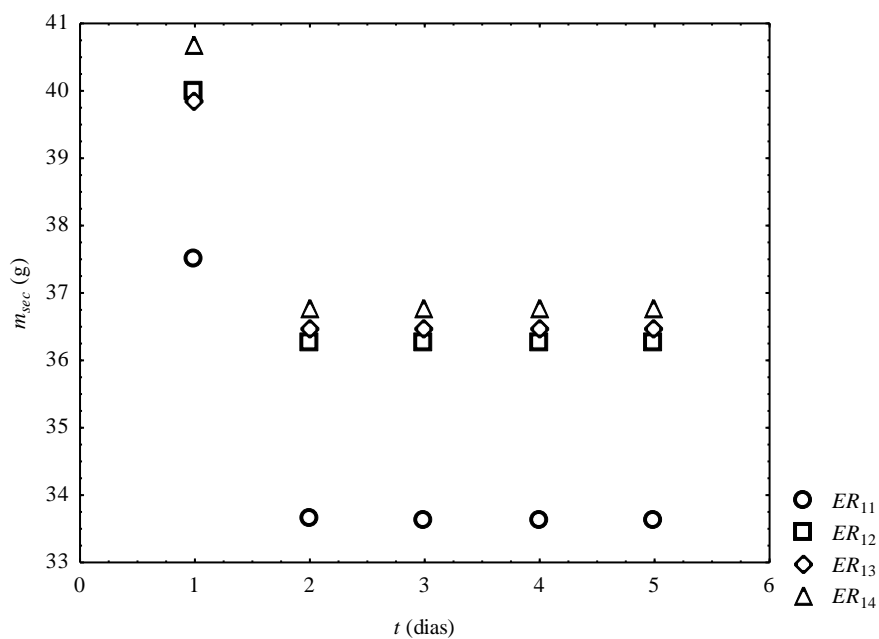


Figura C15 – Comportamento no processo de secagem do planejamento de experimentos da ureia em etanol + isopropanol (50% etanol + 50% isopropanol).

C.6. Variação das massas secas da ureia em metanol + etanol

Tabela C6– Variação das massas secas do planejamento de experimentos para a ureia em metanol + etanol no *setpoint* de temperatura de 30°C.

| Experimento | m_s (g) | m_{sec} (g) | m_{sec} (g) | m_{sec} (g) | m_{sec} (g) | m_{sec} (g) |
|-------------|-----------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| E_{11} | 36,7220 | 33,7117 | 33,7100 | 33,7099 | 33,7091 | |
| E_{12} | 42,8569 | 39,8197 | 39,8180 | 39,8181 | 39,8171 | |
| E_{13} | 39,8194 | 36,7081 | 36,7059 | 36,7053 | 36,7054 | |
| E_{14} | 38,8135 | 36,6427 | 36,6480 | 36,6481 | 36,6470 | |
| E_{21} | 38,3844 | 35,3011 | 35,2984 | 35,2954 | 35,2941 | 35,2928 |
| E_{22} | 43,6033 | 40,5267 | 40,5240 | 40,5209 | 40,5192 | 40,5185 |
| E_{23} | 44,9344 | 41,7558 | 41,7523 | 41,7480 | 41,7454 | 41,7441 |
| E_{24} | 38,5643 | 35,0579 | 35,0543 | 35,0500 | 35,0477 | 35,0466 |
| ER_{11} | 43,4240 | 39,1877 | 39,1859 | 39,1852 | 39,1843 | 39,1836 |
| ER_{12} | 37,9118 | 33,7763 | 33,7750 | 33,7740 | 33,7725 | 33,7717 |
| ER_{13} | 40,1937 | 36,1445 | 36,1429 | 36,1423 | 36,1407 | 36,1396 |
| ER_{14} | 40,7883 | 36,6888 | 36,6870 | 36,6865 | 36,6837 | 36,6829 |
| ER_{21} | 39,7094 | 35,7262 | 35,7248 | 35,7240 | 35,7235 | |
| ER_{22} | 47,1697 | 43,0295 | 43,0277 | 43,0271 | 43,0262 | |
| ER_{23} | 48,7144 | 44,7280 | 44,7262 | 44,7258 | 44,7249 | |
| ER_{24} | 39,4372 | 35,2777 | 35,2757 | 35,2747 | 35,2722 | |

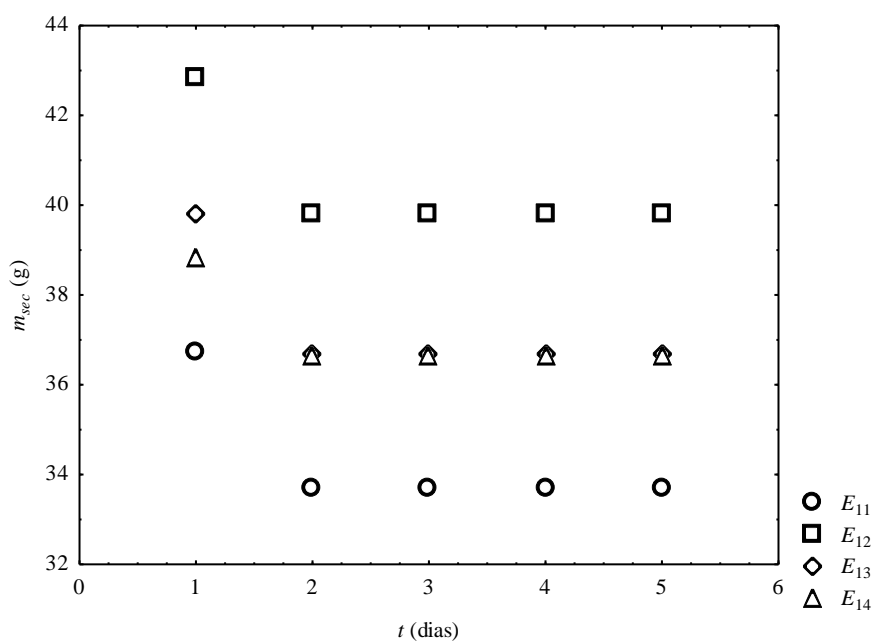


Figura C16 – Comportamento no processo de secagem do planejamento de experimentos da ureia em metanol + etanol (100% etanol).

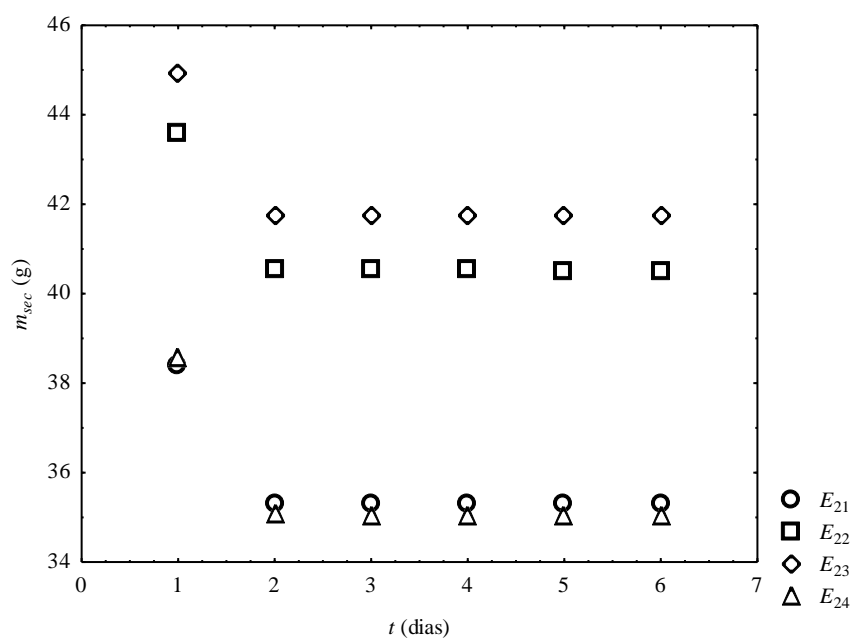


Figura C17 – Comportamento no processo de secagem do planejamento de experimentos da ureia em metanol + etanol (100% metanol).

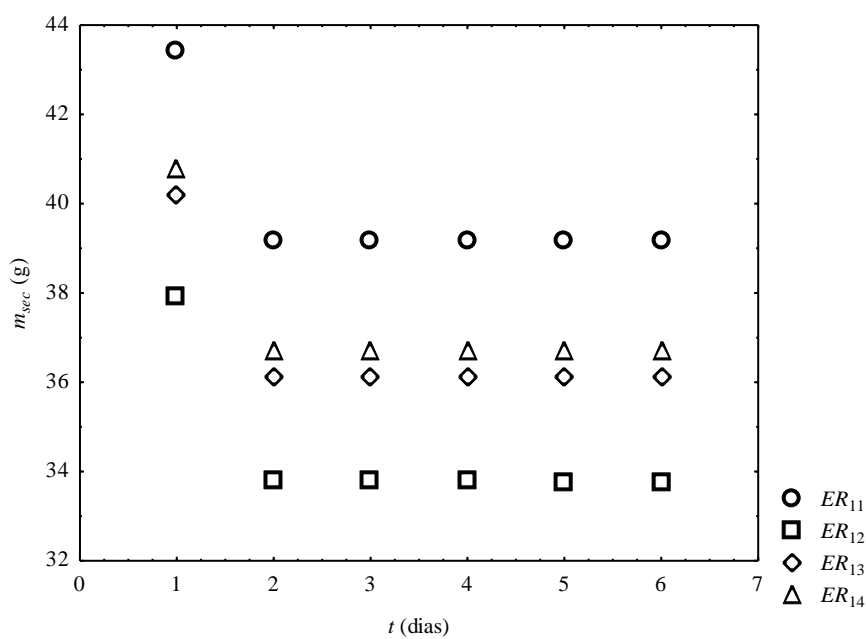


Figura C18 – Comportamento no processo de secagem do planejamento de experimentos da ureia em metanol + etanol (50% metanol + 50% etanol).

APÊNDICE D

TRATAMENTO ESTATÍSTICO DOS PLANEJAMENTOS COMPOSTOS CENTRAIS

Neste apêndice estão apresentados os tratamentos estatísticos para todos os PCC realizados nesta dissertação.

D.1. Tratamento estatístico para o PCC Metanol + Água

A Tabela D.1 mostra os resultados dos parâmetros avaliados para a resposta solubilidade da ureia obtidos por regressão múltipla com o auxílio do software Statistica® 7.0, considerando uma probabilidade de erro máximo (p) de 5%. O quadrado de do coeficiente de correlação (r^2) para a solubilidade foi de 0,994 e obteve-se um F calculado de 488,356. Os valores em negrito na Tabela D.1 representam as variáveis significativas para a resposta avaliada.

Tabela D.1 – Resultado da regressão múltipla para a variável resposta solubilidade da ureia para o PCC metanol + água.

| Variáveis Dependentes | Coeficiente | Desvio Padrão do Coeficiente | t de Student | p |
|----------------------------|---------------|---------------------------------|-------------------|---------------|
| Valor Médio | 0,260 | 0,002 | 120,652 | 0,000 |
| Temperatura (L) | 0,092 | 0,002 | 42,736 | 0,000 |
| Concentração (L) | -0,047 | 0,002 | -21,717 | 0,000 |
| Temperatura (Q) | 0,011 | 0,002 | 4,904 | 0,0006 |
| Concentração (Q) | -0,023 | 0,002 | -10,795 | 0,000 |
| Temperatura x Concentração | -0,005 | 0,003 | -1,769 | 0,1072 |

As Figuras D.1, D.2 e D.3 mostram os valores preditos versus dos resíduos, valores observados versus resíduos e valores observados versus valores preditos, respectivamente, para a variável resposta solubilidade da ureia. É possível notar nas Figuras D.1 e D.2 a distribuição normal e aleatória dos resíduos dos dados obtidos. Na Figura D.3, observa-se que, de acordo com o r^2 obtido, 99,4% da variabilidade dos dados de solubilidade da ureia foram explicados pela equação geral do modelo obtida pela combinação de todas as variáveis

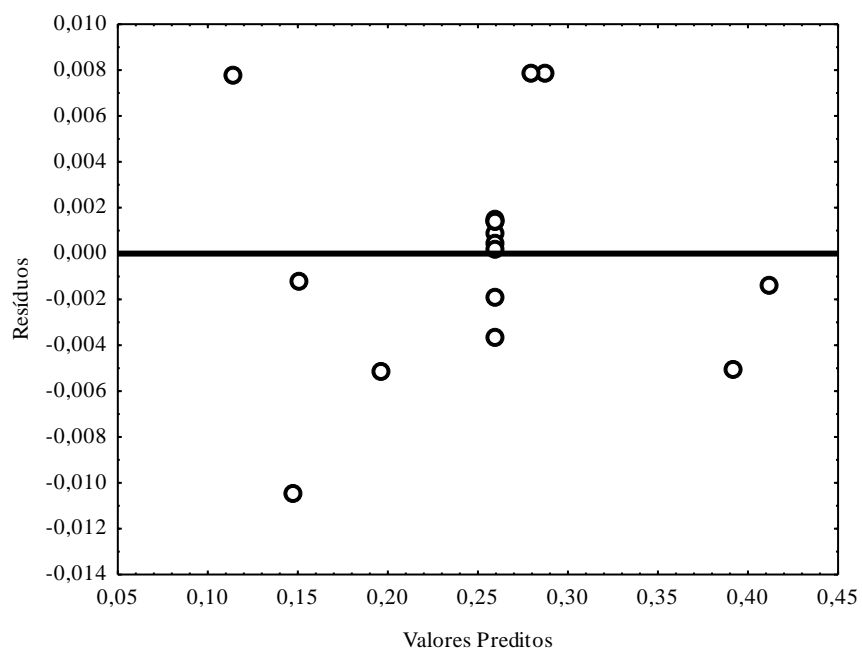


Figura D.1 – Valores preditos versus resíduos para a variável independente solubilidade da ureia para o PCC metanol + água.

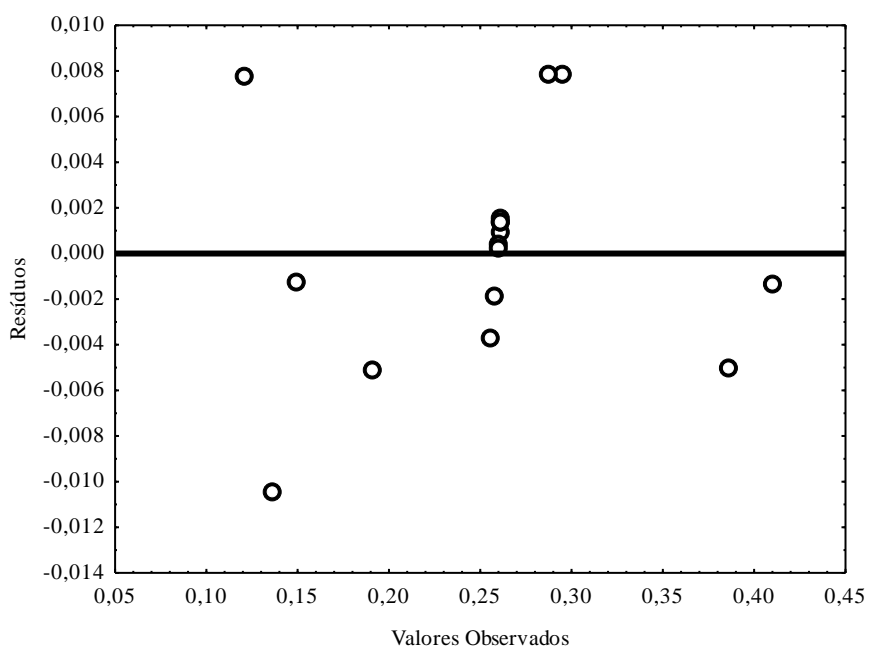


Figura D.2 – Valores observados versus resíduos para a variável independente solubilidade da ureia para o PCC metanol + água.

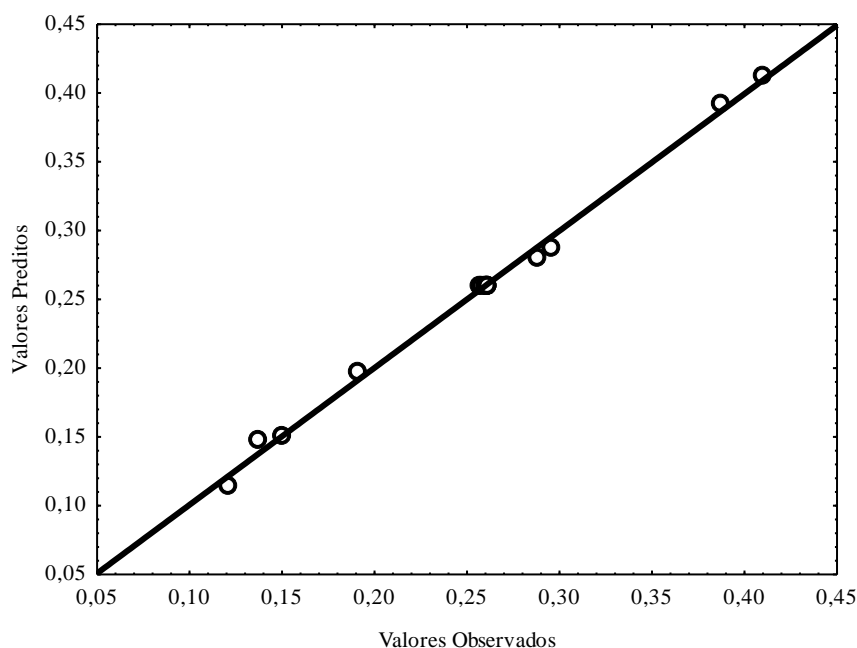


Figura D.3 – Valores observados versus valores preditos para a variável independente solubilidade da ureia para o PCC metanol + água.

D.2. Planejamento de experimentos da ureia em etanol + água

A Tabela D.2 mostra os resultados dos parâmetros avaliados para a resposta solubilidade da ureia obtidos por regressão múltipla com o auxílio do software Statistica® 7.0, considerando uma probabilidade de erro máximo (p) de 5%. O quadrado de do coeficiente de correlação (r^2) para a solubilidade foi de 0,982 e obteve-se um F calculado de 115,741. Os valores em negrito na Tabela D.2 representam as variáveis significativas para a resposta avaliada.

As Figuras D.4, D.5 e D.6 mostram os valores preditos versus dos resíduos, valores observados versus resíduos e valores observados versus valores preditos, respectivamente, para a variável resposta solubilidade da ureia. É possível notar nas Figuras D.4 e D.5 a distribuição normal e aleatória dos resíduos dos dados obtidos. Na Figura D.6, observa-se que, de acordo com o r^2 obtido, 98,2% da variabilidade dos dados de solubilidade da ureia foram explicados pela equação geral do modelo obtida pela combinação de todas as variáveis.

Tabela D.2 – Resultado da regressão múltipla para a variável resposta solubilidade da ureia para o PCC etanol + água.

| Variáveis Dependentes | Coeficiente | Desvio Padrão do Coeficiente | <i>t</i> de Student | <i>p</i> |
|----------------------------|---------------|---------------------------------|------------------------|----------------|
| Valor Médio | 0,288 | 0,011 | 25,339 | 0,00001 |
| Temperatura (L) | 0,090 | 0,005 | 16,686 | 0,00007 |
| Concentração (L) | -0,082 | 0,005 | -15,242 | 0,0001 |
| Temperatura (Q) | 0,013 | 0,007 | 1,835 | 0,1403 |
| Concentração (Q) | -0,051 | 0,007 | -6,290 | 0,0033 |
| Temperatura x Concentração | -0,014 | 0,008 | -1,799 | 0,1463 |

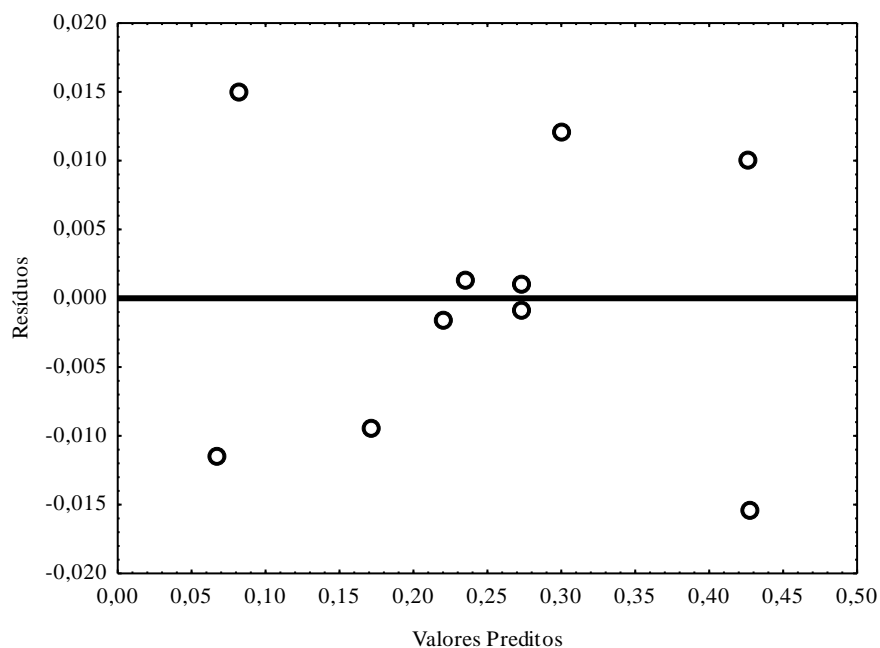


Figura D.4 – Valores preditos versus resíduos para a variável independente solubilidade da ureia para o PCC etanol + água.

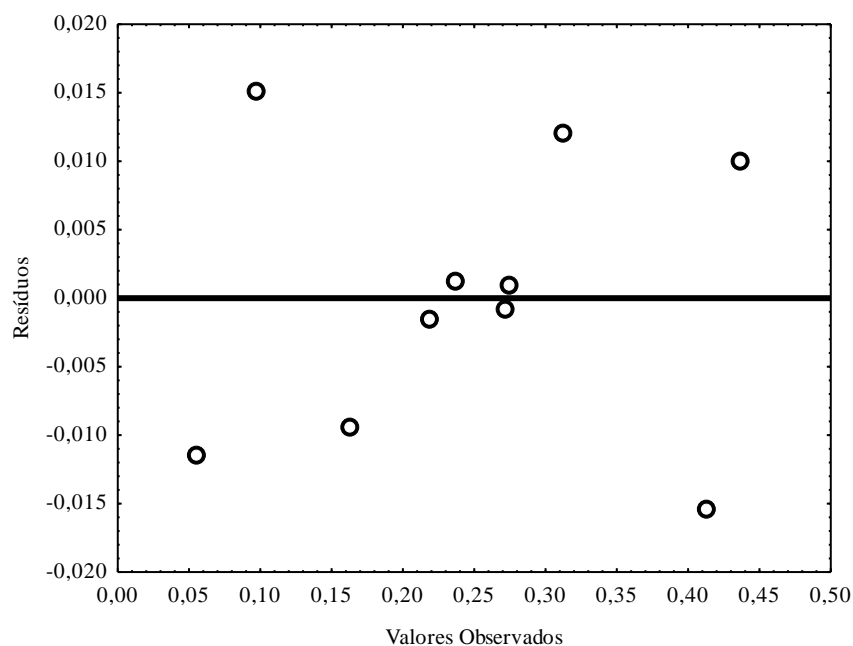


Figura D.5 – Valores observados versus resíduos para a variável independente solubilidade da ureia para o PCC etanol + água.

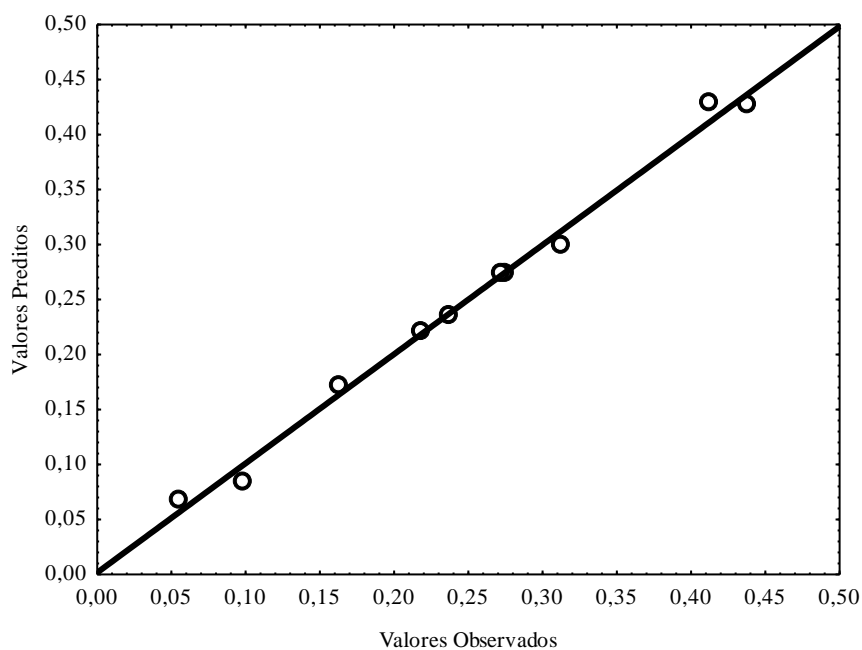


Figura D.6 – Valores observados versus valores preditos para a variável independente solubilidade da ureia para o PCC etanol + água.

D.3. Planejamento de experimentos da ureia em isopropanol + água

A Tabela D.3 mostra os resultados dos parâmetros avaliados para a resposta solubilidade da ureia obtidos por regressão múltipla com o auxílio do software Statistica® 7.0, considerando uma probabilidade de erro máximo (p) de 5%. O quadrado de do coeficiente de correlação (r^2) para a solubilidade foi de 0,977 e obteve-se um F calculado de 83,991. Os valores em negrito na Tabela D.3 representam as variáveis significativas para a resposta avaliada.

Tabela D.3 – Resultado da regressão múltipla para a variável resposta solubilidade da ureia para o PCC isopropanol + água.

| Variáveis Dependentes | Coeficiente | Desvio Padrão do Coeficiente | t de Student | p |
|----------------------------|---------------|---------------------------------|-------------------|----------------|
| Valor Médio | 0,286 | 0,013 | 20,751 | 0,00003 |
| Temperatura (L) | 0,088 | 0,007 | 13,319 | 0,0001 |
| Concentração (L) | -0,091 | 0,007 | -13,721 | 0,0001 |
| Temperatura (Q) | 0,010 | 0,009 | 1,092 | 0,3362 |
| Concentração (Q) | -0,055 | 0,009 | -5,828 | 0,0043 |
| Temperatura x Concentração | -0,020 | 0,009 | -2,126 | 0,1006 |

As Figuras D.7, D.8 e D.9 mostram os valores preditos versus dos resíduos, valores observados versus resíduos e valores observados versus valores preditos, respectivamente, para a variável resposta solubilidade da ureia. É possível notar nas Figuras D.7 e D.8 a distribuição normal e aleatória dos resíduos dos dados obtidos. Na Figura D.9, observa-se que, de acordo com o r^2 obtido, 97,7% da variabilidade dos dados de solubilidade da ureia foram explicados pela equação geral do modelo obtida pela combinação de todas as variáveis.

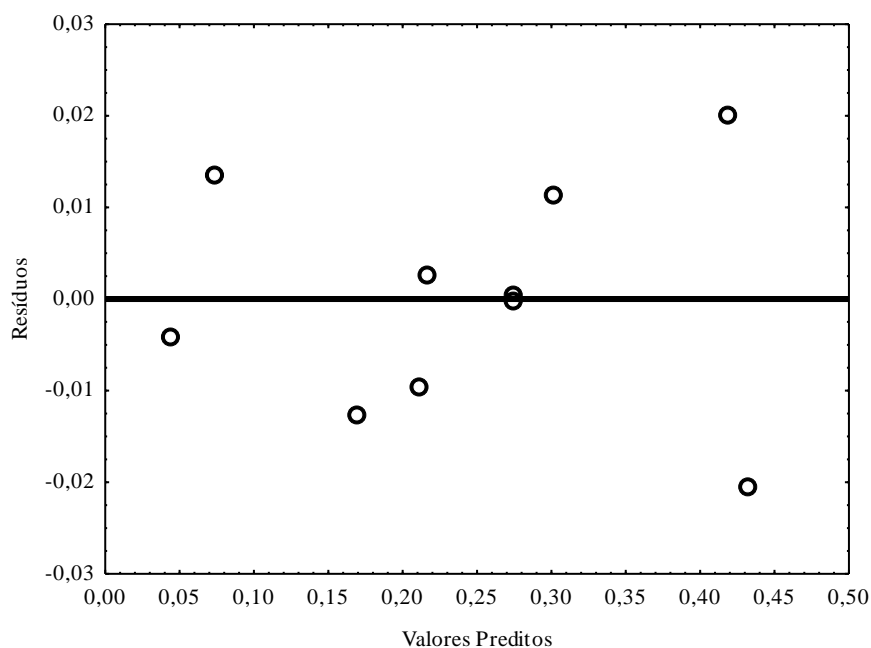


Figura D.7 – Valores preditos versus resíduos para a variável independente solubilidade da ureia para o PCC isopropanol + água.

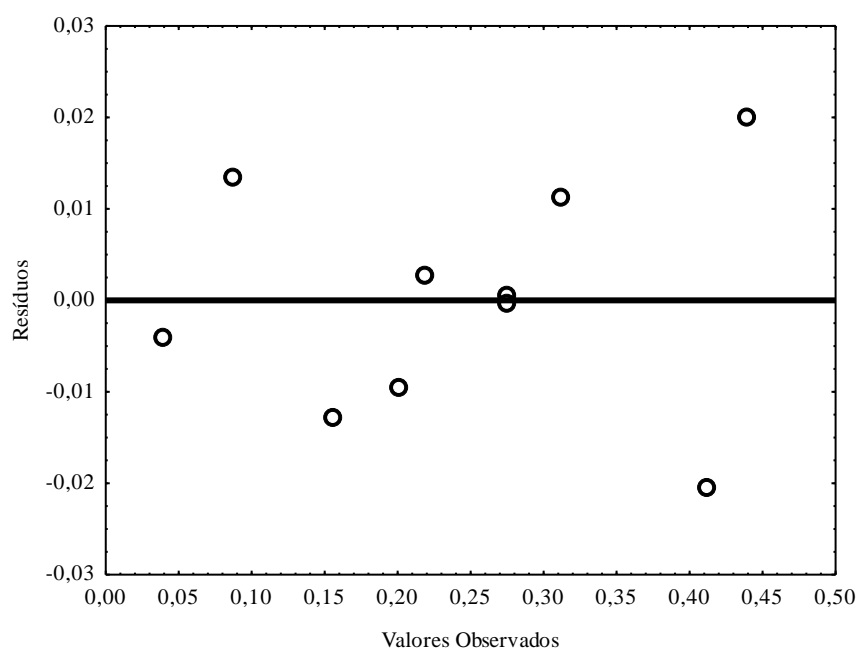


Figura D.8 – Valores observados versus resíduos para a variável independente solubilidade da ureia para o PCC isopropanol + água.

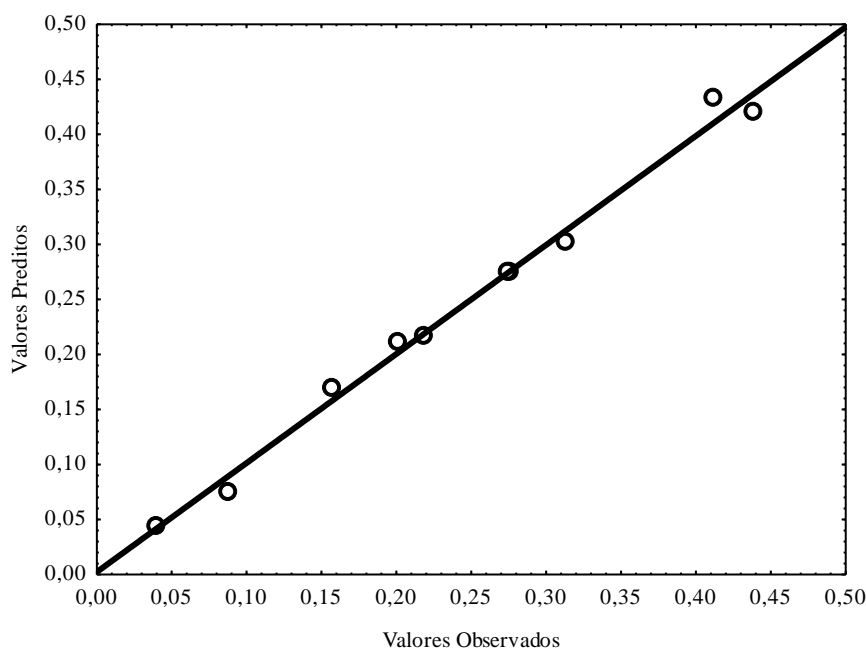


Figura D.9 – Valores observados versus valores preditos para a variável independente solubilidade da ureia para o PCC isopropanol + água.

D.4. Planejamento de experimentos da ureia em metanol + etanol

A Tabela D.4 mostra os resultados dos parâmetros avaliados para a resposta solubilidade da ureia obtidos por regressão múltipla com o auxílio do software Statistica® 7.0, considerando uma probabilidade de erro máximo (p) de 5%. O quadrado de do coeficiente de correlação (r^2) para a solubilidade foi de 0,993 e obteve-se um F calculado de 139,852. Os valores em negrito na Tabela D.4 representam as variáveis significativas para a resposta avaliada.

As Figuras D.10, D.11 e D.12 mostram os valores preditos versus dos resíduos, valores observados versus resíduos e valores observados versus valores preditos, respectivamente, para a variável resposta solubilidade da ureia. É possível notar nas Figuras D.10 e D.11 a distribuição normal e aleatória dos resíduos dos dados obtidos. Na Figura D.12, observa-se que, de acordo com o r^2 obtido, 99,3% da variabilidade dos dados de solubilidade da ureia foram explicados pela equação geral do modelo obtida pela combinação de todas as variáveis.

Tabela D.4 – Resultado da regressão múltipla para a variável resposta solubilidade da ureia para o PCC metanol +etanol.

| Variáveis Dependentes | Coefficiente | Desvio Padrão do Coeficiente | <i>t</i> de Student | <i>p</i> |
|-----------------------------------|--------------|---------------------------------|------------------------|----------------|
| Valor Médio | 0,095 | 0,004 | 20,679 | 0,00003 |
| Temperatura (L) | 0,049 | 0,002 | 21,922 | 0,00002 |
| Concentração (L) | 0,030 | 0,002 | 13,378 | 0,0002 |
| Temperatura (Q) | 0,011 | 0,003 | 4,117 | 0,0146 |
| Concentração (Q) | 0,002 | 0,003 | 0,821 | 0,4573 |
| Temperatura x Concentração | 0,015 | 0,003 | 4,652 | 0,0096 |

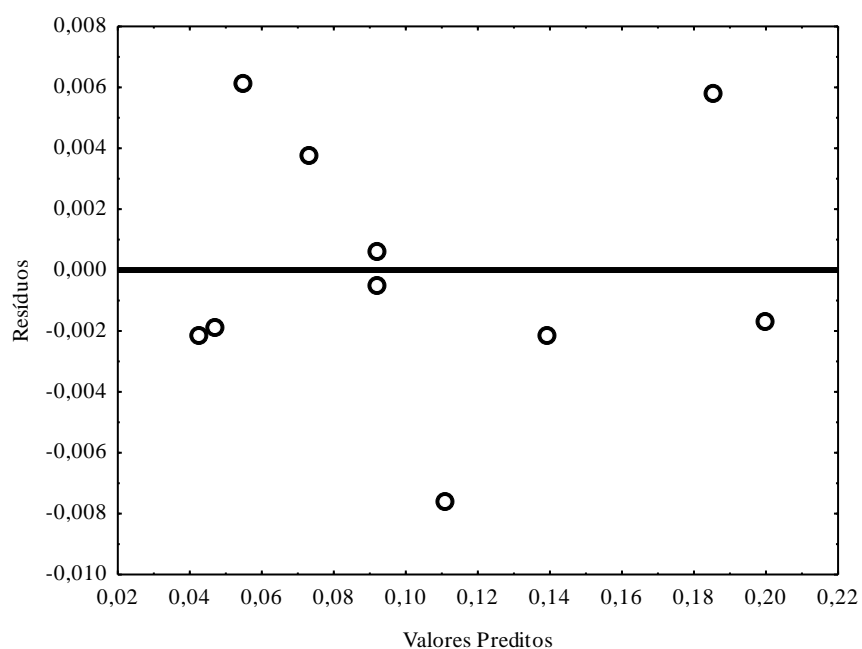


Figura D.10 – Valores preditos versus resíduos para a variável independente solubilidade da ureia para o PCC metanol +etanol.

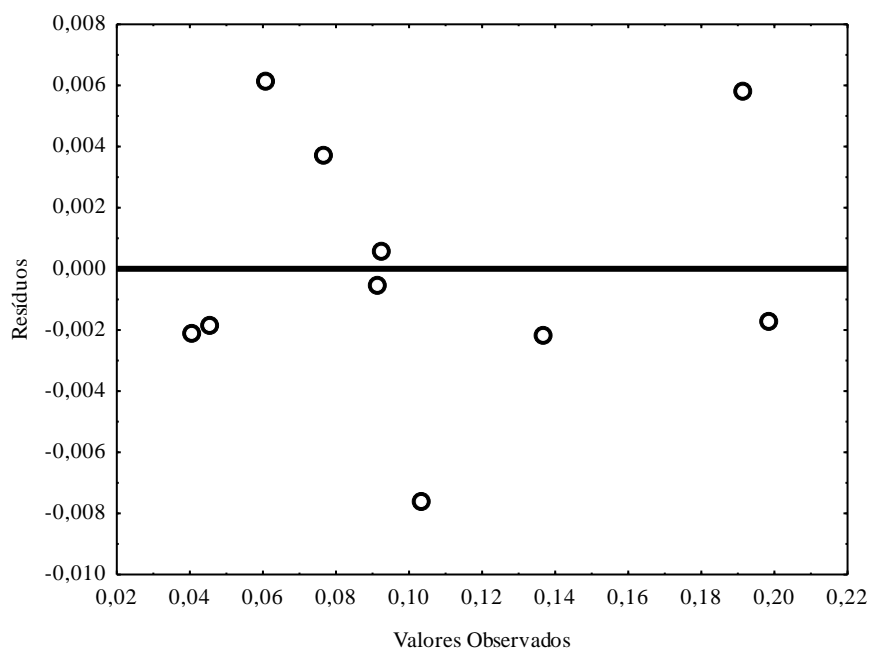


Figura D.11 – Valores observados versus resíduos para a variável independente solubilidade da ureia para o PCC metanol +etanol.

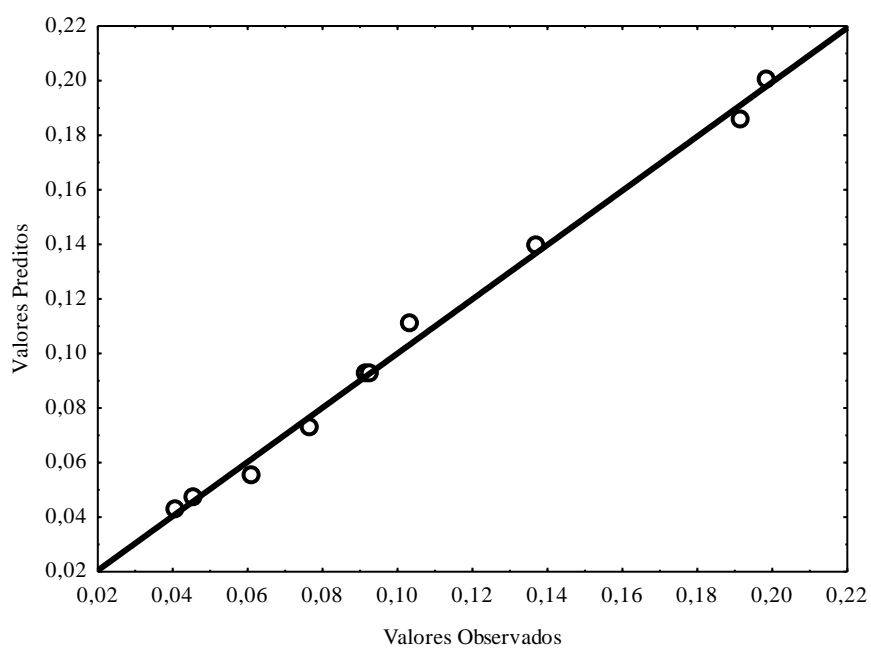


Figura D.12 – Valores observados versus valores preditos para a variável independente solubilidade da ureia para o PCC metanol +etanol.

D.5. Planejamento de experimentos da ureia em metanol + isopropanol

A Tabela D.5 mostra os resultados dos parâmetros avaliados para a resposta solubilidade da ureia obtidos por regressão múltipla com o auxílio do software Statistica® 7.0, considerando uma probabilidade de erro máximo (p) de 5%. O quadrado de do coeficiente de correlação (r^2) para a solubilidade foi de 0,960 e obteve-se um F calculado de 66,627. Os valores em negrito na Tabela D.5 representam as variáveis significativas para a resposta avaliada.

Tabela D.5 – Resultado da regressão múltipla para a variável resposta solubilidade da ureia para o PCC metanol + isopropanol.

| Variáveis Dependentes | Coeficiente | Desvio Padrão do Coeficiente | <i>t</i> de Student | <i>p</i> |
|-----------------------------------|--------------|---------------------------------|------------------------|---------------|
| Valor Médio | 0,045 | 0,006 | 10,637 | 0,0004 |
| Temperatura (L) | 0,022 | 0,003 | 12,515 | 0,0002 |
| Concentração (L) | 0,037 | 0,003 | 12,196 | 0,0002 |
| Temperatura (Q) | 0,012 | 0,004 | 3,037 | 0,0385 |
| Concentração (Q) | 0,008 | 0,004 | 1,876 | 0,1337 |
| Temperatura x Concentração | 0,018 | 0,004 | 4,254 | 0,0131 |

As Figuras D.13, D.14 e D.15 mostram os valores preditos versus dos resíduos, valores observados versus resíduos e valores observados versus valores preditos, respectivamente, para a variável resposta solubilidade da ureia. É possível notar nas Figuras D.13 e D.14 a distribuição normal e aleatória dos resíduos dos dados obtidos. Na Figura D.15, observa-se que, de acordo com o r^2 obtido, 96,0% da variabilidade dos dados de solubilidade da ureia foram explicados pela equação geral do modelo obtida pela combinação de todas as variáveis.

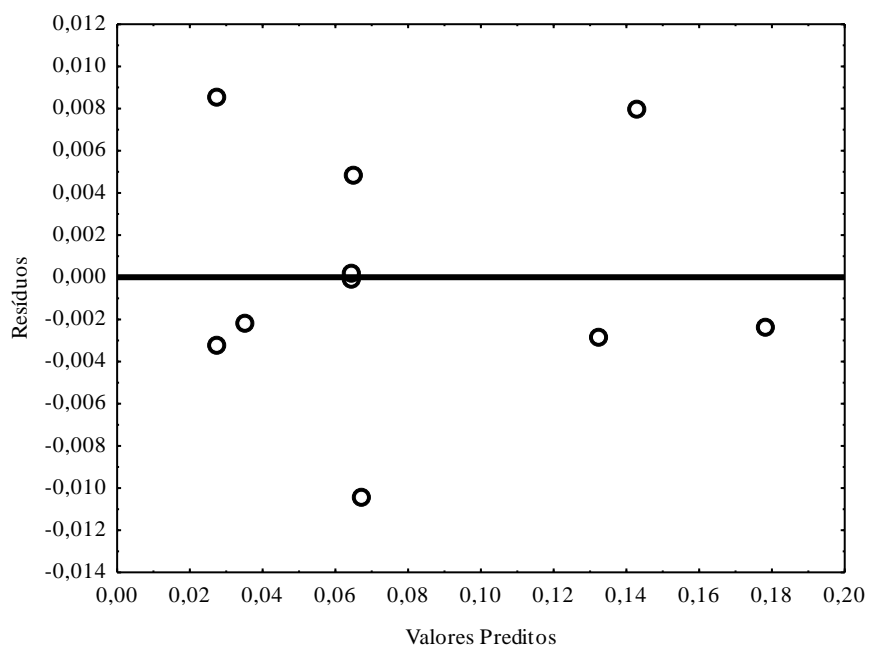


Figura D.13 – Valores preditos versus resíduos para a variável independente solubilidade da ureia para o PCC metanol + isopropanol.

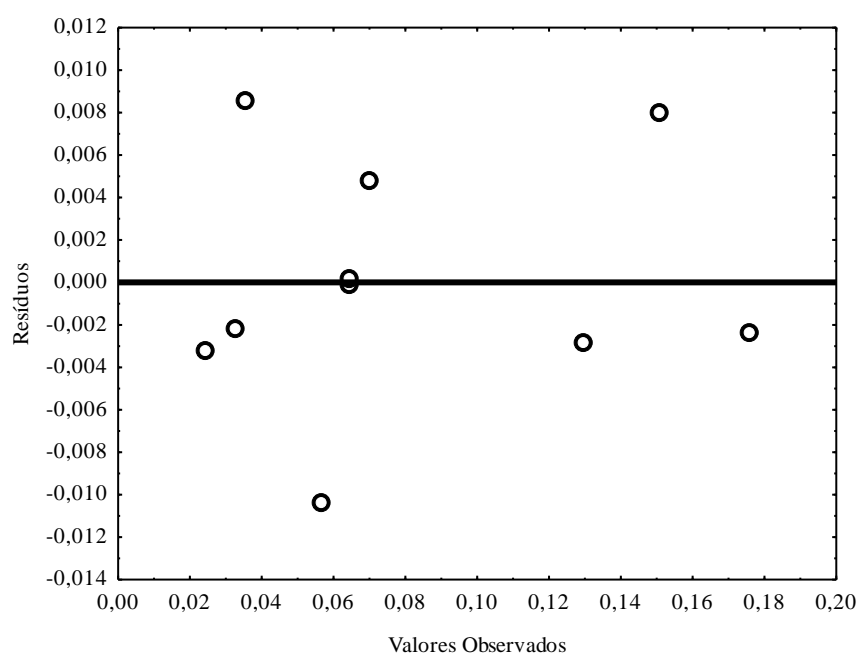


Figura D.14 – Valores observados versus resíduos para a variável independente solubilidade da ureia para o PCC metanol + isopropanol.

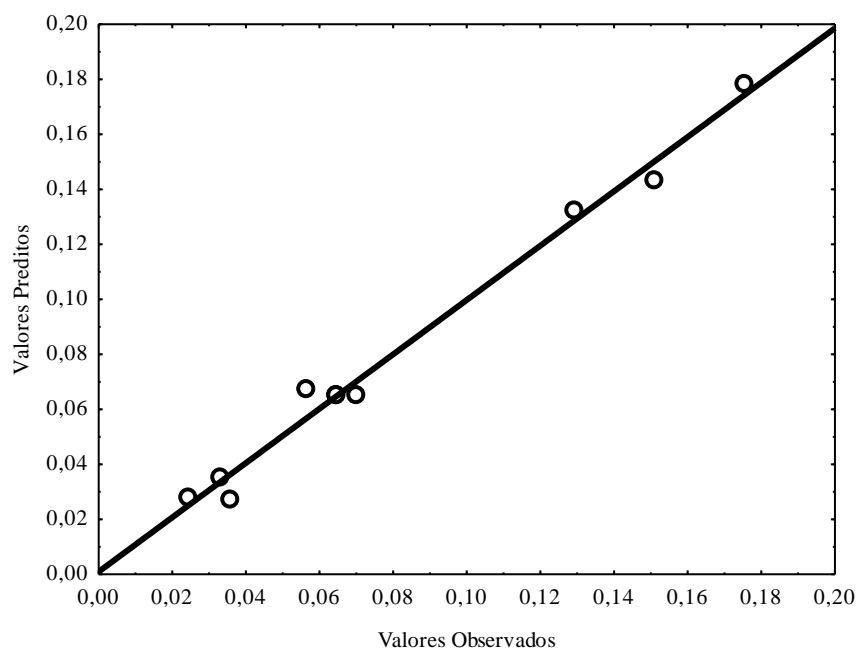


Figura D.15 – Valores observados versus valores preditos para a variável independente solubilidade da ureia para o PCC metanol + isopropanol.

D.6. Planejamento de experimentos da ureia em etanol + isopropanol

A Tabela D.6 mostra os resultados dos parâmetros avaliados para a resposta solubilidade da ureia obtidos por regressão múltipla com o auxílio do software Statistica® 7.0, considerando uma probabilidade de erro máximo (p) de 5%. O quadrado do coeficiente de correlação (r^2) para a solubilidade foi de 0,969 e obteve-se um F calculado de 33,357. Os valores em negrito na Tabela D.6 representam as variáveis significativas para a resposta avaliada.

As Figuras D.16, D.17 e D.18 mostram os valores preditos versus dos resíduos, valores observados versus resíduos e valores observados versus valores preditos, respectivamente, para a variável resposta solubilidade da ureia. É possível notar nas Figuras D.16 e D.17 a distribuição normal e aleatória dos resíduos dos dados obtidos. Na Figura D.18, observa-se que, de acordo com o r^2 obtido, 96,9% da variabilidade dos dados de solubilidade da ureia foram explicados pela equação geral do modelo obtida pela combinação de todas as variáveis.

Tabela D.6 – Resultado da regressão múltipla para a variável resposta solubilidade da ureia para o PCC etanol + isopropanol.

| Variáveis Dependentes | Coefficiente | Desvio Padrão do Coeficiente | <i>t</i> de Student | <i>p</i> |
|----------------------------|--------------|---------------------------------|------------------------|---------------|
| Valor Médio | 0,045 | 0,004 | 12,236 | 0,0002 |
| Temperatura (L) | 0,022 | 0,002 | 12,055 | 0,0002 |
| Concentração (L) | 0,005 | 0,002 | 2,679 | 0,0552 |
| Temperatura (Q) | 0,008 | 0,002 | 3,365 | 0,0281 |
| Concentração (Q) | 0,001 | 0,002 | 0,236 | 0,8260 |
| Temperatura x Concentração | 0,003 | 0,003 | 1,078 | 0,3417 |

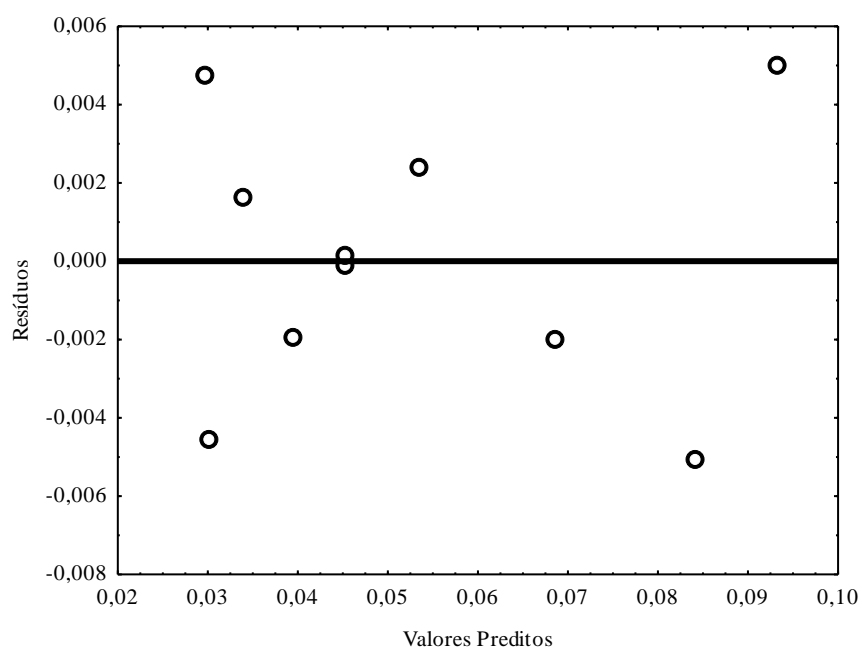


Figura D.16 – Valores preditos versus resíduos para a variável independente solubilidade da ureia para o PCC etanol + isopropanol.

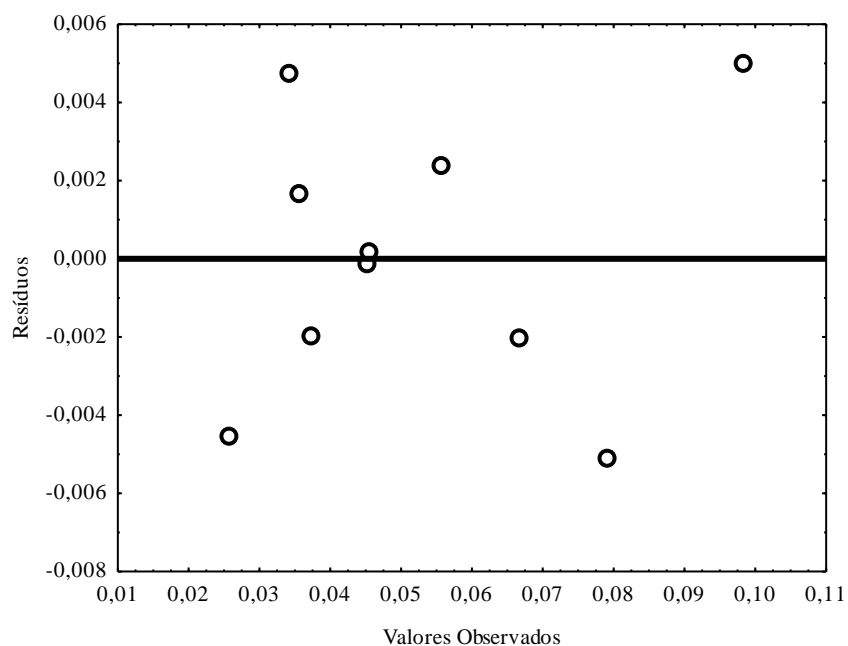


Figura D.17 – Valores observados versus resíduos para a variável independente solubilidade da ureia para o PCC etanol + isopropanol.

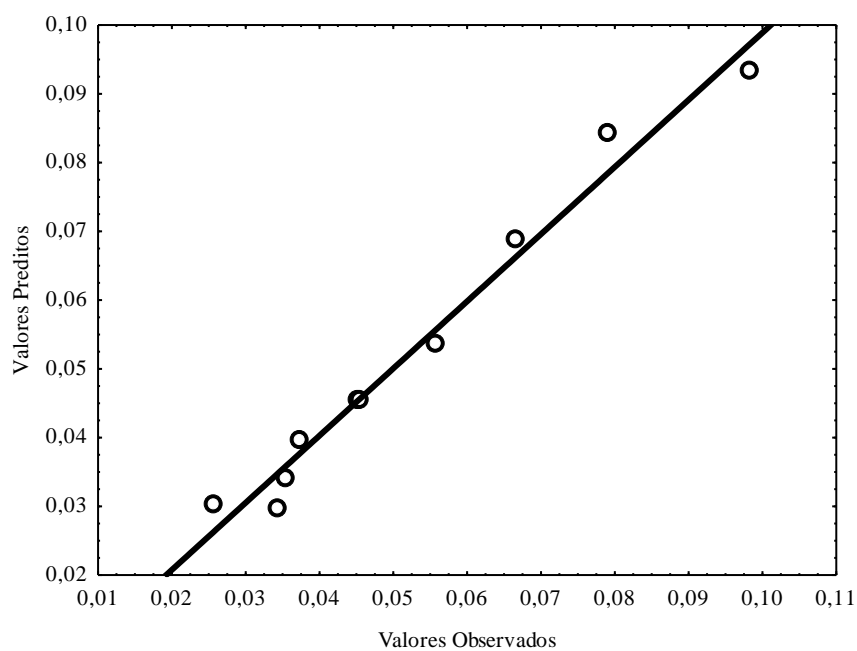


Figura D.18 – Valores observados versus valores preditos para a variável independente solubilidade da ureia para o PCC etanol + isopropanol.

