

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE QUÍMICA

APLICAÇÕES EBULIOMÉTRICAS

FRANCISCO GURGEL DE AZEVEDO

Tese de Doutorado

ORIENTADOR: Prof. Dr. WALACE A. DE OLIVEIRA

CAMPINAS

1981

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Wallace A. de Oliveira, por ter aceitado a orientação deste trabalho e pela maneira amiga como se conduziu durante o seu desenvolvimento.

À Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN), por ter permitido o afastamento durante a realização do Curso.

Ao Programa Institucional de Capacitação de Docentes (PICD), pela bolsa de estudos concedida.

Ao Prof. Dr. Joseph Miller, pelas sugestões apresentadas.

Ao Sr. Sebastião R. de Barros, pelo serviço de impressão.

À Dra Valderez de M. Frota, pelas fotografias dos termistores.

Ao casal José Gustavo e Iracema Judith de M. Frota, pelo carinho dedicado à pequena Iracema Daila durante esta jornada.

Í N D I C E

| | |
|---|------|
| LISTA DE TABELAS | vi |
| LISTA DE FIGURAS | vii |
| RESUMO | viii |
| ABSTRACT | ix |
| 1. DESENVOLVIMENTO E APLICAÇÕES DA EBULIOMETRIA | 1 |
| 1.1 - Conceitos Fundamentais | 1 |
| 1.2 - Teoria da Elevação do Ponto de Ebulição | 2 |
| 1.3 - Instrumentação e Técnicas | 11 |
| 1.3.1 - Tipos de Ebuliômetro | 12 |
| 1.3.2 - Sensores de Temperatura | 15 |
| 1.3.3 - Ebuliometria Diferencial e Ebuliometria Ge- minada | 22 |
| 1.3.4 - Sistema de Aquecimento | 24 |
| 1.3.5 - Sistema de Isolamento | 24 |
| 1.3.6 - Sistema de Refrigeração | 25 |
| 1.3.7 - Volume de Solvente Retido | 25 |
| 1.3.8 - A Formação de Espuma | 28 |
| 1.3.9 - O Erro Zero | 29 |
| 1.3.10 - A Promoção do Equilíbrio | 30 |
| 1.3.11 - A Precisão nas Medidas Ebuliométricas | 30 |
| 1.4 - Aplicações Ebuliométricas | 32 |
| 1.4.1 - Determinação de Massas Molares | 33 |
| 1.4.2 - Determinação do Grau de Pureza de Líquidos..... | 35 |
| 1.4.3 - Medidas de Pressão de Vapor | 35 |
| 1.4.4 - Determinação de Constantes de Equilíbrio .. | 35 |
| 1.4.5 - Outras Grandezas Termodinâmicas | 36 |
| 1.4.6 - Determinações Cinéticas | 38 |
| 2. OBJETIVOS E NATUREZA DO TRABALHO | 39 |
| 3. O EBULIOSCÓPIO | 42 |
| 3.1 - Introdução | 42 |
| 3.2 - Esquema do Ebulioscópio | 43 |
| 3.3 - O Ebuliômetro | 43 |
| 3.3.1 - Volume de Solvente | 46 |
| 3.3.2 - Volume de Solvente Retido | 46 |
| 3.4 - Isolamento Térmico | 49 |
| 3.5 - Sistema de Refrigeração | 49 |

| | |
|---|-----|
| 3.6 - Sistema de Aquecimento | 50 |
| 3.7 - Arranjo dos Termistores | 50 |
| 3.8 - Componentes Elétricos | 51 |
| 3.8.1 - A ponte de Wheatstone | 51 |
| 3.8.2 - Os Termistores | 54 |
| 3.8.3 - A Sensibilidade do Circuito | 55 |
| 3.9 - Registrador | 59 |
| 3.10 - Método de Operação | 59 |
| 3.11 - Comportamento do Ebulioscópio | 60 |
| 4. REPRESENTAÇÃO EBULIOMÉTRICA DE SOLUÇÕES ELETROLÍTICAS.. | 64 |
| 4.1 - Cálculos | 64 |
| 4.2 - Discussões e Conclusões | 69 |
| 5. TEMPERATURAS DE EBULIÇÃO E COEFICIENTES DE ATIVIDADE E OSMÓTICO DE SOLUÇÕES DILUÍDAS DE URÉIA | 71 |
| 5.1 - Introdução | 71 |
| 5.2 - Parte Experimental | 75 |
| 5.2.1 - Método de Operação | 75 |
| 5.3 - Cálculos e Resultados | 76 |
| 5.3.1 - Cálculo de m e θ | 76 |
| 5.3.2 - Cálculos de ϕ | 77 |
| 5.3.3 - Cálculos de γ_2 | 77 |
| 5.3.4 - Constante de dimerização | 79 |
| 5.4 - Discussão | 85 |
| 5.4.1 - Sistema Uréia-Água | 85 |
| 5.4.2 - Sistema Uréia-Água-Cloreto de Sódio | 87 |
| 6. CINÉTICA DA DECOMPOSIÇÃO DA URÉIA | 89 |
| 6.1 - Introdução | 89 |
| 6.1.1 - Investigações Anteriores | 89 |
| 6.1.2 - Mecanismos de Decomposição da Uréia | 91 |
| 6.1.3 - Interesse para Novas Investigações | 98 |
| 6.2 - Decomposição da Uréia em Meio Neutro | 98 |
| 6.2.1 - Método de Operação | 98 |
| 6.2.2 - A Curva de Reação | 98 |
| 6.2.3 - Produtos de Decomposição | 99 |
| 6.2.4 - Expressão da Constante de Velocidade | 99 |
| 6.2.5 - Resultados e Discussão | 101 |
| 6.3 - Decomposição da Uréia em Meio Ácido | 108 |

| | |
|---|-----|
| 6.3.1 - Método de Operação | 108 |
| 6.3.2 - Produtos de Decomposição | 109 |
| 6.3.3 - Resultados e Discussão | 109 |
| 6.4 - Decomposição da Uréia em Meio Básico | 115 |
| 6.4.1 - Método de Operação,..... | 115 |
| 6.4.2 - Produtos de Decomposição | 115 |
| 6.4.3 - Resultados e Discussão | 116 |
| 7. DETERMINAÇÃO DA URÉIA EM FERTILIZANTES | 121 |
| 7.1 - Introdução | 121 |
| 7.2 - Procedimento Experimental | 125 |
| 7.3 - Resultados e Discussão | 126 |
| 8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 133 |

LISTA DE TABELAS

| | | |
|-----------|--|-----|
| TABELA 1 | - Valores de desvio padrão ($\delta \times 10^3$) para as equações que representam os eletrólitos . | 66 |
| TABELA 2 | - Valores de desvio padrão ($\delta \times 10^3$) para as equações que representam os eletrólitos numa faixa mais ampla de concentração ... | 67 |
| TABELA 3 | - Valores dos parâmetros da equação (4.7) . | 68 |
| TABELA 4 | - Elevação da Temperatura de Ebulição (θ), Coeficiente Osmótico Prático (ϕ), Coeficiente Osmótico Prático Ideal (ϕ_{ideal}), Coeficiente de Atividade (γ_2) e Constante de Dimerização (K_{obs}), em Função da Molalidade de Uréia em Água | 83 |
| TABELA 5 | - Elevação da Temperatura de Ebulição (θ), Coeficiente Osmótico Prático (ϕ), Coeficiente Osmótico Prático Ideal (ϕ_{ideal}) e Coeficiente de Atividade da Uréia (γ_2), em Função da Molalidade de Uréia em Solução 0,15 m de Cloreto de Sódio .. | 84 |
| TABELA 6 | - Constantes de velocidade observadas para a reação em meio neutro, para as várias concentrações de uréia (m) e várias concentrações do eletrólito (m_E) | 102 |
| TABELA 7 | - Dados de molalidade do ácido (m_{H^+}), molalidade da uréia (m), da elevação do ponto de ebulição (θ), das constantes de velocidade experimentais (k), e cálculos de θ/m e $-\log(m_{H^+}/\text{mol kg}^{-1})$ para o sistema uréia-água-ácido clorídrico..... | 110 |
| TABELA 8 | - Constantes de velocidade experimentais, k_{exp} , para a decomposição da uréia em soluções alcalinas a várias concentrações da base (m_{OH^-})..... | 118 |
| TABELA 9 | - Dados de molalidade da uréia (m) e variação do sinal (s) tomados ao tempo de 15 min de reação... | 127 |
| TABELA 10 | - Dados de molalidade para KCl (m_{KCl}), Na_2HPO_4 ($m_{Na_2HPO_4}$), uréia colocada ($m_{col.}$), uréia encontrada ($m_{enc.}$) e erro relativo porcentual, ... | 130 |

LISTA DE FIGURAS

| | | |
|-----------|---|-----|
| FIGURA 1 | - Esquema do Ebulioscôpio | 44 |
| FIGURA 2 | - O Ebuliômetro | 45 |
| FIGURA 3 | - Arranjos dos Termistores | 52 |
| FIGURA 4 | - A Ponte de Wheatstone | 53 |
| FIGURA 5 | - Comportamento do Ebulioscôpio | 61 |
| FIGURA 6 | - Razão do incremento do ponto de ebulição ($\Delta\theta$) sobre o incremento da concentração (Δm) como função da molalidade média (m) para soluções de cloreto de sódio | 62 |
| FIGURA 7 | - Elevação da Temperatura de Ebulição (θ), causada pela adição de uréia em água | 78 |
| FIGURA 8 | - Gráfico de $\frac{1-\phi}{m}$ contra m para o cálculo do coeficiente de atividade da uréia, γ_2 , para o sistema uréia-água..... | 81 |
| FIGURA 9 | - Gráfico de $\frac{1-\phi}{m}$ contra m para o cálculo do coeficiente de atividade da uréia, γ_2 , para o sistema uréia-água-cloreto de sódio | 82 |
| FIGURA 10 | - Curva de Decomposição da Ureia em Água para a reação seguida durante 2 h. | 103 |
| FIGURA 11 | - Curva de Decomposição da Ureia em Água para a reação seguida durante 10 h. | 104 |
| FIGURA 12 | - Gráfico de $\ln \frac{\theta_0}{\theta}$ contra t para os dados da curva apresentada na t figura 10. | 105 |
| FIGURA 13 | - Curva de Decomposição da Ureia em solução 0,15 m de cloreto de sódio | 106 |
| FIGURA 14 | - Curva da Decomposição da Ureia em solução $2,1 \times 10^{-2} m$ de ácido clorídrico..... | 112 |
| FIGURA 15 | - Curva da Decomposição da Ureia em solução 0,414 m de ácido clorídrico..... | 113 |
| FIGURA 16 | - Adição de Ureia em solução em solução 6,90 m de Ácido Clorídrico..... | 114 |
| FIGURA 17 | - Curva da Decomposição da Ureia em meio básico.... | 117 |
| FIGURA 18 | - Gráfico da variação do sinal (mV) contra a molalidade inicial da uréia (m) para a decomposição em solução 1,09 m em NaOH | 128 |
| FIGURA 19 | - Curva da Decomposição da Ureia contida em uma amostra de fertilizante sintético | 131 |

R E S U M O

Descreve-se a construção de um ebulioscópio geminado, que usa termistores como sensores de temperatura. O ebuliômetro funciona de acordo com o princípio desenvolvido por Cottrell, tem desenho simples, rápida resposta e é fácil de operar. Água foi usada como solvente e diversas variáveis experimentais foram investigadas. Termistores calibrados foram empregados e mudanças em temperatura de ebulição puderam ser estimadas com uma precisão de $\pm 5 \times 10^{-5} \text{K}$.

Aspectos teóricos ligados à representação do sinal ebuliométrico foram investigados. Dados da Literatura, incluindo doze eletrólitos, foram usados para obter uma equação que pode representar os dados de elevação de temperatura de ebulição com uma precisão comparável à incerteza experimental.

Elevações de temperatura de ebulição para soluções aquosas de uréia foram medidas e coeficientes osmótico e de atividade foram determinados. Dois sistemas foram estudados: uréia-água e uréia-água-cloreto de sódio. Pequenos desvios da idealidade foram observados e discutidos em termos de diferentes teorias.

A cinética da decomposição da uréia foi estudada em meios neutro, ácido e básico. Descreve-se um método ebuliométrico para a determinação de constantes de velocidade de reação. Os resultados concordam com os modelos existentes na Literatura e permitem que algumas conclusões pertinentes sejam tiradas.

A reação de decomposição da uréia em meio básico foi usada como a base de um novo método analítico para a determinação de uréia em fertilizantes. Várias amostras sintéticas foram analisadas, concluindo-se que o método foi capaz de fornecer boa precisão.

ABSTRACT

A twin thermistor ebullioscope is described. The ebulliometer works with a Cottrell pump, has a simple design, a fast response and is easy to operate. Water was used as solvent and several experimental variables were investigated. Calibrated thermistors were used and boiling-temperature changes were estimated with a precision of $\pm 5 \times 10^{-5} \text{K}$.

Theoretical aspects of the representation of the ebulliometric signal were investigated. Literature data, including twelve electrolytes, were used to obtain an equation which can represent the boiling-temperature data with a precision comparable to the experimental uncertainty.

Boiling-temperatures elevations of aqueous urea solutions were measured and osmotic and activity coefficients were determined. Two systems were studied: urea-water and urea-water-sodium chloride. Small deviations from ideality were observed and are discussed in terms of different theories.

The kinetics of the decomposition of urea was studied in neutral, acid and basic media. An ebulliometric method for the determination of rate constants is described. The results agree with the general patterns existing in the literature and permit some pertinent conclusions.

The decomposition of urea in basic medium was used as the basis of a new analytical method for the determination of urea in fertilizers. Several synthetic samples were analysed and it was concluded that the method was able to give good precision.

CAPÍTULO 1

DESENVOLVIMENTO E APLICAÇÕES DA EBULIOMETRIA

1.1 - Conceitos Fundamentais

Ebuliometria é o ramo da ciência que estuda como medir e usar pontos de ebulição¹. O ponto de ebulição de um líquido é a temperatura na qual sua pressão de vapor se iguala à pressão que atua sobre o sistema, sob condições de equilíbrio térmico entre líquido e vapor. Ebulição² é um fenômeno dinâmico caracterizado pela geração de vapor a partir de um líquido, por meio do emprego de energia térmica.

Sob o ponto de vista experimental, dois termos merecem destaque: temperatura de ebulição e temperatura de condensação.

A temperatura de ebulição é freqüentemente observada imergindo um sensor de temperatura no líquido. A um líquido em ebulição se opõem a pressão hidrostática e a pressão atmosférica. Isto significa que a temperatura de ebulição varia de acordo com o lugar da massa líquida em que o vapor está sendo formado. Entre outros fatores que afetam a temperatura de ebulição, incluem-se a velocidade de aquecimento e a menor ou maior facilidade com que o líquido é afetado pelo fenômeno do superaquecimento.

A temperatura de condensação do vapor é observada quando um sensor de temperatura é localizado acima do líquido em ebulição, de modo que os vapores condensados banham o sensor. O sensor de temperatura deve estar localizado numa posição tal que uma fina camada do

líquido, condensado a partir da fase de vapor, coexiste com o vapor que está sendo reabastecido a partir da fase líquida em ebulição.

Medidas ebulliométricas são efetuadas num dispositivo chamado ebuliômetro. Ebulioscôpio³ é o nome que se dá a todo o conjunto necessário para que sejam efetuadas as medidas ebulliométricas. Inclui, além dos ebuliômetros, sensores de temperatura, fonte de aquecimento, isolamento térmico, sistema de refrigeração, ponte de Wheatstone e registrador.

Na Literatura são descritos vários modelos de ebuliômetro. Os modelos são construídos, comumente, para um fim determinado. Os vários tipos de ebuliômetro diferem entre si no que diz respeito a princípio de funcionamento, volume de solvente utilizado, velocidade de resposta, desenho, formas de aquecimento, isolamento do meio ambiente, maneira de introduzir as amostras de soluto ou reagentes e precisão com que os dados são obtidos.

1.2 - Teoria da Elevação do Ponto de Ebulição

No estudo de propriedades coligativas, é possível estabelecer a relação entre as grandezas medidas em laboratório e parâmetros termodinâmicos de interesse. A condição de equilíbrio entre uma solução de ponto de ebulição T e o vapor do solvente, é que o potencial químico do solvente seja o mesmo em cada fase. Assim:

$$\mu_1(T) = \mu_1^V(T) \quad (1.1)$$

onde μ_1 é o potencial químico do solvente em solução e

μ_1^V , o potencial químico do vapor puro.

O potencial químico do solvente em solução pode ser escrito sob a forma:

$$\mu_1^v(T) = \mu_1^o(T) + RT \ln a_1 \quad (1.2)$$

onde $\mu_1^o(T)$ é o potencial químico do solvente puro; a_1 , a atividade do solvente na solução, a temperatura T e R , a constante dos gases.

A partir da equação (1.2) é possível escrever:

$$R \ln a_1 = \frac{\mu_1^v(T)}{T} - \frac{\mu_1^o(T)}{T} \quad (1.3)$$

Para o solvente puro, à temperatura de ebulição T_o , a equação (1.1) assume a forma:

$$\mu_1^o(T_o) = \mu_1^v(T_o) \quad (1.4)$$

ou

$$\frac{\mu_1^o(T_o)}{T_o} = \frac{\mu_1^v(T_o)}{T_o} \quad (1.5)$$

Somando as equações (1.3) e (1.5), resulta:

$$R \ln a_1 = \frac{\mu_1^v(T)}{T} - \frac{\mu_1^v(T_o)}{T_o} - \left[\frac{\mu_1^o(T)}{T} - \frac{\mu_1^o(T_o)}{T_o} \right] \quad (1.6)$$

É possível verificar que

$$\frac{\mu_1^v(T)}{T} - \frac{\mu_1^v(T_0)}{T_0} = \int_{T_0}^T \frac{\partial(\mu_1^v/T)}{\partial T} dT \quad (1.7)$$

e

$$\frac{\mu_1^o(T)}{T} - \frac{\mu_1^o(T_0)}{T_0} = \int_{T_0}^T \frac{\partial(\mu_1^o/T)}{\partial T} dT . \quad (1.8)$$

A derivada de $\mu_{1/T}$ em relação a T é parcial porque se dá a pressão constante. Considerando que

$$\left[\frac{\partial \mu_{1/T}}{\partial T} \right]_P = - \frac{H_1}{T^2} , \quad (1.9)$$

onde H é a entalpia molar, vem

$$\left[\frac{\partial(\mu_1^v/T)}{\partial T} \right]_P = - \frac{H_1^v}{T^2} \quad (1.10)$$

e

$$\left[\frac{\partial(\mu_1^o/T)}{\partial T} \right]_P = - \frac{H_1^o}{T^2} , \quad (1.11)$$

onde H_1^V é a entalpia molar do vapor e H_1^O , a entalpia molar do solvente puro. Desta forma

$$R \ln a_1 = \int_{T_0}^T - \left[\frac{H_1^V - H_1^O}{T^2} \right] dT \quad (1.12)$$

e

$$H_1^V - H_1^O = \Delta H_{\text{vap}} \quad (1.13)$$

onde ΔH_{vap} é entalpia molar de vaporização do solvente puro no seu ponto de ebulição, que varia com a temperatura segundo a expressão

$$\frac{d(\Delta H_{\text{vap}})}{dT} = C_p^V - C_p = \Delta C_p \quad (1.14)$$

sendo C_p^V a capacidade calorífica molar do solvente na fase de vapor, a pressão constante e C_p , a capacidade calorífica molar do solvente na fase líquida, a pressão constante.

A integração de (1.14) nos limites de T_0 a T e considerando ΔC_p constante para pequenas variações na temperatura, fornece

$$\Delta H_{\text{vap}} = \Delta H_0 + \Delta C_p (T - T_0) \quad (1.15)$$

sendo ΔH_o a entalpia molar de vaporização do solvente puro.

A equação (1.12) toma então a forma:

$$R \ln a_1 = - \int_{T_o}^{T_o + \theta} \frac{\Delta H_o}{T^2} dT - \int_{T_o}^{T_o + \theta} \frac{\Delta C_p (T - T_o)}{T^2} dT \quad (1.16)$$

sendo θ a elevação do ponto de ebulição para a solução sob análise, a pressão constante.

A integração de (1.16), considerando ΔC_p constante, e a expansão dos termos binomiais e logarítmicos dão como resultado⁴.

$$\ln a_1 = - \frac{\Delta H_o \theta}{RT_o^2} \left[1 - \left(\frac{1}{T_o} - \frac{\Delta C_p}{2\Delta H_o} \right) \theta + \left(\frac{1}{T_o^2} - \frac{2\Delta C_p}{3T_o \Delta H_o} \right) \theta^2 \right] \quad (1.17)$$

A equação (1.17) permite o cálculo de a_1 a partir dos valores experimentais de θ , conhecendo-se os demais parâmetros para o solvente considerado.

É possível calcular o coeficiente osmótico prático⁵, ϕ , a partir dos valores de θ e da molalidade (m) da solução. Fazendo

$$\left[\frac{1}{T_o} - \frac{\Delta C_p}{2\Delta H_o} \right] = b \quad (1.18)$$

e

$$\left[\frac{1}{T_o^2} - \frac{2\Delta C_p}{3T_o\Delta H_o} \right] = c \quad (1.19)$$

a expressão de $\ln a_1$ toma a forma

$$\ln a_1 = - \frac{\Delta H_o \theta}{RT_o^2} \left[1 - b\theta + c\theta^2 \right]. \quad (1.20)$$

O coeficiente osmótico prático pode ser dado pela relação⁵

$$\phi = - \frac{1000}{mM_1} \ln a_1, \quad (1.21)$$

onde M_1 é a massa molar do solvente.

Relacionando as expressões de $\ln a_1$ e ϕ , é possível escrever:

$$\phi = \frac{1000\Delta H_o}{M_1 RT_o^2} \frac{\theta}{m} \left[1 - b\theta + c\theta^2 \right]. \quad (1.22)$$

A constante ebuliométrica ideal, K_b , é definida como :

$$K_b = \frac{M_1 RT_o^2}{1000\Delta H_o}. \quad (1.23)$$

Assim, a expressão de ϕ torna-se

$$\phi = \frac{1}{K_b} \frac{\theta}{m} \left[1 - b\theta + c\theta^2 \right]. \quad (1.24)$$

Tendo-se os dados de m e ϕ , torna-se possível calcular os valores dos coeficientes de atividade do soluto, γ_2 .

A equação (1.21) pode ser posta sob a forma:

$$\ln a_1 = - \frac{M_1 m \phi}{1000}. \quad (1.25)$$

Diferenciando a equação (1.25), vem :

$$d(\ln a_1) = - \frac{M_1 m}{1000} d\phi - \frac{M_1 \phi}{1000} dm. \quad (1.26)$$

A equação de Gibbs-Duhem,

$$d(\ln a_1) = - \frac{M_1 m}{1000} d(\ln a_2), \quad (1.27)$$

relaciona a atividade do solvente, a_1 , com a atividade do soluto, a_2 . Das equações (1.26) e (1.27), resulta :

$$d(\ln a_2) = d\phi + \frac{\phi dm}{m} \quad (1.28)$$

ou

$$d(\ln a_2) = d\phi + \phi d(\ln m). \quad (1.29)$$

A atividade do soluto relaciona-se com m e γ_2 , segundo :

$$a_2 = \gamma_2 m . \quad (1.30)$$

Introduzindo a expressão de a_2 na equação (1.29), tem-se

$$d(\ln \gamma_2) = d\phi + (\phi - 1) d(\ln m) . \quad (1.31)$$

Quando m tende para zero, ϕ e γ_2 tendem para 1. Assim, a integração de (1.31) desde $m = 0$ até $m = 1$, toma a forma

$$\int_0^{\ln \gamma_2} d(\ln \gamma_2) = \int_1^{\phi} d\phi + \int_0^m (\phi - 1) d(\ln m) \quad (1.32)$$

e então

$$\ln \gamma_2 = \phi - 1 - \int_0^m \frac{1 - \phi}{m} dm . \quad (1.33)$$

A integral da equação (1.33) pode ser calculada graficamente ou resolvida, bastando que se encontre uma relação entre ϕ e m . Neste, e nos capítulos seguintes, m é usado para indicar a molalidade da solução (o número de moles do soluto por quilograma do solvente, mol kg^{-1}).

Estudos têm sido concentrados para determinar a relação entre θ e m . De Oliveira⁶ deduziu uma equação que relaciona θ com m para soluções eletrolíticas. No caso de solução de cloreto de sódio em água e concentrações até $1m$, a equação toma a forma:

$$\begin{aligned} \theta &= 3,160 \times 10^{-3} \theta^2 + 7,83 \times 10^{-6} \theta^3 - \dots \\ &= 1,026m - 0,46172 \left[1 + 1,45248\sqrt{m} - 2 \ln(1 + 1,45248\sqrt{m}) - \right. \\ &\quad \left. - \frac{1}{1 + 1,45248\sqrt{m}} \right] + 0,04827m^2 \end{aligned} \quad (1.34)$$

Para soluções de polímeros, Lehrle⁴ estabeleceu que elevação do ponto de ebulição e concentração se relacionam segundo:

$$\theta = \theta_0 + A_1' c_W + A_2' c_W^2 \dots \quad (1.35)$$

sendo θ_0 o erro zero, termo que será discutido na seção 1.3.9; A_1' , o primeiro coeficiente virial; A_2' , o segundo coeficiente virial e c_W , a concentração em gramas de polímero por grama de solução. Os coeficientes viriais são interpretados pelas teorias dos polímeros em solução. A_1' depende apenas da massa molar do polímero e da constante ebulliométrica ideal. A_2' depende principalmente da interação polímero solvente.

O fato de as equações teóricas não serem simples tem levado ao emprego de equações simplificadas para relacionar θ e m . Assim, grande parte dos trabalhos que fazem uso de Ebulliometria na determinação de

massas molares, utiliza a equação

$$\theta = K_b m, \quad (1.36)$$

que permite o cálculo de m , a partir do valor experimental de θ . Tendo-se m , é possível calcular M_1 , bastando conhecer as massas empregadas de soluto e solvente. K_b é sensível a variações na pressão atmosférica, fato que tem sido estudado sob o ponto de vista teórico^{7,8}.

1.3 - Instrumentação e Técnicas

Entre as possíveis fontes de erro nas determinações ebulliométricas podem-se incluir:

- a) Superaquecimento do líquido e do vapor;
- b) Variações na pressão atmosférica e pressão hidrostática durante as medidas;
- c) Não consideração do volume retido de solvente;
- d) Mudanças em concentração devido a variações na quantidade de volume retido de solvente;
- e) Introdução de impurezas a partir do ar;
- f) Formação de espuma;
- g) Erro zero;
- h) Grande espaço vazio no ebuliômetro;
- i) Problemas associados ao sensor de temperatura.

Estas fontes de erro devem ser eliminadas ou minimizadas pelo emprego de instrumentação adequada. É o que tem sido tentado desde os trabalhos pioneiros de Beckmann⁹.

1.3.1 - Tipos de Ebulliômetro

A resolução dos problemas em Ebulliometria está diretamente ligada ao desenvolvimento dos ebulliômetros. Basicamente quatro grupos de ebulliômetros têm sido descritos na Literatura:

- a) Os do tipo usado por Beckmann⁹
- b) Os que utilizam o princípio idealizado por Cottrell¹⁰;
- c) Os ebulliômetros de oscilação ou vibração²¹;
- d) O ebulliômetro proposto por Polydoropoulos²⁵

O princípio de funcionamento destes tipos de ebulliômetro será apresentado a seguir.

a) O Ebulliômetro de Beckmann

Os ebulliômetros do tipo utilizado por Beckmann⁹ eram construídos a partir de um frasco, ao qual se adaptava um condensador de refluxo, para evitar perdas de solvente. As leituras eram feitas submergindo um termômetro de Beckmann diretamente no líquido em ebulição, primeiro no solvente e depois na solução. As diferenças de temperatura assim determinadas não eram reprodutíveis, visto serem afetadas por variações na pressão hidrostática, pressão atmosférica e pelo fenômeno do superaquecimento.

b) Ebulliômetros que utilizam o princípio de Cottrell

Uma das maiores contribuições prestadas à Ebulliometria foi dada por Cottrell¹⁰, que tornou mínimo o fenômeno do superaquecimento e eliminou os efeitos da pressão hidrostática. O método consistiu em localizar o sensor de temperatura na fase gasosa e fazer a ebulição do líquido, por meio da formação contínua de bolhas, bombear algum líquido mecanicamente em uma fina camada

sobre o sensor. Isto foi possível pela ajuda de um funil invertido, através do qual o líquido era levado até uma câmara na parte superior do ebulliômetro, de onde fluía para banhar o sensor de temperatura. Durante este percurso o líquido estava em contato com o vapor e esperava-se que ao banhar o sensor de temperatura, já tinha sido estabelecido o equilíbrio líquido-vapor.

O dispositivo desenvolvido para promover o bombeamento do líquido em ebulição, num ebulliômetro, recebeu o nome de bomba de Cottrell. O princípio de funcionamento que se baseia no emprego da bomba de Cottrell é chamado princípio de Cottrell. O diâmetro interno da bomba depende do solvente que está sendo usado. Cottrell determinou que o diâmetro interno da bomba deve aumentar com o aumento da tensão superficial do solvente utilizado.

A grande maioria dos ebulliômetros descritos na Literatura, funciona de acordo com o princípio de Cottrell. Lehrle⁴ reuniu uma série de instrumentos que incluiu quatorze diferentes modelos de bomba de Cottrell. De acordo com as necessidades dos construtores, as bombas de Cottrell têm sido simplificadas¹¹⁻¹³, ou complicadas^{14,15}.

Alguns autores têm relatado que o aumento do número de braços na bomba de Cottrell faz melhorar o funcionamento de seus ebulliômetros. São descritos ebulliômetros com bombas de até 4 braços^{16,17}, para melhor promover o equilíbrio líquido-vapor. Braços das bombas tão grandes quanto possíveis têm sido recomendados.¹⁷ Blackmore¹⁸ determinou que a eficiência da bomba de Cottrell é relacionada à densidade da solução. A velocidade de bombeamento ideal parece depender do desenho do ebulliômetro e não do solvente usado. Para benzeno e ciclohexano¹⁹ tem sido observado que um bombeamento contínuo, fornece melhores resultados. Daniels e Lehrle¹⁷ utilizando benzeno como solvente, concluíram que os melhores resultados

são obtidos quando a bomba de Cottrell opera vagarosamente. A posição da bomba tem sido também pesquisada. Hoyt e Fink⁷ encontraram que o superaquecimento ocorre com mais intensidade quando a bomba de Cottrell é colocada próximo ao fundo do ebuliômetro.

A perda de superaquecimento que a solução experimenta em seu caminho, desde a massa líquida em ebulição, até o sensor de temperatura, pode se dar, em parte, por evaporação do solvente. Isto conduz a uma pequena diferença de concentração entre a solução que banha o sensor de temperatura e a massa líquida em ebulição. Tal fato pode levar a uma pequena incerteza na concentração do material que está sob análise. Quando o que se mede é a diferença entre duas temperaturas de ebulição, as diferenças de concentração se compensam e a diferença de temperaturas medidas é aproximadamente igual à diferença nos pontos de ebulição das soluções em estudo².

Uma variante dos modelos que usam o princípio de Cottrell tem sido empregada. Faz-se uso do mesmo princípio e com as mesmas finalidades. Uma bomba construída de vidro e operada mecanicamente toma o lugar da bomba de Cottrell, quando esta perde a eficiência. Isto ocorre no estudo de soluções de polímeros²⁰, onde as mudanças na tensão superficial do líquido podem fazer com que a bomba de Cottrell deixe de operar.

c) Ebuliômetros de Oscilação ou Vibração

Os ebuliômetros de oscilação ou vibração funcionam de acordo com um princípio desenvolvido por Schön e Schulz²¹. Neste sistema, a solução é continuamente agitada, de modo que a superfície de evaporação está sendo renovada constantemente. Esta agitação é conseguida graças a um dispositivo que faz o ebuliômetro girar ou vibrar de modo contínuo. Alguns trabalhos têm aparecido na Literatura²²⁻²⁴ que fazem uso deste princípio

de funcionamento. Os autores afirmam que a introdução deste princípio faz diminuir os efeitos de formação de espuma, minimizando, portanto, o superaquecimento da solução.

d) O Ebulliômetro de Polydoropoulos

Polydoropoulos²⁵ descreveu um ebulliômetro formado a partir de um tubo de vidro, colocado em posição vertical dentro de um frasco, que contém a solução. O sensor de temperatura é colocado dentro do tubo de vidro, numa posição de 2 a 3 cm acima da solução. Um agente espumante é adicionado à solução, e a produção abundante de bolhas faz com que o vapor e a solução subam pelo tubo vertical, banhando o sensor de temperatura. O autor afirma que, neste sistema, o superaquecimento é quase completamente evitado.

Dos Ebulliômetros descritos na Literatura, a grande maioria é construída de vidro. Existem, porém, ebulliômetros metálicos para operar com líquidos que atacam o vidro²⁶. O volume de solvente utilizado nos diversos tipos de ebulliômetro varia desde 0,3 até 2.000 cm³.

1.3.2 - Sensores de Temperatura

Um dos maiores problemas encontrados em Ebulliometria é a medida de pequenas diferenças de temperatura. Pelo menos cinco tipos de elementos medidores de temperatura têm sido empregados nas determinações ebulliométricas. São eles:

- a) Termômetro de Beckmann;
- b) Termômetro de Menzies ;
- c) Termômetros de Resistência de Platina;
- d) Termopares;
- e) Termistores.

As propriedades, os empregos e os problemas associados a estes sensores de temperatura serão apresentados a seguir.

a) Termômetro de Beckmann

Trata-se de um termômetro de mercúrio com grande bulbo e furo de haste excepcionalmente fino. Possui uma escala de cerca de 5 cm por grau, graduada em centésimos de grau. Tem sido possível construir termômetros de Beckmann²⁷ capazes de medir diferenças de temperatura com uma precisão de 10^{-4} K, e que parece ser o limite de detecção conseguido com este tipo de sensor²⁷. Problemas associados ao emprego do termômetro de Beckmann, podem incluir :

- i) incerteza no comprimento efetivo e temperatura média do filamento exposto;
- ii) fricção mecânica no filamento capilar;
- iii) histerese térmica e mecânica, e atraso na resposta do bulbo de vidro;
- iv) efeito de variação na pressão externa sobre o bulbo;
- v) radiação para o bulbo do termômetro ou a partir dele.

Durante mais de cinquenta anos, os termômetros de Beckmann foram usados nas determinações ebuliométricas^{11,28-30}. Ainda recentemente foi descrito um sistema ebuliométrico que utiliza o termômetro de Beckmann como sensor de temperatura¹³.

b) Termômetro de Menzies

O termômetro diferencial de Menzies³¹ é construído a partir de um tubo selado em forma de U, que contém água em equilíbrio com seu vapor. No ebuliô-

metro³², o termômetro é colocado de tal forma que uma de suas extremidades entra em equilíbrio com a solução em ebulição e a outra, com o solvente que está sendo condensado.

A pressão de vapor nas extremidades do termômetro depende da temperatura a que elas estão submetidas. Assim, uma diferença na temperatura de ebulição ou condensação, leva a uma diferença na pressão de vapor das extremidades do termômetro. Isto conduz a uma variação no nível de líquido do termômetro, que pode ser transformada em uma variação de temperatura. As diferenças de pressão de vapor foram transformadas em diferenças de temperatura e tabeladas por Menzies³¹.

Barr e Anhorn³³ descreveram, com detalhes, a construção de um termômetro diferencial de pressão de vapor. Kitson e Mitchell³⁴ usaram solventes orgânicos, ao invés de água, para a construção desses termômetros.

Este tipo de sensor tem sido bastante usado em Ebuliometria, principalmente para a determinação de massas molares^{14-16,35-39}.

Alguns inconvenientes para o emprego dos termômetros de pressão de vapor incluem:

- i) dificuldade em estimar o nível de líquido através da condensação dos vapores;
- ii) necessidade de abrir uma janela óptica através do isolamento térmico do ebuliômetro;
- iii) o fato de que os dados obtidos não podem ser rigorosamente avaliados.

c) Termômetros de Resistência de Platina

A platina é obtida em condições altamente puras e não é afetada relativamente por envelhecimento e ataque de outras substâncias, numa ampla faixa de tempe-

ratura. Sua resistividade elétrica aumenta aproximadamente 0,4% por grau. Como a resistência elétrica pode ser medida com alto grau de precisão, a mudança de resistividade elétrica com a temperatura, fornece um dos melhores meios de medir temperatura. Termômetros de resistência de platina, para medidas de precisão, são usualmente mantidos em suportes de mica ou tubos selados de vidro ou sílica. Isto evita que o material seja torcido ou estique de modo acentuado, quando o termômetro é aquecido ou resfriado.

Termômetros de resistência de platina têm sido poucas vezes usados em determinações ebuliométricas^{40,41}. A descoberta de outros materiais com resistividade elétrica mais alta e a dificuldade em operar com este tipo de termômetro em medidas ebuliométricas são as suas principais inconveniências.

d) Termopares

Termopares são particularmente úteis em medidas de pequenas diferenças de temperatura, pelo fato de que a força eletromotriz de um par é função da diferença de temperatura entre suas junções²⁷. Vários termopares podem ser conectados em série, para dar uma força eletromotriz que é a soma dos valores das forças eletromotrizes dos pares simples. White⁴² descreveu como calcular o número ótimo de junções para um arranjo experimental particular. As maiores vantagens dos termopares são:

- 1) a facilidade com que eles podem ser construídos;
- 2) a grande rapidez com que respondem a pequenas variações de temperatura;
- 3) o fato de não sofrerem alterações com o passar do tempo.

Os termopares são arranjados, comumente, nos ebuliômetros de tal forma que uma das junções se encontra na região de condensação do vapor, enquanto a outra permanece na solução em ebulição (a junção quente).

Vários ebuliômetros que usam termopares como sensores de temperatura têm sido descritos. Os termopares usados incluem uma⁴³, duas²¹, oito⁴⁴, dez⁴⁵, vinte^{46,47}, oitenta^{48,49} e até cento e cinquenta junções⁵⁰. Para acompanhar o sinal de saída de um termopar, pode-se usar um galvanômetro⁴⁶. Glover e Stanley⁴⁸ acompanharam o sinal de saída, utilizando amplificador e registrador.

As maiores dificuldades encontradas no emprego de termopares são as transformações de energia, com aquecimento dos fios e o aparecimento de forças eletromotrizes falsas.

e) Termistores

Termistores são semicondutores fabricados a partir da mistura de vários óxidos metálicos. Nos termistores comumente usados em Ebuliometria, a resistência elétrica diminui quando eles são aquecidos e a taxa de variação da resistência com a temperatura é muito maior que no caso dos metais. São características dos termistores:

- 1) pequena capacidade calorífica;
- 2) apresentam resposta rápida a mudanças de temperatura;
- 3) pequeno tamanho;
- 4) baixo custo;
- 5) boa estabilidade;
- 6) razoável resistência mecânica;
- 7) podem ser construídos em várias formas;
- 8) quando revestidos adequadamente, podem ser usados em meios corrosivos.

Para um pequeno intervalo de temperatura, o comportamento de um termistor pode ser dado, numa primeira aproximação, por⁵¹

$$R = R_0 e^{\left(\frac{B}{T}\right)} \quad (1.37)$$

sendo R a resistência a uma temperatura T (K); R_0 , a resistência a uma temperatura de referência arbitrária; e, a base dos logaritmos neperianos e B, o parâmetro referente às características do material do termistor.

O parâmetro B pode ser tomado constante dentro de um pequeno intervalo de temperatura. Dois termistores com os mesmos valores de R_0 e B são ditos casados ou emparelhados. Tendo-se dois termistores casados e estando um deles a temperatura T e outro a $T + \Delta T$, torna-se possível deduzir⁴:

$$\frac{\Delta R}{R} \approx -\frac{B \Delta T}{T^2} \quad (1.38)$$

De acordo com a equação (1.38), pequenas diferenças em temperatura são diretamente proporcionais a pequenas diferenças na resistência do termistor.

O emprego de Termistores na instrumentação química foi discutido por de Oliveira⁵². Para a coleta de resultados, em trabalhos ebulliométricos, os termistores têm sido largamente utilizados e podem funcionar como braços de uma ponte de Wheatstone⁵³⁻⁶⁶. O sinal de saída da ponte pode ser amplificado e lido num registrador⁶³⁻⁶⁶. Blackmore⁶⁰, tomando termistores como braços de uma ponte de Wheatstone concluiu que o ruído observado em medidas ebulliométricas é causado pe-

los ebuliômetros, e não pelo circuito que envolve a ponte e os sensores de temperatura.

Quando medidas absolutas de temperatura são desejadas, torna-se necessário efetuar a calibração dos termistores. Isto pode ser feito medindo a resistência do termistor a várias temperaturas e encontrando uma equação que melhor represente o comportamento dos dados experimentais^{67,68}. Várias equações têm sido usadas para este fim⁶⁷.

Um dos problemas que levanta dúvidas é saber depois de quanto tempo a calibração de um termistor precisa ser repetida. Em duas séries de medidas^{67,68}, a segunda sendo realizada vinte meses depois da primeira, foi possível concluir que os termistores sob análise mostraram boa estabilidade. Assim, os resultados das calibrações mostraram-se dignos de confiança por um período de, pelo menos, vinte meses. Por outro lado, Müller e Stolten⁵⁵ afirmaram que os termistores são estáveis por um ano, enquanto Barney e Pavelich²³ concluíram que as calibrações dos termistores necessitam ser efetuadas apenas raramente.

Alguns problemas que afetam os termistores incluem:

- i) aquecimento além da temperatura que está registrando, que acontece por causa da passagem de corrente da ponte;
- ii) vibração mecânica;
- iii) radiação e luz;
- iv) tensão mecânica.

Os problemas que afetam os termistores podem ser resolvidos, tomando-se alguns cuidados. Assim, os termistores devem ser colocados numa substância que mantém o contato térmico, como silicone⁵⁸ ou mercúrio⁶. Além do mais, os termistores devem ser envelhecidos,

mantendo-os a uma temperatura próxima àquela em que eles atuarão como sensores e devem ser estimulados pela passagem de uma pequena corrente através deles⁵³. Para prevenir contra efeitos de radiação e luz, os termistores devem ser envoltos por uma folha de alumínio⁶.

Os efeitos da pressão atmosférica nas medidas ebulliométricas podem ser minimizados, usando-se dois termistores casados como braços da ponte de Wheatstone⁵¹. Esta mesma solução⁵⁵ pode ser aplicada para cancelar os efeitos do aquecimento dos termistores que se dá por causa da passagem de corrente.

1.3.3 - Ebulliometria Diferencial e Ebulliometria Geminada

Variações na pressão atmosférica constituem uma fonte de erros em Ebulliometria. Os erros podem ser calculados, sabendo-se como o ponto de ebulição varia com a pressão. Um efeito a ser considerado é a variação da constante ebulliométrica ideal, K_b , com a pressão. As correções que devem ser feitas em K_b , quando há variações na pressão atmosférica, foram calculadas por Hoyt e Fink⁷, para vários solventes.

Os efeitos de flutuações na pressão têm algumas vezes sido minimizados, conectando o ebulliômetro a um reservatório^{47,48}, o qual é então ligado ao meio ambiente por meio de um longo tubo capilar. Espera-se que as flutuações na pressão atmosférica sejam niveladas antes de atingirem o líquido em ebulição. Saxton e Smith⁶⁹ trabalharam à pressão mantida artificialmente constante, o que pode ser conseguido pela ajuda de um manôstato⁷⁰.

Solução mais simples foi, no entanto, apresentada por Washburn e Read²⁸, que introduziram o sistema geminado em Ebulliometria. Dois ebulliômetros de mesmas

características foram colocados lado a lado. Um dos ebuliômetros continha o solvente e era tomado como referência. No outro, encontrava-se a solução sob análise. A diferença nas leituras das temperaturas nos dois ebuliômetros, fornecia diretamente o valor da elevação do ponto de ebulição. Deste modo, variações na pressão atmosférica eram mutuamente compensadas. Vários autores^{62-66,71-74} têm feito uso da Ebuliometria Geminada.

Um outro sistema idealizado por Menzies e Wright³² para compensar as variações na pressão atmosférica é o da Ebuliometria Diferencial. No sistema diferencial, encontram-se num mesmo ebuliômetro, dois sensores de temperatura: um no líquido em ebulição, o outro na região onde o vapor se condensa. Neste sistema, ambos os sensores são afetados de maneira similar pelas condições ambientes.

Swietoslowski e Anderson² classificaram os ebuliômetros diferenciais em dois grupos. Os do primeiro grupo são aqueles onde a temperatura de ebulição do líquido e de condensação do vapor não são medidas separadamente, mas a diferença entre elas é o dado obtido. O ebuliômetro de Menzies e Wright³², enquadra-se neste grupo. Nos ebuliômetros diferenciais do segundo grupo, tanto a temperatura de ebulição do líquido, como a da condensação do vapor são determinadas. O ebuliômetro descrito por Barr e Anhorn³³ pertence ao segundo grupo. O sistema diferencial tem sido muito usado em determinações ebuliométricas^{32-39,75,76}.

O que distingue o sistema diferencial do geminado é que no sistema diferencial um vapor é tomado como referência, enquanto no geminado, um líquido é tomado como referência.⁶

1.3.4 - Sistema de Aquecimento

Várias formas de aquecimento têm sido usadas em medidas ebulliométricas. Os trabalhos mais antigos, ou os mais modernos que não necessitam de muita precisão, têm feito uso de bico de gás como fonte de aquecimento^{7,10,11,28,29,77}. Fio de platina, usado no interior do ebulliômetro e aquecido por um bico de gás foi empregado por Heitler¹². Resistência elétrica (comumente platina) colocada no interior do ebulliômetro tem sido utilizada algumas vezes^{16,35,37,46}. Perold e Schöning³⁹ usaram o recurso de aquecer o sistema até próximo a ebulição com vapor do solvente, e até a ebulição com resistência de platina, colocada no interior do ebulliômetro. Alguns autores fizeram emprego de banho de óleo controlado por meio de termostato, para o aquecimento de seus ebulliômetros^{23,36,78}. Grande parte dos pesquisadores em Ebulliometria tem feito uso de mantas de aquecimento elétrico^{3,14,53,62,65,66}.

1.3.5 - Sistema de Isolamento

Cuidadosa atenção deve ser dada a um adequado isolamento dos ebulliômetros. Alguns materiais têm sido especialmente usados. Amianto (silicato natural hidratado de cálcio e magnésio) tem encontrado emprego como isolante, desde os primeiros trabalhos ebulliométricos^{10,12,28}. Mica (silicato de alumínio e metais alcalinos) tem também sido usada^{10,75}, principalmente porque pode servir como janela em ebulliômetros que usam termômetro diferencial²⁸. Algodão foi empregado para isolar a parte superior do ebulliômetro por Smith⁷⁷. O emprego do frasco de Dewar como isolante tem sido relatado^{46,47}. Um bom isolamento pode ser conseguido, envolvendo os ebulliômetros com lã de vidro e a seguir, com blocos de espuma de poliuretano^{65,66}.

1.3.6 - Sistema de Refrigeração

Para que não haja perda de solvente, um sistema de refrigeração adequado deve ser utilizado. Usa-se comumente um condensador de refluxo para tal fim. A temperatura do líquido que circula no condensador, depende do solvente usado. Na maioria dos casos, o condensador não é soldado ao ebulliômetro, fazendo-se o encaixe quando as medidas devem ser realizadas. Em alguns modelos, porém, o condensador é soldado ao ebulliômetro^{35,62}. Alguns pesquisadores relataram que o funcionamento de seus ebulliômetros é melhor quando o líquido que circula no condensador é mantido a temperatura fixa, controlada por termostato^{20,36}.

1.3.7 - Volume de Solvente Retido

Quando uma solução entra em ebulição num ebulliômetro, diminui a quantidade do solvente que se encontra realmente em fase líquida. Isto ocorre porque parte do solvente está na fase de vapor e outra parte se acha condensada nas paredes do ebulliômetro e do condensador de refluxo. Esta quantidade do solvente que sai da fase líquida é denominada Volume Retido.

Em trabalhos onde se deseja avaliar a verdadeira concentração do soluto, torna-se necessária a determinação do Volume Retido. Algumas técnicas têm sido propostas para tal determinação.

O primeiro trabalho a tentar a determinação da verdadeira concentração do soluto na fase líquida foi o de Washburn e Read²⁸. Eles sabiam que as quantidades de solvente e soluto introduzidas num ebulliômetro podem ser conhecidas exatamente, mas que a concentração calculada a partir destas quantidades, é menor que a verdadeira concentração do soluto no ebulliômetro, por causa do solvente retido.

O ebuliômetro de Washburn e Read²⁸ funcionava de acordo com o princípio de Cottrell e dispunha de um tubo lateral, através do qual a solução em ebulição poderia ser retirada para análise. Duas suposições estão envolvidas neste método. Primeira: que o equilíbrio líquido-vapor não seja perturbado por este processo de amostragem. Segunda: que a concentração do líquido em ebulição não é diferente daquela da solução que banha o sensor de temperatura. O cálculo da concentração verdadeira foi feito por análise da densidade das soluções.

Herington e Handley⁵³ propuseram um método para a determinação do volume de solvente retido. Consiste em medir o nível do líquido no ebuliômetro antes que a ebulição inicie e depois, quando o equilíbrio é estabelecido, interrompe-se momentaneamente a ebulição, medindo-se, outra vez, o nível do líquido. A partir dessa diferença em volume, os autores encontraram, para o ebuliômetro em estudo, o valor do volume retido. A concentração inicialmente posta no ebuliômetro deveria ser multiplicada por um fator 1,14 para que se tivesse a concentração do líquido em ebulição.

Um procedimento para neutralizar os efeitos do volume de solvente retido foi utilizado por Hill e Brown⁷⁹. Consiste em preencher o ebuliômetro com a quantidade do solvente a ser usado no experimento e a seguir, esvaziar o ebuliômetro. Procura-se estimar quanto de solvente ficou retido nas paredes do ebuliômetro. Esta quantidade é tomada como o volume retido.

Daniels⁸⁰ propôs um método para estimar o volume de solvente retido sem provocar distúrbio no equilíbrio dentro do ebuliômetro. Faz-se uso de uma substância de solubilidade limitada. Várias adições desta substância são efetuadas até ultrapassar a solubilidade de saturação. Os valores da elevação do ponto de ebulição devem ser anotados. A partir do ponto em que a

solução fica saturada, não se percebe elevação no ponto de ebulição, quando se adiciona mais soluto. Traça-se um gráfico da elevação da temperatura de ebulição contra a concentração do soluto. A partir deste gráfico, estima-se a concentração de saturação. Calcula-se a verdadeira concentração de saturação para a substância, a temperatura de ebulição do solvente, a partir de um experimento separado ou de um valor tabelado na Literatura. A comparação dos valores permite o cálculo do volume retido.

Swietoslawski⁸¹ descreveu um método para o cálculo do volume retido baseado na área de superfície interna, no espaço vazio e na razão de refluxo do ebulliômetro.

De Oliveira⁶, usando água como solvente e cloreto de sódio como soluto, determinou o volume de solvente retido, retirando amostras do ebulliômetro e titulando com solução de nitrato de prata. A comparação entre o valor calculado a partir das quantidades do soluto e solvente, e o encontrado por titulação, permite o cálculo do volume de solvente retido.

Lima⁸², usando benzeno como solvente e benzil como soluto, determinou o volume retido, tomando uma amostra do ebulliômetro e mantendo-a em pesa-filtro até que a solução atingisse a temperatura ambiente. A seguir, a solução foi exposta a uma lâmpada até a completa secagem do soluto. As pesagens da solução retirada do ebulliômetro e do benzil livre de solvente permitem o cálculo da concentração do soluto na solução. A comparação deste resultado com o da concentração do soluto inicialmente colocado no ebulliômetro, possibilitam o cálculo do volume retido.

A determinação exata do volume de solvente retido é necessária quando métodos experimentais absolutos são usados⁶. Quando se faz uso de um método compa-

rativo, que usa um material de massa molar conhecida como referência, torna-se desnecessário o conhecimento do volume de solvente retido.

1.3.8 - A Formação de Espuma

Soluções suficientemente concentradas apresentam o fenômeno da formação de espuma⁸³. Tal fato é muito comum em soluções de polímeros, quando mantidas num estado de vigorosa agitação¹⁸. Polímeros de elevada massa molar média são os mais propensos à formação de espuma⁴⁷.

Em determinações ebulliométricas de massas molares, a espuma que se forma na solução, afeta os resultados, levando a erros consideráveis. O limite superior de massa molar que pode ser medido depende muito mais do superaquecimento e formação de espuma na solução, que da medida de pequenas elevações em temperatura de ebulição⁸⁴.

Lehrle e Majury⁵⁷ relataram ser necessário trabalhar a baixa concentração, por causa da excessiva formação de espuma em soluções de polímeros, a concentrações maiores que 3% em massa. Encontraram também⁵⁷ que um valor mais baixo no aquecimento será requerido desde que, nesses casos, a bomba de Cottrell opera eficientemente numa faixa menor de aquecimento.

O fenômeno da formação de espuma conduz a um afastamento da idealidade da solução. Uma das implicações do afastamento da idealidade é que a curva de elevação do ponto de ebulição, θ , contra a molalidade do soluto, m , não é linear, mas sigmóide (em forma de S). Existe um paralelo entre a formação de espuma e a curvatura sigmóide⁸⁵.

Várias tentativas têm sido feitas para minimizar o problema. Uma delas é o emprego do ebuliômetro de rotação²⁴. Lehrle⁴ apresentou as sugestões que seguem:

- 1) mudança de solvente;
- 2) ajustar o aquecimento;
- 3) restringir a faixa de concentração usada;
- 4) modificar o desenho do ebuliômetro.

1.3.9 - O Erro Zero

O erro zero é uma quantidade experimental⁸⁵. Surge do fato de que a curva θ contra m pode apresentar θ diferente de zero para m igual a zero. O erro zero está relacionado com as modificações que ocorrem nas propriedades físico-químicas do solvente, quando da introdução do soluto. Muitos autores têm admitido a sua existência^{17,20,22,48,57,64,79,85,86}. Ezrin e Glaver²² admitiram que entre os fatores responsáveis pelo erro zero, está a formação de espuma.

Lehrle e Majury⁵⁷ afirmaram que pequenas variações no superaquecimento surgem a partir de mudanças na tensão superficial do líquido, causadas pela presença do soluto, mas substancialmente independentes de sua concentração. Hill e Brown⁷⁹ encontraram que mudanças na tensão superficial do líquido são confinadas à primeira adição do soluto. Essa mudança, que ocorre com a primeira adição do soluto, não deve ser confundida com desvios da idealidade que se devem a outras interações do soluto. A não consideração do erro zero pode levar a incertezas nas determinações ebuliométricas de massas molares. Um recurso utilizado é o do pré-condicionamento do ebuliômetro^{48,50}, que consiste em adicionar pequena quantidade do soluto antes que as medidas sejam efetuadas.

Para a obtenção de resultados precisos, existem vantagens em usar calibração ao invés do procedimento absoluto¹⁷. As calibrações precisas podem ser conseguidas apenas usando dados de elevação-concentração e não por simples determinações de pontos^{17,86}.

1.3.10 - A Promoção do Equilíbrio

Na tentativa de minimizar os efeitos de superaquecimento e ebulição tumultuosa, vários recursos têm sido utilizados. Estes incluem aquecimento indireto, tubos capilares curvados, fragmentos de porcelana porosa, pedaços de fita de Teflon (polímero de tetrafluoretileno), pequenos pedaços de fio de platina, lâ de vidro e agentes espumantes. Uma das maiores contribuições para tornar mínimo o problema foi, no entanto, a introdução do princípio de Cottrell¹⁰. Uma outra grande contribuição para minimizar os efeitos do superaquecimento foi a introdução, por Swietoslowski⁹⁰, de vidro sinterizado nas paredes dos ebuliômetros. O emprego de vidro sinterizado na região que fica em contato com a fonte de aquecimento tem sido realizado com sucesso por vários pesquisadores^{3,17,20,57,65,66,79}.

Para contrabalançar os efeitos de variação na pressão atmosférica, os recursos mais simples têm sido o emprego dos sistemas geminado e diferencial. O equilíbrio num sistema ebuliométrico pode ser promovido também, por uma escolha adequada das fontes de isolamento, aquecimento e refrigeração.

1.3.11 - A Precisão nas Medidas Ebuliométricas

O desenvolvimento dos sensores de temperatura, das formas de isolamento, aquecimento e refri-

geração tem contribuído para o aumento da precisão com que as medidas ebulliométricas são efetuadas.

Na época de Beckmann⁹ a precisão conseguida em determinações ebulliométricas era de 1×10^{-2} K. A introdução do princípio de Cottrell¹⁰ fez com que a reprodutibilidade nas medidas fosse melhorada dez vezes.

Willard e Crabtree⁸⁷ trabalhando com um ebulliômetro com capacidade para 5 cm^3 de solvente, usava o princípio de Cottrell e um termopar como sensor de temperatura, conseguiram uma precisão de 2×10^{-2} K. Logo depois da publicação de Cottrell¹⁰, Washburn e Read²⁸ descreveram um ebulioscôpio geminado, que conseguia medir variações de temperatura de ebulição com uma precisão de 1×10^{-3} K. Esta mesma precisão foi conseguida por Heitler¹² e por van Pelt⁵⁸. Ambos utilizaram o princípio de Cottrell e termistores como sensores de temperatura. O ebulliômetro de Polidoropoulos²⁵ usa termômetro de Beckmann, é aquecido com bico de gás e consegue reprodutibilidade nas medidas da ordem de 1×10^{-3} K.

Ainda recentemente, Bulkin e Tergis¹³ descreveram um ebulliômetro simples, que funciona de acordo com o princípio de Cottrell, usa um termômetro de Beckmann e mede variações na temperatura de ebulição com uma precisão de 1×10^{-3} K.

Mair⁴⁵, utilizando o princípio de Cottrell, sistema geminado, termopar e aquecimento elétrico, conseguiu em suas medidas, uma precisão de 5×10^{-4} K. Esta mesma precisão foi conseguida por Saxton e Smith⁶⁹, usando o princípio de Cottrell e fazendo controle de pressão. Smith⁷⁷, melhorando o desenho do modelo anterior⁶⁹ conseguiu medidas reprodutíveis dentro de 2×10^{-4} K.

Parrini e Vacanti⁵⁰ conseguiram uma precisão de $8,3 \times 10^{-5}$ K, utilizando o sistema diferencial e um termopar com 150 junções. De Oliveira⁶ fazendo uso de termistores e sistema geminado conseguiu em suas medidas, uma precisão de $4,5 \times 10^{-5}$ K. Evelyn e co-autores⁸⁸ relataram uma precisão de $4,2 \times 10^{-5}$ K. Blackmore⁶¹, estudando as origens do ruído em Ebuliometria, conseguiu uma precisão de 3×10^{-5} K. Lehrle e Majury⁵⁷, usando o sistema diferencial, termistores, aquecimento elétrico e um bom isolamento, relataram uma precisão de 2×10^{-5} K. Barney e Pavelich²³ conseguiram com os ebuliômetros de oscilação, fazendo uso do sistema geminado e termistores uma precisão de 2×10^{-5} K.

A maior reprodutibilidade obtida em determinações ebuliométricas foi relatada por Zichy⁸⁹, que, empregando termistores e sistema diferencial, além de controlar a temperatura e a pressão do ambiente de trabalho, conseguiu medir variações de temperatura de ebulição com uma precisão de $2,4 \times 10^{-6}$ K.

1.4 - Aplicações Ebuliométricas

A Ebuliometria tem encontrado aplicação em vários campos da Química. Alguns dos empregos das técnicas ebuliométricas, muito importantes há alguns anos, como a determinação de etanol em bebidas alcoólicas, foram deslocados por novos métodos de análise. A determinação ebuliométrica de massas molares é muito simples, sendo empregada até hoje para este fim. O desenvolvimento da Ebuliometria se deu, em parte, graças à procura de sistemas ebuliométricos capazes de determinar elevadas massas molares de polímeros.

1.4.1 - Determinação de Massas Molares

A grande maioria dos trabalhos que fazem uso de medidas ebulliométricas, tem como finalidade a determinação de massas molares. Considerações experimentais e teóricas foram feitas de modo extensivo¹⁻⁴. As massas molares relatadas a seguir têm unidades de g mol^{-1} .

Mair⁴⁵ desenvolveu um sistema ebulliométrico geminado para a determinação de massa molar de frações do petróleo, na faixa de 300 a 700. Os solventes usados foram benzeno, iso-octano e n-heptano. O método apresentou exatidão de 1%.

Matteson³⁵ descreveu um ebulliômetro capaz de determinar substâncias com massa molar até 1.000. Os solventes empregados foram clorofórmio e acetona. O sistema foi usado para a análise de amostras de petróleo.

Um ebulliômetro dotado de termômetro diferencial e capaz de estimar massas molares na faixa de 300 a 13.400 foi desenvolvido por Hill e Brown⁷⁹. A precisão do método é de 2%, sobre a faixa estudada. Vários solventes orgânicos podem ser utilizados no presente sistema.

Morawetz³⁶ usou um sistema ebulliométrico do tipo Menzies-Wright³² para a determinação da massa molar média de polietileno. Tetra-cloroetileno foi empregado como solvente. A faixa de massa molar coberta é de 5.000 a 20.000. Para amostras de polietileno com massa molar média na faixa de 9.000 a 35.000, Ray⁴⁶ desenvolveu um ebulliômetro que usa tolueno como solvente. Na faixa de 5.000 a 15.000, a precisão do método é de 5%. Para amostras com massa molar de 35.000, a precisão é de 10%.

Zeitler e Brown¹⁵, trabalhando com a síntese de novos compostos inorgânicos, encontraram a necessidade do emprego de medidas ebulliométricas, para a

determinação de massas molares.

Estudos ebuliométricos envolvendo políamidas como soluto e metanol como solvente, foram realizados por Lehrle e Majury⁵⁷. Eles desenvolveram um ebullioscópio capaz de determinar massas molares de até 100.000, com uma exatidão de 2,4%.

Massas molares médias de certos taninos foram avaliadas por Evelyn e co-autores⁸⁸, usando Ebulliometria. Clorofórmio, acetona e benzeno foram os solventes empregados.

Alguns estudos sobre a utilização de ebulliômetros para a determinação de massas molares médias de polímeros foram realizados por Blackmore^{18,51,59}. Tais estudos incluem descrição de aparelhagem, formação de espuma e nível de ruído.

Van Pelt⁶² descreveu um sistema ebuliométrico diferencial que trabalha com 5 cm³ de solvente, para ser empregado na determinação de massas molares. Os solventes utilizados incluem iso-octano e benzeno. O soluto empregado consistiu de duas formas de Vitamina A (éster metílico e acetato).

Um micro-ebulliômetro que emprega 0,3 cm³ de benzeno como solvente, foi descrito por Perold e Schönig³⁹. O sistema foi testado com alguns solutos de massa molar menor que 400 e os resultados apresentaram desvio padrão de 1,4%.

Barney e Pavelich²³ usaram um ebulliômetro de oscilação para a determinação de massas molares médias de polietilenos. Tolueno foi empregado como solvente.

Daniels e Lehrle¹⁷ descreveram um ebulliômetro diferencial dotado de três termistores. Dois dos termistores estão na fase de vapor, enquanto o outro recebe o líquido que vem da bomba de Cottrell. O sis-

tema foi empregado para a determinação de massas molares médias até 40.000, com incerteza menor que 10%.

1.4.2 - Determinação do Grau de Pureza de Líquidos

A determinação simultânea da temperatura de ebulição de um líquido e da temperatura de condensação de seu vapor, num ebuliômetro diferencial, torna possível verificar o grau de pureza do líquido em estudo². O grau de pureza de um líquido é caracterizado pela diferença entre estas temperaturas. No caso de uma substância pura, a diferença é praticamente zero. Uma escala arbitrária, para a determinação do grau de pureza de líquidos, é conhecida como escala de Swietoslawski². Também alguns ebuliômetros para a determinação do grau de pureza de substâncias líquidas foram descritos por Swietoslawski^{29,91}.

1.4.3 - Medidas de Pressão de Vapor

A relação entre ponto de ebulição e pressão de vapor pode ser importante, como no caso da separação de amino-ácidos por destilação³⁰. A temperatura de ebulição do líquido pode ser variada, de acordo com a pressão que atua sobre ele. Ebuliômetros^{26,30} foram construídos para determinar as curvas pressão de vapor — temperatura de ebulição para vários sistemas.

1.4.4 - Determinação de Constantes de Equilíbrio

Adler e co-autores⁹² desenvolveram estudo sobre a determinação de constantes de equilíbrio por meio de propriedades coligativas. Ênfase foi dada à relação entre a elevação do ponto de ebulição do solvente

e a estequiometria das espécies presentes como soluto. A constante de equilíbrio para a dimerização do ácido benzoico, à temperatura de ebulição do benzeno, foi determinada.

Allen e Caldin⁷¹ desenvolveram um sistema ebuliométrico geminado para determinar a constante de dimerização de vários ácidos carboxílicos. Benzeno foi usado como solvente. As reações foram seguidas a várias temperaturas, variando-se a pressão que atua sobre o sistema.

De Oliveira⁶⁶ descreveu um novo método para a determinação ebuliométrica de constantes de equilíbrio. O método foi empregado para determinar as constantes de estabilidade dos haletos de cádmio (II). O método foi chamado pelo autor de "titulação ebuliométrica" e consiste em registrar as mudanças na temperatura de ebulição devidas a adição de um titulante. Os titulantes empregados foram iodeto, brometo e cloreto de sódio. Os dados experimentais foram interpretados com ajuda de computador e as expressões das constantes de estabilidade foram deduzidas.

1.4.5 - Outras Grandezas Termodinâmicas

Saxton e Smith⁶⁹ efetuaram medidas de elevação do ponto de ebulição para soluções de cloreto de potássio em água. Os dados foram tomados até a concentração de $7,8 \text{ mol kg}^{-1}$ e os coeficientes de atividade do soluto foram calculados.

Smith⁹³ estudou a elevação do ponto de ebulição de soluções aquosas de cloreto de sódio até a concentração de $1,0 \text{ mol kg}^{-1}$. Foram realizados cálculos para coeficiente de atividade do soluto e coeficiente osmótico prático. Os experimentos foram efetuados a diversas temperaturas, variando-se a pressão que atuava

sobre o sistema. Smith e Hirtle⁹⁴, em continuação ao trabalho anterior fizeram as mesmas medidas com soluções de cloreto de sódio, na faixa de concentração de 1,0 a 4,0 m.

Medidas ebulliométricas de soluções de brometo de potássio em água foram feitas por Johnson e Smith⁷⁸. A faixa de concentração estudada foi de 0,1 a 5,0 m. A temperatura de ebulição do solvente variou entre 333 e 373 K, controlando-se a pressão que atuava sobre o sistema. Os dados permitiram os cálculos de energia livre molar parcial, coeficiente de atividade do soluto e coeficiente osmótico prático.

De Oliveira⁶, trabalhando com soluções aquosas de eletrólitos, propôs cloreto de sódio como padrão ebulliométrico. O padrão foi estudado até a concentração de 1,0 mol kg⁻¹. Cálculos de coeficiente de atividade do soluto e coeficiente osmótico prático foram efetuados. Um novo método para cálculo de coeficiente de atividade a partir do padrão foi proposto. Usou-se o sistema geminado, procedendo-se uma adição da substância sob análise em um dos ebulliômetros. O padrão é adicionado no outro ebulliômetro até que se obtenha a mesma elevação de temperatura produzida pela substância em estudo. Desde que a elevação no ponto de ebulição é igual para as duas soluções, a atividade do solvente é a mesma em ambas as soluções. A partir da equação (1.25), tem-se então:

$$\phi_e = \frac{m_p}{m_e} \phi_p \quad (1.39)$$

sendo ϕ_e e ϕ_p , os coeficientes osmóticos práticos da solução em estudo e do padrão, respectivamente; m_e e m_p são molalidades da solução em estudo e do padrão, respectivamente. O método foi exemplificado para soluções

de cloreto de lítio.

1.4.6 - Determinações Cinéticas

Alguns estudos cinéticos têm sido feitos com o emprego de técnicas ebulliométricas. A condensação da acetona foi estudada por Heitler⁵⁴. A um ebulliômetro que continha acetona como solvente, adicionou-se solução de etóxido de sódio em álcool, seguindo-se a reação pela mudança na resistência do termistor.

Heitler⁶³ estudou a cinética da reação de Knoevenagel entre cianoacetato de etila e um número de benzaldeídos substituídos, por um método ebulliométrico.

Outras publicações^{95,96} também relataram o emprego de técnicas ebulliométricas, como auxiliares no estudo de fenômenos cinéticos.

CAPÍTULO 2

OBJETIVOS E NATUREZA DO TRABALHO

Os estudos ebulliométricos encontrados na Literatura sobre sistemas aquosos são limitados. A explicação pode estar no fato de que os trabalhos têm sido concentrados na determinação de massas molares, usando solventes não aquosos. Um outro fator que pode ter contribuído para o desestímulo do emprego da água como solvente é o fato de que sua constante ebulliométrica é muito pequena. Isto implica que a obtenção de um sinal apropriado de elevação de ponto de ebulição só é conseguido pelo emprego de um ebulliômetro de boa precisão ou pela adição de grande quantidade de soluto.

O objetivo inicial do presente trabalho foi realizar estudos de natureza termodinâmica, cinética e analítica em soluções aquosas, escolhendo sistemas apropriados.

Ao serem iniciados os trabalhos, constatou-se a necessidade do desenvolvimento de um ebullioscópio. Na Literatura são descritos vários modelos de ebulliômetro, que são construídos, comumente, para um fim determinado. Os vários tipos de ebulliômetro diferem entre si no que diz respeito a princípio de funcionamento, volume de solvente utilizado, desenho, formas de isolamento do meio ambiente e maneira de introduzir a amostra. A grande maioria dos ebulliômetros descritos funciona de acordo com o princípio de Cottrell e são de construção difícil, trabalham com grande volume de solvente, são pouco precisos, ou são muito lentos na resposta, quando um soluto é introduzido.

O ebuliômetro de que se dispunha⁶⁵ fornece boa precisão, mas trabalha com volume muito grande e é de resposta lenta, sendo adequado apenas para estudos termodinâmicos. Procurou-se, então, desenvolver um sistema ebuliométrico de desenho simples, fácil operação, resposta rápida, pequeno volume e de boa precisão, usando recursos disponíveis no laboratório. O ebuliôscópio desenvolvido aparece descrito no capítulo 3.

Ao se tornarem mais intensos os estudos sobre soluções aquosas, pareceu conveniente investigar aspectos teóricos ligados à representação do sinal ebuliométrico. A teoria da Ebuliometria se baseia na suposição de que as soluções tomadas para estudo apresentam comportamento ideal. A equação que relaciona a elevação do ponto de ebulição (θ), com a molalidade (m) não é explícita em termos de θ . Equações aproximadas são comumente usadas para relacionar θ a m , mas dependendo do caso, podem levar a erros consideráveis.

Existem ainda fatos experimentais que conduzem ao afastamento da idealidade das soluções em estudo, pelo uso de técnicas ebuliométricas. Tais fatos incluem o erro zero e o fenômeno da formação de espuma na solução em ebulição. Tem sido também relatado⁸⁵ que curvas de θ versus m em forma de S (sigmóide), são características de medidas ebuliométricas. Pretendeu-se então encontrar uma equação semi-empírica que represente o comportamento de dados experimentais melhor que a equação teórica. Este estudo será tratado no capítulo 4.

O estudo ebuliométrico de soluções aquosas de uréia mostrou-se de grande interesse. Dados de elevação de ponto de ebulição permitem o cálculo de coeficiente de atividade do soluto e coeficiente osmótico prático para os sistemas uréia-água e uréia-água-cloreto de sódio. O capítulo 5 trata do comportamento ebuliométrico de soluções diluídas de uréia.

Para estudos cinéticos de soluções aquosas de uréia, a Ebuliometria é de particular importância: a reação de decomposição da uréia se processa com mais intensidade justamente à temperatura de ebulição do solvente. O estudo cinético da decomposição da uréia em meios neutro, ácido e básico será apresentado no capítulo 6.

A reação de decomposição da uréia em meio básico pode ser útil para propósitos analíticos, pelo emprego de técnicas ebuliométricas. Estudos que envolvem a determinação de uréia em fertilizantes são descritos no capítulo 7.

CAPÍTULO 3

O EBULIOSCÓPIO

3.1 - Introdução

No intuito de conseguir um ebulioscôpio simples, de fácil operação e que ofereça bons resultados, alguns arranjos foram tentados. Os trabalhos concentraram-se mais no desenho do ebuliômetro e vários modelos precisaram ser construídos.

A primeira tentativa consistiu simplesmente em tomar um balão volumétrico de 50 cm³ de capacidade, ao qual se conectou um condensador de refluxo. Uma porção de lã de vidro foi colocada no balão para minimizar os efeitos de superaquecimento. O termistor era introduzido através do condensador. O volume de solvente variou entre 20 e 35 cm³. Com o presente arranjo foi possível medir variações em temperatura de ebulição com uma precisão de 4×10^{-2} K.

Um arranjo formado a partir de um balão de duas bocas foi tentado. A parte que estava em contato com a manta de aquecimento continha vidro sintetizado. Numa das bocas, encaixava-se o condensador de refluxo, pela outra entrava o arranjo do termistor. Dois arranjos de termistor foram empregados. Num deles, o termistor era amarrado a um dispositivo de vidro parecido com um barco e deveria flutuar na superfície do líquido. Este arranjo foi abandonado por razões práticas. No outro, o termistor era posto dentro de um tubo de vidro que continha mercúrio e permanecia fixo no interior do ebuliômetro. Balões de vários tamanhos foram empregados. A precisão conseguida com o

presente arranjo foi de 1×10^{-3} K.

Uma variante do arranjo anterior consistiu em mudar a forma do recipiente. Um cilindro foi empregado. Mudou-se a altura da coluna de líquido e a área da superfície do solvente em ebulição. A precisão nas medidas foi também de 1×10^{-3} K.

O primeiro modelo testado que fez uso do princípio de Cottrell foi parecido com o ebullioscôpio descrito por Heitler¹². Alguns tamanhos de ebulliômetro e de bomba foram tentados, mas não se conseguiu precisão melhor que a relatada pelo autor¹² (1×10^{-3} K).

Em todos os projetos de ebullioscôpio testados, as formas de aquecimento, refrigeração e isolamento foram variadas de modo que os melhores resultados fossem conseguidos. O sistema geminado foi sempre utilizado.

O arranjo finalmente escolhido aparece descrito nas seções que seguem. O ebulliômetro é bastante simples e funciona de acordo com o princípio de Cottrell.

3.2 - Esquema do Ebullioscôpio

Apresenta-se na figura 1, em diagrama de blocos, o esquema do ebullioscôpio.

3.3 - O Ebulliômetro

O sistema geminado foi escolhido, por razões já apresentadas no capítulo 1. Mostra-se na figura 2, em tamanho real, o modelo que apresentou melhor comportamento nos testes.

Na figura 2, A é uma junta esmerilhada de $24/40$ ou $10/30$ mm, para conectar o condensador de refluxo. B representa o nível ideal de solução. C mostra a

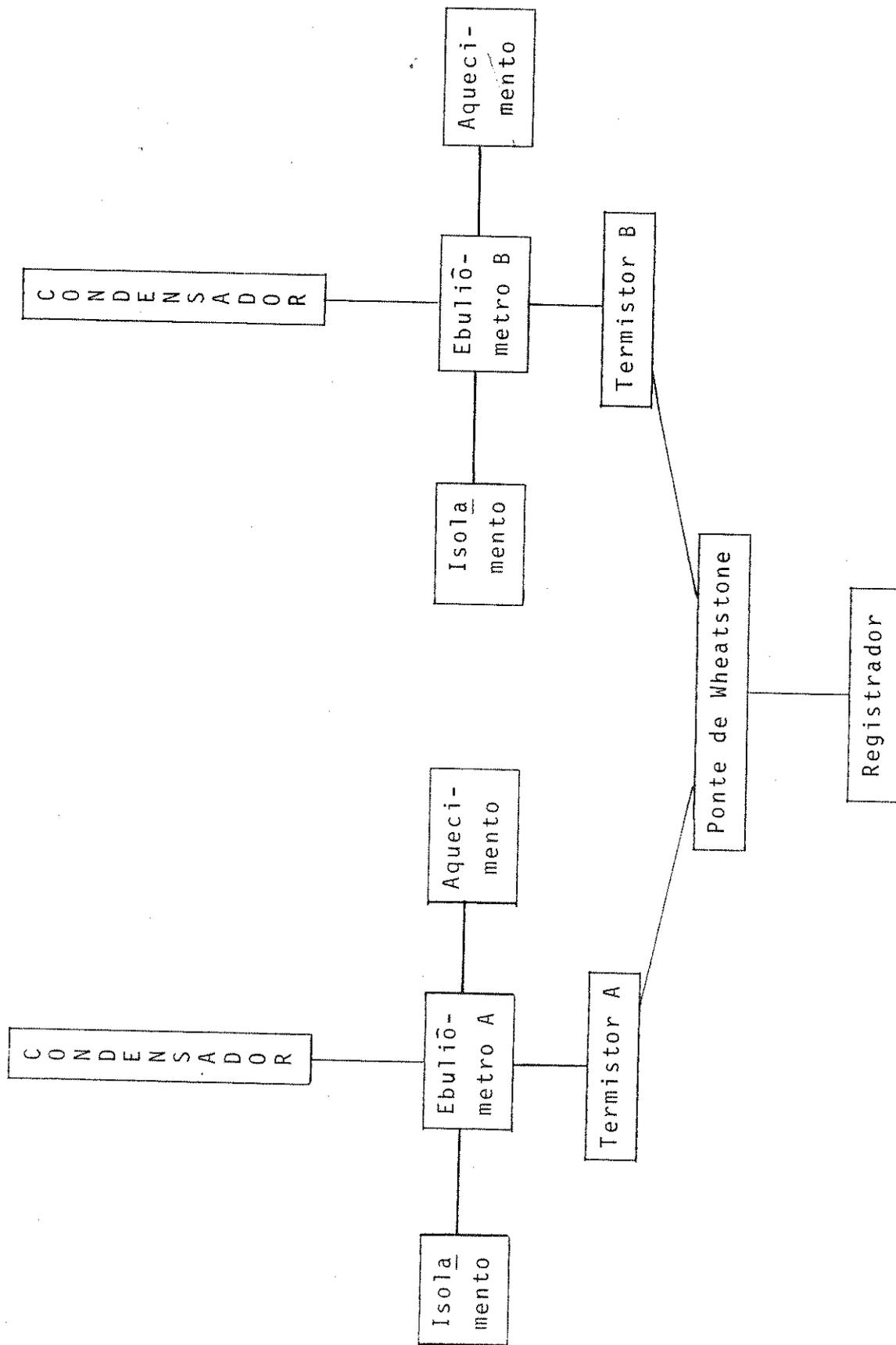


Figura 1 - ESQUEMA DO EBULIOSCÓPIO

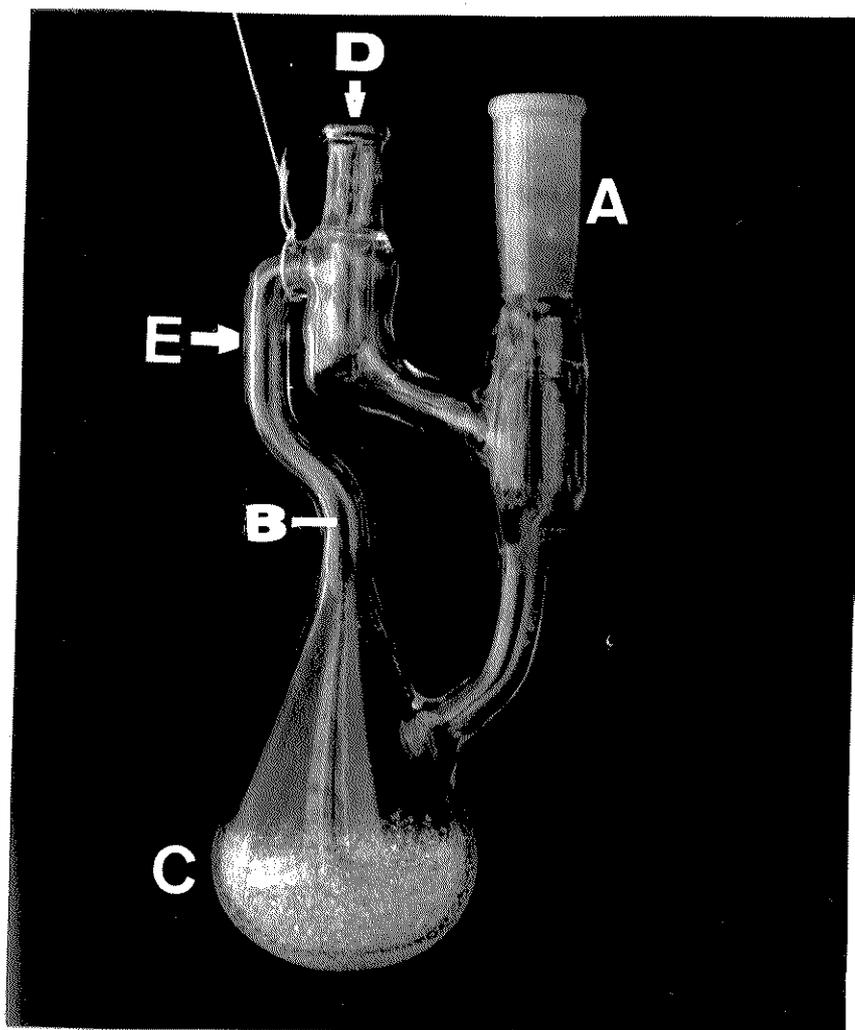


FIGURA 2 - O EBULIÔMETRO

A, junta esmerilhada; B, nível de solução; C, superfície ativada; D, encaixe do termistor, E, tubo da bomba de Cottrell.

superfície ativada com vidro sinterizado. D é o encaixe do termistor, tubo com diâmetro interno de 5 mm. E mostra o tubo da bomba de Cottrell, com diâmetro interno de 4 mm.

Alguns parâmetros precisaram ser determinados para o bom funcionamento de um sistema ebulliométrico.

3.3.1 - Volume de Solvente.

O presente trabalho tem dado ênfase ao emprego de água como solvente. O ebulliômetro ora em estudo funciona bem na faixa de volume de 24,5 a 27,0 cm³. Para volumes entre 24,0 e 24,5 cm³ o bombeamento não é perfeito e só eventualmente algum líquido é levado a banhar o termistor. Para volumes menores que 24,0 cm³, a bomba de Cottrell não funciona e o termistor está em contato apenas com o vapor do solvente. A faixa ideal de volume situa-se entre 25,5 e 26,5 cm³. A faixa ideal é aquela onde a temperatura de ebulição é independente do nível de líquido no ebulliômetro.

Para volumes maiores que 27,0 cm³ o bombeamento é tão intenso que o termistor permanece continuamente banhado pelo solvente, não é perfeito o equilíbrio entre líquido e vapor, e passam a ocorrer variações bruscas na temperatura de ebulição do sistema.

Com o modelo apresentado na figura 2, foram também construídos ebulliômetros que usam até 35 cm³ de solvente. Como o desempenho era praticamente o mesmo, optou-se por trabalhar com o modelo que emprega em torno de 25 cm³ de solvente.

3.3.2 - Volume de Solvente Retido

Seguiu-se o procedimento adotado por de

Oliveira⁶, variando-se apenas a maneira de retirar as amostras dos ebulliômetros. Consiste em carregar os ebulliômetros com uma solução de concentração conhecida, levar as soluções à ebulição e quando o equilíbrio é atingido, retira-se uma amostra, titula-se e determina-se a concentração verdadeira do soluto no ebulliômetro. Com tal procedimento é possível determinar o volume retido. Titulações potenciométricas são empregadas nesta determinação.

Preparou-se um estoque de solução padrão de cloreto de sódio 0,1008 *m*, com a qual se titulou uma solução de nitrato de prata, preparada com concentração aproximadamente 0,1 *m*. Os ebulliômetros foram carregados com solução de cloreto de sódio do mesmo estoque com que se titulou o nitrato de prata. O sistema foi posto para funcionar. Esperou-se que o equilíbrio fosse atingido. Retirou-se uma amostra da solução do ebulliômetro o mais depressa possível, fazendo uso de uma seringa conectada a um fino tubo de vidro. A seringa foi rodeada por uma camada de gelo picado para prevenir contra evaporação do solvente. A amostra retirada foi posta num pesa-filtro previamente tarado. Quando a amostra entrou em equilíbrio com a temperatura ambiente, procedeu-se a pesagem, seguindo-se a titulação da amostra com a solução de nitrato de prata. Os resultados apontaram um volume retido da ordem de 3% para os ebulliômetros ora em estudo.

O volume retido, ΔW , foi calculado pela expressão⁸⁰:

$$\Delta W = W - \frac{W \times m_i}{m} \quad (3.1)$$

sendo *W*, a massa do solvente (g); *m_i*, a molalidade inicial e *m*, molalidade no equilíbrio.

Note-se que ΔW tem unidades de massa e o resultado é dado em termos do número de gramas de solvente que se encontra retido sob forma de vapor ou condensado nas paredes do ebulliômetro, ou do condensador de refluxo.

Um outro modo de determinar o volume retido do solvente tem sido usado no presente trabalho. Cloreto de sódio foi recomendado como eletrólito de referência em Ebuliometria Geminada, quando se usa água como solvente⁶⁵.

Conhecendo-se o comportamento ebuliométrico do padrão, torna-se possível encontrar uma equação que relacione θ a m . Isto se encontra descrito no capítulo 4 deste trabalho.

Fazendo-se uma adição de cloreto de sódio a um ebulliômetro que contenha apenas água, obtêm-se no registrador um sinal que corresponde a θ . Esta adição é feita de tal forma que a solução fique aproximadamente 0,1 m em cloreto de sódio. A partir da equação (4.7) e tabela 3, e tendo-se o valor de θ , calcula-se m . O valor de m_i é calculado, conhecendo-se a massa de água com que se carregou o ebulliômetro e a do cloreto de sódio adicionado. O emprego da equação (3.1) permite então o cálculo de ΔW .

Este procedimento é bastante simples e a única fonte de erro pode estar na calibração do termistor, que pode levar a um erro no cálculo de θ e, conseqüentemente, no valor de m .

O volume de solvente retido é constante apenas quando se mantêm, em todos os experimentos, as mesmas condições de aquecimento, isolamento, refrigeração e volume de solvente. Para a comparação dos dois métodos, as mesmas condições foram mantidas. Os resultados entre os dois métodos foram concordantes.

3.4 - Isolamento Térmico

Uma folha de alumínio foi colocada rodeando o ebuliômetro na posição onde encaixa o termistor, para prevenir contra efeitos de radiação e luz.

Para o isolamento térmico do ebuliômetro foram testados pedaços de espuma de poliuretano, amianto e lã de vidro. O melhor arranjo parece ser o descrito a seguir: envolve-se o ebuliômetro com lã de vidro e depois com blocos cilíndricos de espuma de poliuretano. Os blocos têm diâmetro de 30 cm e 5 cm de altura. O conjunto permanece dentro de uma camisa de folha-de-flandres, que é apertada para tornar o isolamento mais eficaz. As mantas de aquecimento também permanecem dentro de blocos de espuma de poliuretano. Esta forma de isolamento envolve os ebuliômetros e os termistores, mas os condensadores ficam em contato com o ambiente.

3.5 - Sistema de Refrigeração

O sistema de refrigeração é feito com água a temperatura ambiente, que circula através de condensadores de refluxo. A parte esmerilhada do condensador, que encaixa em A (Figura 2), no ebuliômetro, é envolvida com fita de Teflon para possibilitar um melhor encaixe.

Alguns tamanhos e formas de condensadores têm sido testados. Os tamanhos variaram desde 19 até 35 cm. Um condensador com 20 cm de comprimento parece adequado. O diâmetro interno variou de 3 a 12 mm. Um condensador com diâmetro interno de 8 mm parece adequado para este modelo de ebuliômetro.

Observou-se que condensadores com diâmetro interno menor que 3 mm não são adequados porque não permitem a introdução dos comprimidos de soluto e porque há

problemas de pressão, levando à formação de bolhas no condensador, que conduzem a um desbalanceamento do sistema.

Uma vazão de água que circula no condensador, a partir de $2 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$ (estando a temperatura ambiente por volta de 300 K) mostrou-se eficiente e não houve perda de solvente, mesmo depois de várias horas de funcionamento do sistema.

3.6 - Sistema de Aquecimento

Mantas de aquecimento, com resistência de 200Ω , adaptadas às formas dos ebuliômetros, são responsáveis pelo fornecimento de energia térmica ao sistema. As mantas são alimentadas por autotransformadores variáveis. O aquecimento deve ser regulado de tal forma a possibilitar um bom funcionamento do sistema: manutenção do solvente em ebulição sem que haja efeitos de superaquecimento.

O melhor funcionamento do sistema é aquele em que o autotransformador é regulado na faixa de 25 a 27V. Entre 23 e 24 V o bombeamento não é uniforme. Abaixo de 23 V a bomba de Cottrell não funciona. Entre 28 e 30 V ocorre um pequeno efeito de superaquecimento, que se torna muito intenso a 35 V. Quando o sistema está operando a 40 V o bombeamento e o efeito de superaquecimento são tão intensos que o sistema de refrigeração se torna insuficiente, o solvente é perdido para o meio ambiente e, depois de algum tempo, o bombeamento cessa.

3.7 - Arranjo dos Termistores

Um termistor desprotegido registra variações de temperatura muito rapidamente. Por outro lado, a passagem de corrente através do termistor, com dissipação de potência, ocasiona ruído e convecção térmica. Por isto, é

comum mergulhar a parte sensível do termistor em um líquido apropriado. Óleo mineral e mercúrio têm sido usados. Mercúrio se apresentou mais adequado.

Um arranjo que se mostrou conveniente consiste em envolver o termistor com fita de Teflon, deixando livre apenas a parte sensível. O termistor assim envolvido é então colocado dentro de um tubo de vidro que contém uma gota de mercúrio. O tubo de vidro é envolvido com fita de Teflon, até que encaixe convenientemente no tubo D do ebuliômetro (Figura 2). Ao invés de Teflon foram também usados lâ de vidro, espuma de poliuretano ou o próprio ar atmosférico. Teflon parece ser o mais indicado. Este arranjo é mostrado na figura 3(a).

Um outro arranjo, menos prático, mas que fornece respostas mais rápidas, consiste em envolver o termistor com fita de Teflon até que encaixe convenientemente no tubo D do ebuliômetro (Figura 2), ficando livre apenas a parte sensível. A gota de mercúrio é colocada no tubo D do ebuliômetro. Este arranjo é mostrado na figura 3(b).

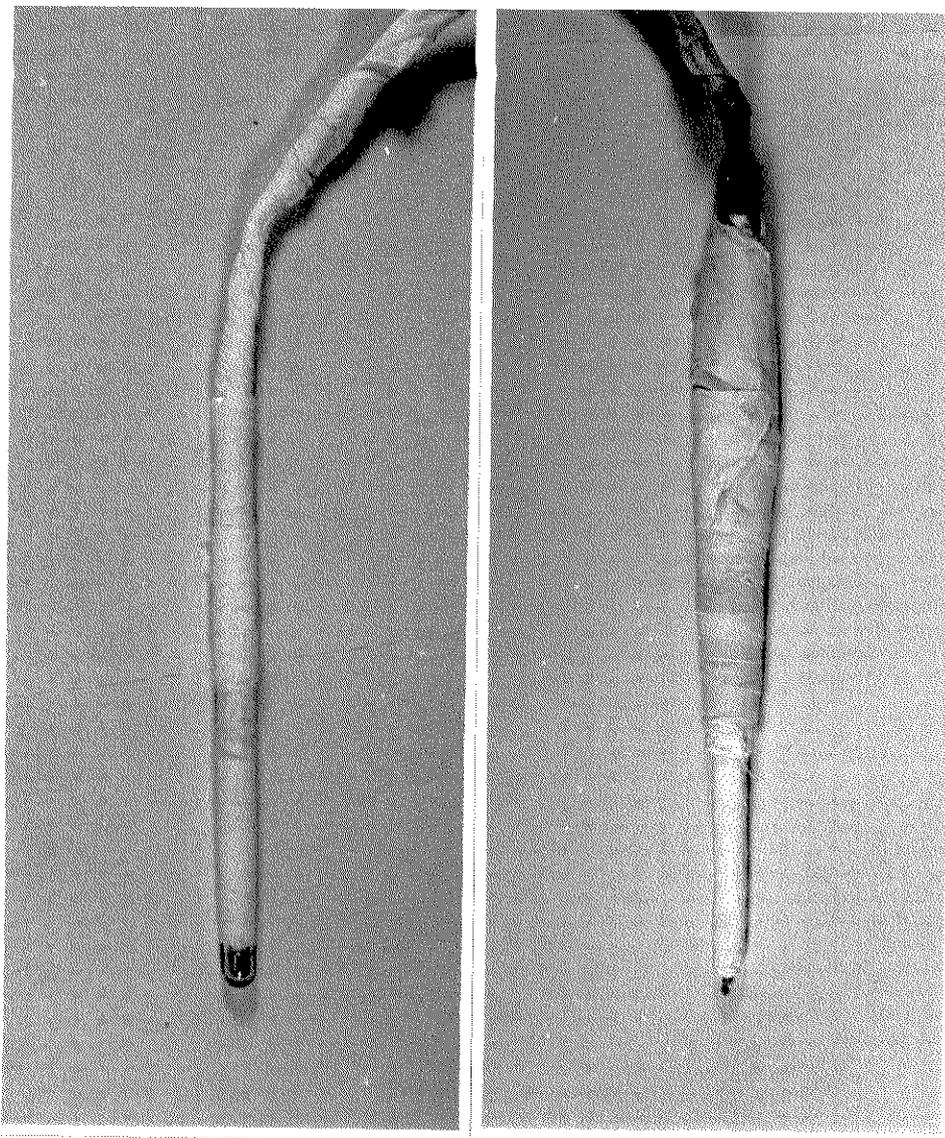
3.8 - Componentes Elétricos

Nas seções que seguem são descritos a construção de uma ponte de Wheatstone, o tipo de termistores empregados e é deduzida a expressão para o cálculo de sensibilidade do circuito.

3.8.1 - A ponte de Wheatstone

Para medir as variações nas resistências dos termistores, foi construída uma ponte de Wheatstone, cujo diagrama é mostrado na figura 4.

Dois braços da ponte R_A e R_B são conec-



3 (a)

3 (b)

FIGURA 3 - ARRANJOS DOS TERMISTORES

3 (a): Termistor envolvido com fita de Teflon, ficando livre a parte sensível, que foi mergulhada numa gota de mercúrio, contida em um tubo de vidro. 3 (b): Termistor envolvido com fita de Teflon, ficando livre a parte sensível, sendo a gota de mercúrio colocada no tubo D do ebuliômetro.

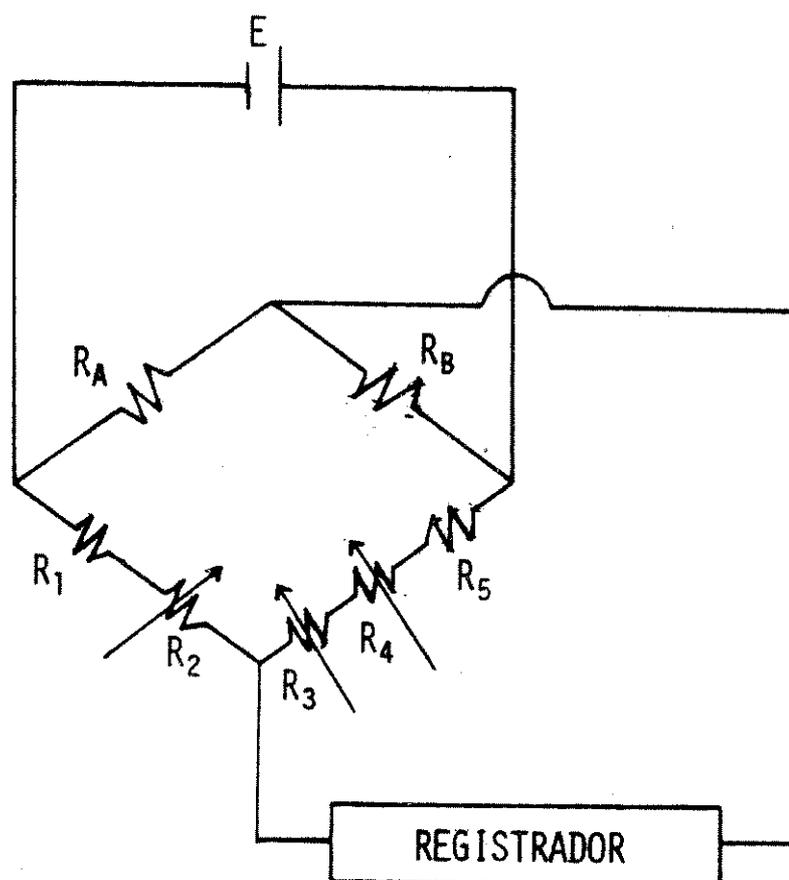


FIGURA 4 - A PONTE DE WHEATSTONE.

R_A e R_B são os termistores dos lados A e B; R_1 e R_5 são resistores fixos; R_2 , R_3 e R_4 são resistores variáveis; E é a fonte de alimentação da ponte.

tados aos termistores A e B. R_1 e R_2 são arranjados em série e correspondem a outro braço da ponte. R_1 tem resistência de $50 \text{ k}\Omega$ (aproximadamente a resistência do termistor à temperatura de ebulição da água). R_2 é um resistor variável de $12 \text{ k}\Omega$ e serve como ajuste grosso e também é útil no caso onde apenas um termistor está ligado ao circuito ou ainda para o caso de se usar outro solvente que não água, mas que tenha ponto de ebulição por volta de 373 K . Os resistores R_3 , R_4 e R_5 estão arranjados em série e funcionam como o quarto braço da ponte. R_5 tem resistência de $50 \text{ k}\Omega$; R_4 , de $1 \text{ k}\Omega$ e R_3 , de 100Ω . R_3 funciona como ajuste fino, para balancear a ponte num ponto desejado no registrador. R_1 e R_5 são resistores fixos de fio. R_2 , R_3 e R_4 são potenciômetros (resistores variáveis) do tipo 57Y. R_1 a R_5 foram fabricados por Ind. Eletro-Mecânica FE-AD Ltda., São Paulo, Brasil. E corresponde à fonte que alimenta a ponte: uma bateria de mercúrio de $1,35$ ou $2,70 \text{ V}$, do tipo PX14B Duracell (P.R. Mallory Inc., Nova Iorque, E.U.A.).

Os componentes da ponte foram montados dentro de uma caixa de alumínio com dimensões de $12 \times 9 \times 6 \text{ cm}$.

3.8.2 - Os Termistores

Termistores do tipo P60DB104/A (Thermometrics Inc., Edison, N.J., E.U.A) foram empregados. Os termistores apresentam, à temperatura ambiente, resistência da ordem de $1 \times 10^6 \Omega$ e à temperatura de ebulição da água, resistência da ordem de $5 \times 10^4 \Omega$.

Todas as conexões desde os termistores até a ponte, e desta até o registrador, foram revestidas por

blindagem, que foi ligada a uma terra, para evitar a formação de falsas correntes.

3.8.3 - A Sensibilidade do Circuito

A partir da figura 4 pode-se fazer

$$R_1 + R_2 = R_6 \quad (3.2)$$

e

$$R_3 + R_4 + R_5 = R_7 \quad (3.3)$$

Sob condições onde a bateria que alimenta a ponte tem resistência equivalente nula e a impedância de entrada do registrador é infinita, pode-se deduzir⁹⁷:

$$e = E \left[\frac{R_A}{R_A + R_B} - \frac{R_7}{R_6 + R_7} \right] \quad (3.4)$$

ou

$$e = E \left[\frac{R_A R_6 - R_B R_7}{(R_A + R_B)(R_6 + R_7)} \right], \quad (3.5)$$

sendo e , o sinal de saída da ponte. A ponte estará balanceada quando $e = 0$. Isto ocorre sempre que

$$R_A R_6 = R_B R_7 \quad (3.6)$$

A sensibilidade ebulioscópica, S , é definida como a taxa de variação do sinal de saída da ponte,

em relação à temperatura.

$$S = \frac{d e}{d T} . \quad (3.7)$$

Pode-se também escrever que :

$$\frac{d e}{d T} = \frac{d e}{d R} \frac{d R}{d T} , \quad (3.8)$$

sendo $\frac{d R}{d T}$, a taxa de variação da resistência em relação à temperatura.

O coeficiente de resistência do termistor em relação à temperatura, α , é definido como :

$$\alpha = \frac{1}{R} \frac{d R}{d T} . \quad (3.9)$$

Quando um experimento é feito no ebuliômetro que envolve o termistor com resistência R_A , as equações (3.8) e (3.9) assumem as formas:

$$\frac{d e}{d T_A} = \frac{d e}{d R_A} \frac{d R_A}{d T_A} \quad (3.10)$$

e

$$\alpha_A = \frac{1}{R_A} \frac{d R_A}{d T_A} . \quad (3.11)$$

As mesmas equações podem ser escritas para o termistor com resistência R_B . A equação (3.4) pode ser diferenciada em relação a R_A , para fornecer:

$$\frac{d e}{d R_A} = \frac{E R_B}{(R_A + R_B)^2} . \quad (3.12)$$

A substituição das equações (3.11) e (3.12) em (3.10), permite escrever:

$$\frac{d e}{d T_A} = \frac{E R_A R_B \alpha_A}{(R_A + R_B)^2} . \quad (3.13)$$

A equação (3.13) mostra, então, a expressão da sensibilidade do termistor A, S_A . Para o termistor B é possível escrever:

$$\frac{d e}{d T_B} = - \frac{E R_A R_B \alpha_B}{(R_A + R_B)^2} . \quad (3.14)$$

O sinal negativo na expressão da sensibilidade do termistor B significa que o deslocamento que se verifica no registrador tem sentido contrário ao do observado quando o experimento é feito usando-se o termistor A. Se os termistores são casados a expressão de S é reduzida a:

$$S = \frac{d e}{d T} = \pm \frac{E \alpha}{4} . \quad (3.15)$$

O cálculo de S pode ser feito desde que se conheçam os valores de E e α . Várias equações^{67,68} podem ser empregadas para o cálculo de α . No caso dos termistores usados no presente trabalho, a melhor equação para o cálculo de α é a que segue⁶⁸:

$$\alpha = - \frac{(B - CT)}{T^2} \quad (3.16)$$

E então:

$$S = \pm \frac{E(B - CT)}{4T^2} \quad (3.17)$$

sendo B e C parâmetros dos termistores, que são obtidos por ajuste de curva dos dados experimentais de R e T .

Observando-se a equação (3.17) pode-se pensar em obter um valor de S tão grande quanto possível, pelo aumento de E . Isto não é verdade porque o nível de ruído dos termistores aumenta com E . A escolha do melhor valor de E para um determinado arranjo experimental tem sido discutida na Literatura⁶.

Os valores de B e C para os termistores mais usados no presente trabalho são:

| Termistor | B/K | C |
|-----------|------|----------|
| A | 4353 | - 0,7763 |
| B | 4400 | - 0,5000 |

A introdução dos valores de B , C , E e T na equação (3.17) permite o cálculo de S para os termistores envolvidos no circuito.

3.9 - Registrador

Utilizou-se um registrador RB 101 (Equipamentos Científicos do Brasil Ind. e Com. Ltda.). O papel do registrador tem largura de 253 mm e sensibilidade máxima de 1 mV para a escala completa de 100 divisões. A velocidade do papel no registrador varia desde 1 cm h^{-1} até 60 cm min^{-1} .

3.10 - Método de Operação

Antes de cada operação os ebulliômetros e condensadores eram mergulhados em uma solução alcalina de permanganato de potássio (0,03 m em KMnO_4 e 2 m em NaOH) durante algumas horas. Evitou-se o contato da parte ativada dos ebulliômetros com esta solução de limpeza, dada a dificuldade em removê-la daquela região. A solução alcalina foi removida com água de torneira. A seguir os ebulliômetros e condensadores eram lavados com solução 0,1 m de cloridrato de hidroxilamina e várias vezes com água destilada. A secagem era feita em estufa. Os ebulliômetros são carregados com bureta calibrada. Dado o volume do ebulliômetro, a quantidade de solvente pode ser pesada diretamente.

Procede-se a montagem, encaixando os condensadores, os termistores, fazendo isolamento térmico, ligando a água de refrigeração e os autotransformadores variáveis. Espera-se que o sistema atinja o equilíbrio, o que é verificado por uma linha de base obtida no registrador. As adições foram realizadas através dos condensadores e envolveram sempre substâncias sólidas, colocadas sob a forma de comprimidos de 0,03 g.

Quando não estão sendo usados, os termistores são mantidos sempre a uma temperatura por volta de 373 K. Isto é feito colocando as montagens dos termisto-

res imersas em um frasco que contém água em ebulição. Tal operação serve para evitar instabilidade nos termistores que seria causada por mudanças freqüentes entre a temperatura ambiente e a temperatura de ebulição do solvente.

A incerteza das medidas ebuliométricas pode ser estimada observando-se o potencial de saída da ponte de Wheatstone. O registrador traça a curva da diferença de potencial (Δe) com o passar do tempo. É necessário então, transformar Δe em ΔT (desvio médio padrão da temperatura de ebulição). Isto é feito fazendo uso da equação (3.7), que depois de rearranjada e integrada, fornece

$$\Delta T = \frac{\Delta e}{S} \quad (3.18)$$

Conhecidos os valores de S e Δe , calcula-se ΔT , que corresponde à precisão com a qual o arranjo pode responder a variações nas temperaturas de ebulição das soluções nos ebuliômetros. Vários testes indicaram que o arranjo atual é capaz de fornecer ΔT com uma precisão da ordem de 5×10^{-5} K, usando-se água como solvente.

3.11 - Comportamento do Ebulioscôpio

A figura 5 mostra um registro típico obtido com o ebulioscôpio, indicando a velocidade com que o sistema responde a adições de soluto.

Para testar o desempenho do ebulioscôpio e a exatidão dos resultados obtidos, foram feitas determinações das temperaturas de ebulição de soluções de cloreto de sódio. A figura 6 mostra um gráfico de $\frac{\Delta \theta}{\Delta m}$ contra a molalidade média (m) para verificar a exatidão dos resultados. A curva de linha cheia representa os valores retirados da Literatura: de Oliveira e Meites⁶⁵, e Smith⁹³.

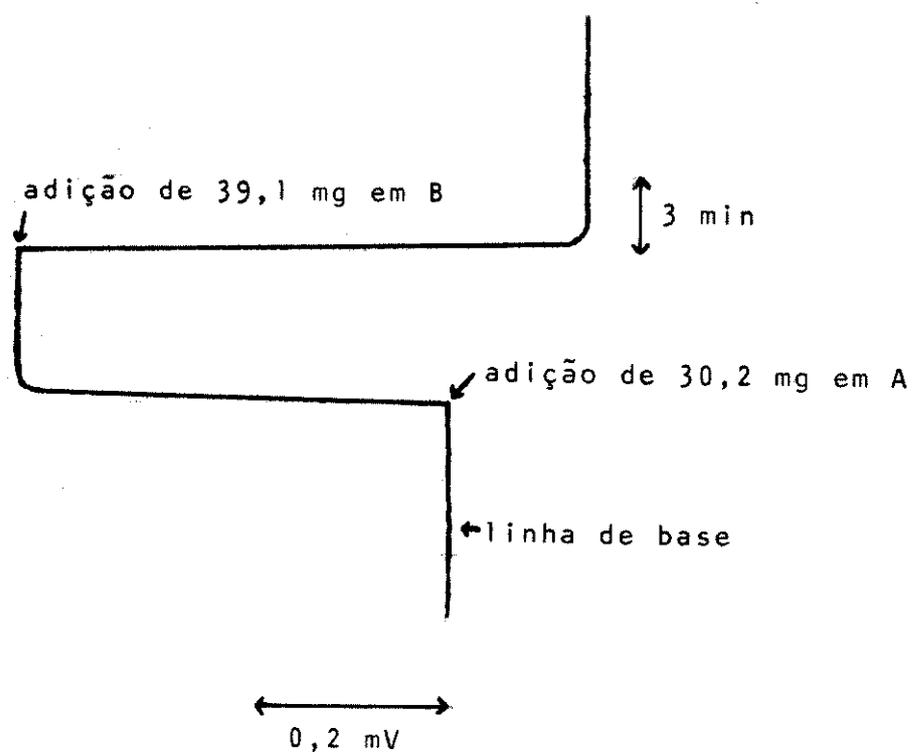


FIGURA 5 - COMPORTAMENTO DO EBULIOSCÓPIO

Adição de 30,2 mg de cloreto de sódio no ebuliômetro do lado A, seguida pela adição de 39,1 mg de cloreto de sódio no ebuliômetro do lado B.

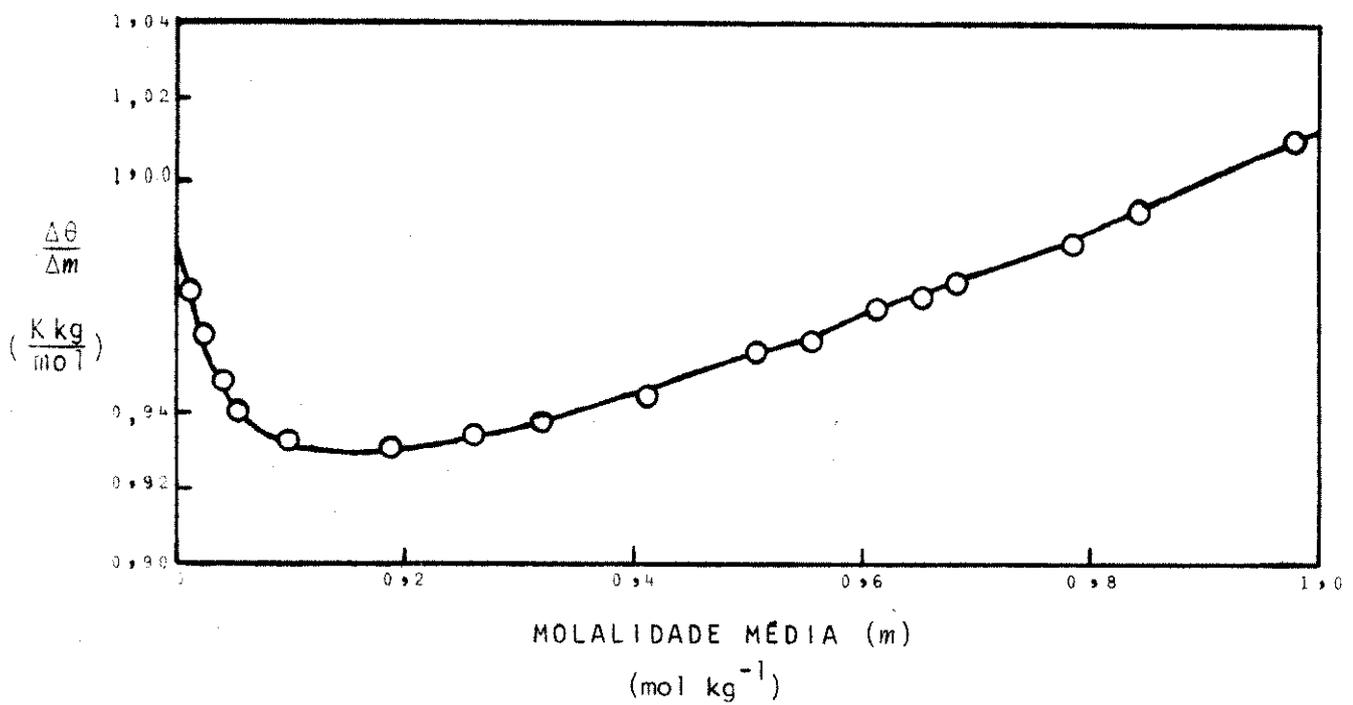


FIGURA 6 - Razão do incremento do ponto de ebulição ($\Delta\theta$) sobre o incremento da concentração (Δm) como função da molalidade média (m) para soluções de cloreto de sódio. A linha sólida representa valores da Literatura^{65,93}.

Os pontos mostram os valores obtidos pelo emprego de presente ebulioscôpio. A função $\frac{\Delta \theta}{\Delta m}$ foi escolhida por ser mais sensível que θ e também porque tem a vantagem de que um experimento pode iniciar com uma solução e não apenas com o solvente.

A figura 6 demonstra que os resultados obtidos com o ebulioscôpio desenvolvido no presente trabalho estão em boa concordância com os valores existentes na Literatura. Portanto, parece possível concluir que o presente aparelho, embora apresentando um desenho bastante simples, é capaz de fornecer resultados de boa precisão.

Nos capítulos seguintes serão apresentadas algumas aplicações do ebulioscôpio ora desenvolvido.

CAPÍTULO 4

REPRESENTAÇÃO EBULIOMÉTRICA DE SOLUÇÕES ELETROLÍTICAS

O desenvolvimento de computadores de alta velocidade e a criação dos programas de ajuste de curvas tornaram possível realizar, em tempo reduzido, o cálculo de operações que antes eram quase impraticáveis.

Dados experimentais da elevação do ponto de ebulição (θ) e da molalidade das soluções (m), foram levados a computador, para determinar uma equação semi-empírica, que se adapte aos resultados experimentais, melhor que equações teóricas, até então propostas. O critério adotado para a escolha é que a equação represente o comportamento dos dados, com um desvio padrão dentro do erro experimental.

4.1 - Cálculos

Os cálculos de ajuste de curva aos dados experimentais foram feitos utilizando um computador PDP-10 (Digital Equipment Corp., Maynard, Massachusetts) e um programa multiparamétrico de ajuste de curvas⁹⁸.

Os dados experimentais foram retirados da Literatura: de Oliveira e Meites⁶⁵ (NaCl), Cocco e outros⁴⁰ (KCl), Johnson e Smith⁷⁸ (KBr), Hakuta e outros⁹⁹ (Na_2SO_4 , Na_2CO_3 , CaCl_2 , MgCl_2) e Plake¹⁰⁰

$[\text{K}_2\text{SO}_4, \text{Ca}(\text{NO}_3)_2, \text{MgSO}_4, \text{CuSO}_4, \text{CdSO}_4]$.

Dentre 25 equações testadas, apresentam-se a seguir as que ofereceram melhores resultados, ou são representativas sob o ponto de vista teórico.

$$\theta = Am \quad (4.1)$$

$$\theta = A + Bm \quad (4.2)$$

$$\theta = \nu K_b m + A \{1 + B\sqrt{m} - 2\ln(1 + C\sqrt{m}) - 1/(1 + D\sqrt{m})\} + Em^2 \quad (4.3)$$

$$\theta = Am + Bm^{3/2} \quad (4.4)$$

$$\theta = Am + Bm^2 \quad (4.5)$$

$$\theta = A + Bm + Cm^2 \quad (4.6)$$

$$\theta = A + Bm + Cm^2 + Dm^3 \quad (4.7)$$

$$\theta = A + Bm + Cm^2 + Dm^3 + Em^4 \quad (4.8)$$

Os parâmetros A, B, C, D e E são determinados por ajuste de curva; ν é o número de íons por molécula de eletrólito e K_b é a constante ebuliométrica ideal.

A tabela 1 apresenta os valores de desvio padrão para os eletrólitos, até a concentração de 1 mol kg^{-1} . \bar{s} é a média dos valores do desvio padrão.

A tabela 2 apresenta os valores de $\delta \times 10^3$ para KCl na faixa de concentração de 0,01 a 2,4 m e KBr na faixa de 0,1 a 5,0 m.

A tabela 3 apresenta os valores dos parâmetros para a equação (4.7). Na obtenção destes parâmetros, o ajuste foi efetuado, para cada eletrólito, sobre toda a faixa de concentração estudada.

TABELA 1 - Valores de desvio padrão ($\delta \times 10^3$) para os eletrólitos

| EQUAÇÃO | E L E T R Ó L I T O | | | | | | | | | | | | $\bar{\delta} \times 10^3$ |
|---------|---------------------|-------|-------|---------------------------------|---------------------------------|--------------------------------|-------------------|-------------------|-----------------------------------|-------------------|-------------------|-------------------|----------------------------|
| | NaCl | KCl | KBr | Na ₂ CO ₃ | Na ₂ SO ₄ | K ₂ SO ₄ | MgCl ₂ | CaCl ₂ | Ca(NO ₃) ₂ | MgSO ₄ | CuSO ₄ | CdSO ₄ | |
| 4.1 | 3,77 | 2,43 | 3,48 | 23,2 | 18,8 | 4,55 | 203 | 119 | 1,34 | 3,67 | 3,85 | 3,79 | 32,6 |
| 4.2 | 3,55 | 2,59 | 3,14 | 7,98 | 8,98 | 3,71 | 141 | 78,1 | 1,39 | 2,97 | 3,11 | 3,05 | 21,6 |
| 4.3 | 8,01 | 5,67 | 7,38 | 36,9 | 29,6 | 6,68 | 10,9 | 31,3 | 6,22 | 7,94 | 8,53 | 8,99 | 14,0 |
| 4.4 | 0,809 | 1,43 | 0,895 | 13,1 | 7,62 | 1,99 | 23,9 | 33,3 | 1,04 | 1,65 | 2,19 | 1,80 | 7,48 |
| 4.5 | 1,36 | 1,69 | 1,41 | 9,86 | 4,82 | 1,40 | 14,9 | 18,0 | 1,15 | 1,16 | 1,25 | 1,27 | 4,85 |
| 4.6 | 0,638 | 1,11 | 0,476 | 4,25 | 2,59 | 1,07 | 9,58 | 18,7 | 0,840 | 0,847 | 0,943 | 0,956 | 3,50 |
| 4.7 | 0,320 | 0,799 | 0,112 | 3,31 | 1,98 | 0,404 | 6,94 | 15,1 | 0,353 | 0,379 | 0,320 | 0,350 | 2,53 |
| 4.8 | 0,238 | 0,257 | 0,148 | 3,42 | 2,20 | 0,495 | 6,62 | 15,4 | 0,424 | 0,422 | 0,434 | 0,452 | 2,54 |

TABELA 2 - Valores de desvio padrão ($s \times 10^3$) para eletrólitos numa faixa mais ampla de concentração.

| EQUAÇÃO | E L E T R Ó L I T O | | | |
|---------|---------------------|-------------|------------|------------|
| | K C l | | K B r | |
| | 0,01 - 1,1m | 0,01 - 2,4m | 0,1 - 1,0m | 0,1 - 5,0m |
| 4.1 | 2,43 | 21,9 | 3,48 | 113 |
| 4.2 | 2,59 | 19,2 | 3,14 | 90,4 |
| 4.3 | 5,67 | 15,6 | 7,38 | 33,1 |
| 4.4 | 1,43 | 3,66 | 0,895 | 20,5 |
| 4.5 | 1,69 | 3,70 | 1,41 | 3,61 |
| 4.6 | 1,11 | 2,94 | 0,476 | 1,12 |
| 4.7 | 0,799 | 2,86 | 0,112 | 0,856 |
| 4.8 | 0,257 | 3,07 | 0,148 | 2,00 |

TABELA 3 - Valores dos parâmetros da equação (4.7)

| ELETRÓLITO | PARÂMETROS | | | |
|-----------------------------------|----------------|-------------------|----------------------|----------------------|
| | $A(x10^3) / K$ | $B / Km^{-1} (*)$ | $C(x10^2) / Km^{-2}$ | $D(x10^2) / Km^{-3}$ |
| NaCl | 1,522 | 0,9276 | 0,7508 | 2,521 |
| KCl | 3,805 | 0,9010 | 2,753 | 2,034 |
| KBr | 4,758 | 0,9005 | 4,057 | 0,0330 |
| Na ₂ CO ₃ | 19,41 | 1,070 | -9,375 | 2,415 |
| Na ₂ SO ₄ | 7,340 | 1,088 | -14,24 | 3,795 |
| K ₂ SO ₄ | 0,5739 | 1,295 | -107,1 | 152,5 |
| MgCl ₂ | 10,78 | 1,096 | 33,74 | 5,572 |
| CaCl ₂ | 26,95 | 0,8950 | 61,79 | -10,43 |
| Ca(NO ₃) ₂ | 0,5502 | 1,288 | -43,96 | 124,1 |
| MgSO ₄ | 0,5601 | 0,6449 | -93,43 | 137,3 |
| CuSO ₄ | 0,5112 | 0,6290 | -104,4 | -159,7 |
| CdSO ₄ | 0,5545 | 0,5940 | -103,7 | 158,8 |

(*) m corresponde a mol kg⁻¹

4.2 - Discussões e Conclusões

A equação (4.1) representa o modo mais abreviado de calcular θ como função de m , e A seria igual a νK_b para uma solução ideal e diluída. Para uma solução diluída e assumindo-se que a lei limite de Debye-Hückel pode representar os coeficientes de atividade, então uma expressão na forma da equação (4.4) representa a dependência de θ com m . A equação (4.3) foi deduzida⁶⁵ a partir da equação de Hückel. Nela, A , B , C e D são funções da distância de maior aproximação dos íons e E está relacionado ao coeficiente salino. As outras equações são semi-empíricas.

Nas equações (4.2), (4.6), (4.7) e (4.8), A é um coeficiente linear e corresponde ao ponto onde a curva θ versus m corta o eixo das ordenadas. A pode ser tomado como o erro zero. B pode ser interpretado como um coeficiente angular e corresponde ao produto de νK_b por algum fator de correção (um reflexo do desvio da idealidade da solução), para que a equação tenha um melhor ajuste. C , D e E são também parâmetros necessários ao ajuste, porque a curva θ versus m não é quadrática, mas sigmóide. Curvas sigmóides não são limitadas a um particular desenho do ebuliômetro, a natureza dos solventes ou solutos empregados, mas parecem ser uma característica de medidas ebuliométricas⁸⁵.

Pela observação das tabelas 1 e 2, verifica-se que os melhores ajustes são obtidos pelo emprego das equações (4.7) e (4.8). A média sobre todos os valores apresenta \bar{x} um pouco menor para a equação (4.7). Além do mais, a equação (4.7) é mais simples que a (4.8).

Observa-se que os erros nos ajustes são maiores para uma faixa mais ampla de concentração, mas

a equação (4.7) é ainda a que melhor representa o comportamento dos dados experimentais.

Comparando os valores de δ (tabelas 1 e 2) para as equações (4.1) e (4.2), é possível notar que a introdução do termo A faz melhorar o ajuste. O mesmo ocorre com a comparação das equações (4.5) e (4.6). A pode representar o erro zero, que está relacionado com as modificações que ocorrem nas propriedades físico-químicas do solvente, quando da primeira adição do soluto. Hill e Brown⁷⁹ concluíram que mudanças na tensão superficial do solvente são restritas à primeira adição do soluto. Vários autores têm feito referência ao erro zero (seção 1.3.9 do presente trabalho). Estudos posteriores parecem convenientes para um melhor esclarecimento do fenômeno.

Segue-se então que a melhor representação para o comportamento ebuliométrico dos eletrólitos ora em estudo é feita por uma equação sigmóide, com um parâmetro que indica a presença do erro zero.

Conhecendo-se uma equação que represente o comportamento do eletrólito, pode-se calcular a elevação do ponto de ebulição, para uma dada concentração, com uma precisão comparável àquela dos dados experimentais. Uma vez que o comportamento ebuliométrico pode ser dado por uma expressão como a equação (4.7), as funções termodinâmicas de interesse podem ser deduzidas seguindo procedimentos descritos na Literatura^{4,65,66}.

CAPÍTULO 5

TEMPERATURAS DE EBULIÇÃO E COEFICIENTES DE
ATIVIDADE E OSMÓTICO DE SOLUÇÕES DILUÍDAS
DE URÉIA

5.1 - Introdução

A uréia é uma das substâncias que mais têm sido estudadas, dada a sua vasta faixa de aplicação, bem como o seu interesse em fenômenos biológicos. Apresenta interesse histórico por ser o primeiro composto obtido por síntese de laboratório, em 1828, por Wöhler.

Entre as inúmeras utilizações da uréia podem-se incluir: ração para animais, fertilizantes, intermediário químico, usos em medicina, estabilizante de explosivos, fabricação de plásticos, fabricação de adesivos, modificador da viscosidade do amido, agente contra incêndios, fabricação de ácido sulfâmico, separação de hidrocarbonetos, etc.

A uréia é caracterizada por sua alta solubilidade em água (maior que 20 mol kg^{-1} a 298 K) e pelo fato de suas soluções aquosas apresentarem um comportamento muito próximo do ideal.

Perman¹⁰¹, fazendo medidas de pressão de vapor de soluções aquosas de uréia a 333 e 353 K, determinou as atividades do soluto e do solvente àquelas temperaturas, para várias concentrações de uréia. O autor encontrou que a 353 K as soluções apresentam comportamento mais próximo do ideal que a 333 K.

Kümmel¹⁰² determinou coeficientes osmóticos e atividades de água no sistema uréia-água-cloreto de

sódio, saturado em uréia, a 298 K. A faixa de concentração estudada foi de 21 a 36 mol kg⁻¹ de uréia. A propriedade medida foi a pressão de vapor das soluções, por um método isopiéstico.

Scatchard e outros¹⁰³ determinaram os coeficientes osmóticos e de atividade da uréia em soluções aquosas a 298 K por um método isopiéstico. A faixa de concentração estudada foi de 0,1 a 20 m.

O sistema uréia-água-cloreto de sódio foi estudado por Bower e Robinson¹⁰⁴ a 298 K, fazendo medidas de pressão de vapor, por um método isopiéstico. Coeficientes osmóticos e de atividade foram calculados na faixa de 0,1 a 20 m. Os autores encontraram que a presença do cloreto de sódio numa solução de uréia modifica os valores dos coeficientes osmóticos e de atividade.

Os sistemas uréia-água e uréia-água-sacarose foram estudados, a 298 K, por Ellerton e Dunlop¹⁰⁵, a partir de medidas isopiésticas. Coeficientes osmóticos e de atividade foram calculados para o sistema uréia-água-sacarose. Os desvios da idealidade são discutidos em termos da associação da uréia em solução, hidratação da sacarose e ligação do monômero uréia à sacarose hidratada.

Bonner e co-autores¹⁰⁶ determinaram os coeficientes osmóticos e de atividade para os sistemas uréia-N-metilacetamida e uréia-etileno carbonato, medindo o abaixamento do ponto de congelação do solvente. Os desvios da idealidade dos sistemas são discutidos, considerando que a uréia modifica a estrutura do solvente.

Uedaira e Uedaira¹⁰⁷ estudaram o sistema uréia-água-benzeno sulfonato de sódio, a 298 K, por um método isopiéstico. Verificou-se que o benzeno sulfonato de sódio influencia o sistema no sentido de baixar os valores dos coeficientes de atividade. Tal comportamento foi interpretado considerando que o soluto provoca mudança na estrutura do solvente. A quebra na estrutura do solvente

é tanto mais acentuada quanto maior a concentração do soluto. Interpreta-se o fenômeno considerando-se que os ânions quebram as pontes de hidrogênio entre as moléculas de água, aumentando a concentração de "água livre".

Medidas do abaixamento do ponto de congelção do dimetilsulfóxido foram feitas por Kim e co-autores¹⁰⁸, para a determinação dos coeficientes osmóticos e de atividade da uréia naquele solvente. Os resultados são discutidos com base na capacidade de solvatação do dimetilsulfóxido.

Chadwell e Politi¹⁰⁹ determinaram os coeficientes osmóticos e de atividade para o sistema uréia-água, por medidas da depressão do ponto de congelamento do solvente. A faixa de concentração estudada foi de 3 a 9 m de uréia.

Stokes¹¹⁰ calculou o coeficiente de atividade da uréia em água para soluções na faixa de 0 a 8 m, com a temperatura variando desde 275 até 313 K. A idealidade das soluções aumenta com o aumento da temperatura.

Existem opiniões contraditórias na interpretação dos desvios da idealidade das soluções de uréia. Alguns autores afirmam que a uréia forma dímeros em solução, enquanto outros interpretam o fenômeno, considerando que a uréia promove a quebra da estrutura do solvente. James e Frost¹¹¹ sugeriram o emprego de outras técnicas para um melhor esclarecimento dos fatos.

A presença de certos solutos modifica os valores dos coeficientes osmóticos e de atividade em soluções de uréia^{104,105,107}. A influência de eletrólitos nos coeficientes de atividade de não eletrólitos foi revista por Long e McDevit¹¹². Para interpretar a variação do coeficiente de atividade de não eletrólitos pela introdução de eletrólitos à solução, algumas teorias têm sido utilizadas. De acordo com a teoria da hidratação, os dipolos da água são

orientados na esfera de hidratação ao redor de um íon. Se existir uma orientação preferida das moléculas de água em relação a um não eletrólito polar, íons de um sinal teriam uma tendência para promover sua solubilidade, enquanto aqueles de sinal oposto (aqueles que orientam as moléculas de água desfavoravelmente), aumentariam o valor da interação íon-não eletrólito.

A teoria eletrostática e a das forças de van der Waals têm também sido utilizadas. Uma outra teoria se baseia no conceito da pressão interna. De acordo com este conceito a natureza do efeito sobre o não eletrólito é determinada pela extensão com que o solvente é comprimido ou descomprimido quando íons estão presentes.

Para não eletrólitos com características particulares, torna-se possível fazer algumas considerações. Não eletrólitos polares muito solúveis em água, apresentam considerável tendência para a interação do não eletrólito com ele próprio. Quanto maior o tamanho dos íons em solução, maior a interação do não eletrólito com ele próprio. Existe diferença entre o comportamento de não eletrólitos com caráter ácido e básico. Os não eletrólitos com caráter básico têm tendência a diminuir o valor do coeficiente de atividade quando a solução em água pura se acrescenta um eletrólito. Com não eletrólitos de caráter ácido acontece o contrário. Uma interpretação para este fenômeno é a hipótese da hidrólise localizada^{113,114}. Supõe-se que as interações entre os não eletrólitos e as moléculas de água são grandemente afetadas pela orientação das moléculas de água na esfera de hidratação de um íon. As moléculas de água nas vizinhanças do cátion serão orientadas com seus prótons para fora, havendo então uma atração entre esses prótons e o não eletrólito.

Uma das utilidades dos métodos que empregam propriedades coligativas é o cálculo de coeficientes

osmóticos e de atividade, bem como outras grandezas termodinâmicas.

Ao que parece, não existem, na Literatura, dados de coeficientes osmóticos e de atividade para soluções aquosas de uréia, a temperaturas maiores que 353 K. A disponibilidade de ebuliômetros de rápida resposta, torna possível a obtenção de parâmetros termodinâmicos para soluções de uréia, à temperatura de ebulição do solvente, permitindo a obtenção de dados em condições experimentais, inacessíveis a outras técnicas.

5.2 - Parte Experimental

Todos os reagentes usados foram de grau analítico. A uréia foi posta sob forma de comprimidos de 0,03 g, que foram deixados em estufa a 343 K durante uma noite e, a seguir, mantidos em dessecador até o momento da pesagem. A solução de cloreto de sódio foi preparada por diluição a partir de solução padrão 1 m, levando-se em conta o volume de solvente retido. Assim, a solução, depois de corrigido o volume retido, era 0,15 m em cloreto de sódio.

5.2.1 - Método de Operação

Quando a solução ou o solvente entra em ebulição e esta é mantida constante, pode-se iniciar a operação. No registrador é obtida uma linha reta, dita linha base. Num dos ebuliômetros procede-se a adição do soluto, enquanto o outro tem como função contrabalançar as flutuações na pressão atmosférica. No registrador, o sinal causado pela adição do reagente aparece como sinal de diferença de potencial (em mV), que pode ser transformado em variação do ponto de ebulição (θ), podendo também ser dado em termos de concentração (em mol kg⁻¹), fazendo-se uso de equações apropriadas. A temperatura de

ebulição do solvente era de 371,5 K. Foram realizadas duas séries de experimentos: uma iniciando cada experimento com apenas água e adicionando os comprimidos de uréia; e outra série iniciando com solução 0,15 m de cloreto de sódio e, então, adicionando a uréia.

5.3 - Cálculos e Resultados

Os dados de elevação do ponto de ebulição e molalidade são calculados. A partir destes valores torna-se possível calcular os coeficientes osmótico e de atividade e a constante de dimerização da uréia.

5.3.1 - Cálculo de m e θ

Os valores de m (mol kg^{-1}) são calculados fazendo-se uso da expressão:

$$m = \frac{1000}{60,01} \frac{w_2}{w_1} \quad (5.1)$$

sendo w_2 , a massa de soluto adicionada (em g); 60,01, a massa molar da uréia (em g mol^{-1}) e w_1 , a massa do solvente (em g), depois de descontada a quantidade correspondente ao volume de solvente retido.

Os valores de θ são calculados a partir da equação:

$$\theta = \frac{\Delta e}{S} \quad (5.2)$$

O valor de Δe no tempo $t = 0$ é obtido por extrapolação da curva de reação. Quando a uréia é adicionada, passa algum tempo até que a completa disso-

lução aconteça. Enquanto isto, a ureólise já está ocorrendo. Toma-se então o valor da extrapolação para $t = 0$, e não o ponto onde começa a ser percebido o início da reação. A extrapolação é coerente com o valor calculado a partir do emprego da expressão da constante de velocidade (capítulo 6). A figura 7 mostra a extrapolação da curva.

5.3.2 - Cálculo de ϕ

Os cálculos dos valores de ϕ são efetuados pelo emprego da equação (1.24), em conjunto com as equações (1.18), (1.19) e (1.23). Introduzindo-se os valores dos termos constantes destas equações, retirados da Literatura^{115,116}, tem-se

$$\phi = 1,9705 \frac{\theta}{m} - 6,2997 \times 10^{-3} \frac{\theta^2}{m} + 9,0597 \times 10^{-6} \frac{\theta^3}{m} \quad (5.3)$$

5.3.3 - Cálculo de γ_2

Tendo-se os valores de m e ϕ , torna-se possível calcular os valores dos coeficientes de atividade do soluto, γ_2 , por meio de um método gráfico. Parte-se da equação (1.33),

e a integral $\int_0^m \frac{1 - \phi}{m} dm$ é calculada graficamente. Pa-

ra tanto, traça-se gráfico de $\frac{1 - \phi}{m}$ contra m . O ponto sobre o eixo $\frac{1 - \phi}{m}$ para $m = 0$, é obtido por extrapolação da curva. O valor da integral para cada ponto é, portanto, a área sob a curva desde $m = 0$ até o ponto considerado.

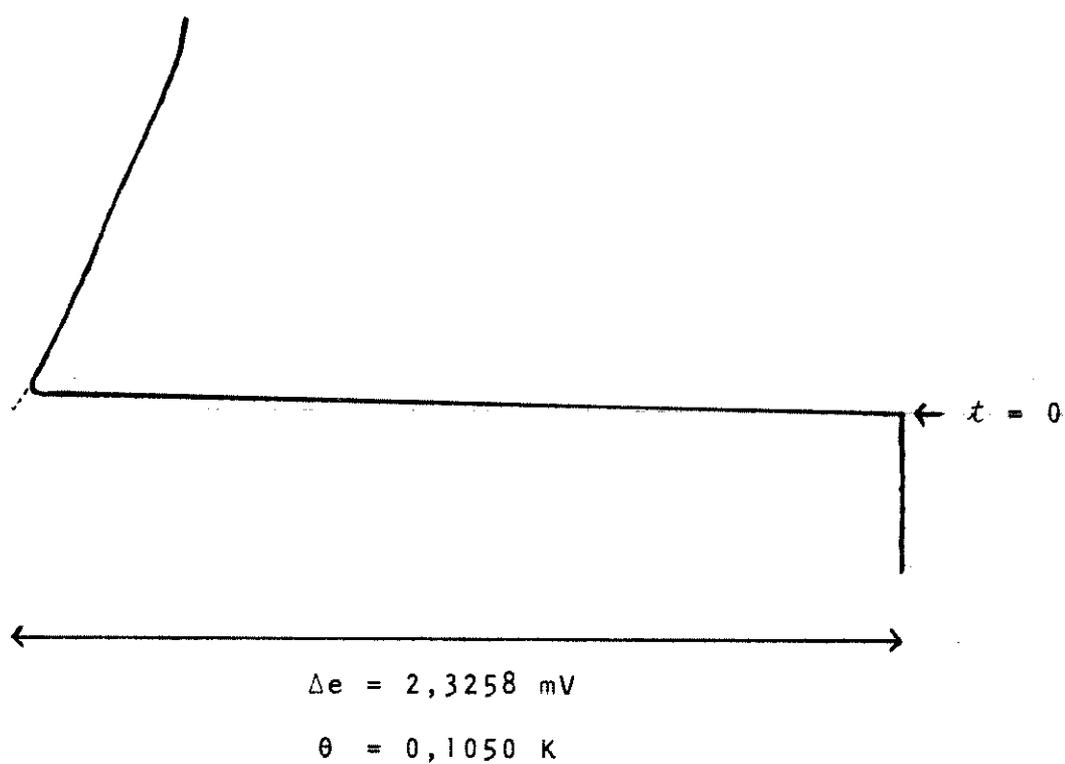


FIGURA 7 - Elevação da Temperatura de Ebulição (θ), causada pela adição de uréia em água, para uma concentração igual a 0,2078 m.

5.3.4 - Constante de dimerização

Assume-se o equilíbrio



sendo M a uréia na forma de monômero e D a uréia associada sob a forma de dímero, em solução. Então, K_{obs} , a constante de dimerização observada, é dada como:

$$K_{obs} = \frac{m_D}{(m_M)^2}, \quad (5.5)$$

onde m_M e m_D representam as molalidades do monômero e do dímero, respectivamente.

O balanceamento de massa estabelece que

$$m_o = m_M + 2 m_D, \quad (5.6)$$

sendo m_o a molalidade total da uréia. Tomando

$$\theta = K_b (m_M + m_D), \quad (5.7)$$

vem que :

$$m_D = m_o - \frac{\theta}{K_b} \quad (5.8)$$

e

$$m_M = \frac{2\theta}{K_b} - m_o \quad (5.9)$$

e então :

$$K_{obs} = \frac{m_o - \frac{\theta}{K_b}}{\left(\frac{2\theta}{K_b} - m_o\right)^2} \quad (5.10)$$

5.4 - Resultados de m , θ , ϕ , γ_2 e K_{obs}

As figuras 8 e 9 apresentam os gráficos de

$\frac{1 - \phi}{m}$ contra m , para o cálculo da integral

$$\int_0^m \frac{1 - \phi}{m} dm .$$

As tabelas 4 e 5 apresentam os valores da molalidade, m , da elevação do ponto de ebulição, θ , do coeficiente osmótico prático, ϕ , do coeficiente de atividade do soluto, γ_2 , e da constante de dimerização K_{obs} , para os sistemas uréia-água, e uréia-água-cloreto de sódio, respectivamente.

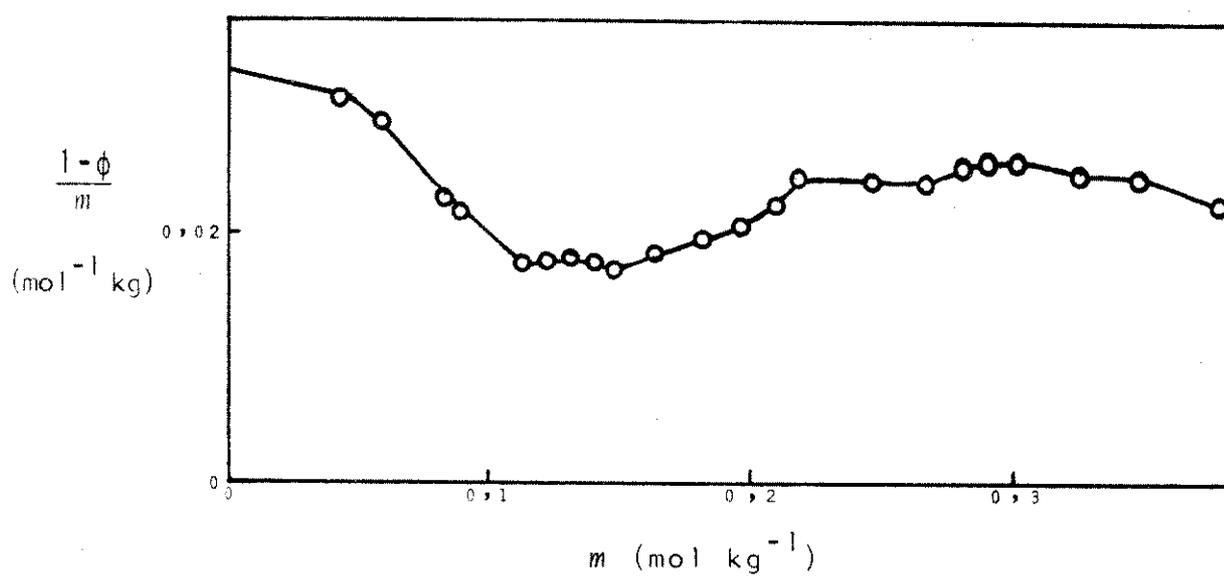


FIGURA 8 - Gráfico de $\frac{1-\phi}{m}$ contra m para o cálculo do coeficiente de atividade da uréia, γ_2 , para o sistema uréia-água, usando-se a equação (1.33).

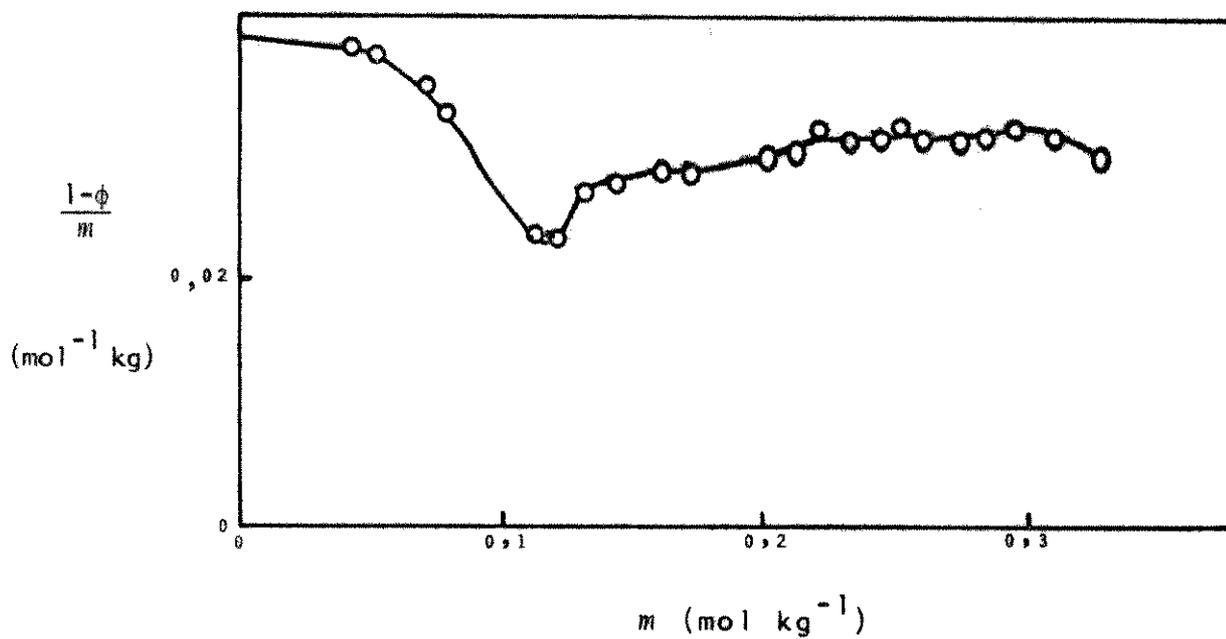


FIGURA 9 - Gráfico de $\frac{1-\phi}{m}$ contra m para o cálculo do coeficiente de atividade da uréia, γ_2 , para o sistema uréia-água-cloreto de sódio, usando-se a equação (1.33).

TABELA 4 - Elevação da Temperatura de Ebulição (θ), Coeficiente Osmótico Prático (ϕ), Coeficiente Osmótico Prático Ideal (ϕ_{ideal}), Coeficiente de Atividade (γ_2) e Constante de Dimerização (K_{obs}), em Função da Molalidade de Uréia em Água.

| $m/\text{mol kg}^{-1}$ | θ/K | ϕ | ϕ_{ideal} | γ_2 | $K_{obs} \times 10^2 / \text{mol}^{-1} \text{kg}$ |
|------------------------|-------------------|--------|----------------|------------|---|
| 0,0436 | 0,0221 | 0,9987 | 0,9996 | 0,9973 | 2,7 |
| 0,0598 | 0,0303 | 0,9983 | 0,9995 | 0,9965 | 2,6 |
| 0,0835 | 0,0423 | 0,9981 | 0,9992 | 0,9957 | 2,1 |
| 0,0920 | 0,0466 | 0,9980 | 0,9992 | 0,9954 | 2,1 |
| 0,1141 | 0,0578 | 0,9980 | 0,9990 | 0,9949 | 1,6 |
| 0,1234 | 0,0625 | 0,9978 | 0,9989 | 0,9946 | 1,6 |
| 0,1337 | 0,0677 | 0,9976 | 0,9988 | 0,9942 | 1,7 |
| 0,1422 | 0,0720 | 0,9975 | 0,9987 | 0,9940 | 1,6 |
| 0,1505 | 0,0762 | 0,9974 | 0,9986 | 0,9937 | 1,6 |
| 0,1652 | 0,0836 | 0,9969 | 0,9985 | 0,9929 | 1,7 |
| 0,1815 | 0,0918 | 0,9964 | 0,9984 | 0,9921 | 1,9 |
| 0,1970 | 0,0996 | 0,9959 | 0,9982 | 0,9913 | 2,0 |
| 0,2078 | 0,1050 | 0,9953 | 0,9981 | 0,9904 | 2,1 |
| 0,2135 | 0,1078 | 0,9946 | 0,9981 | 0,9896 | 2,4 |
| 0,2473 | 0,1248 | 0,9940 | 0,9978 | 0,9881 | 2,3 |
| 0,2680 | 0,1352 | 0,9936 | 0,9976 | 0,9873 | 2,3 |
| 0,2809 | 0,1416 | 0,9929 | 0,9975 | 0,9863 | 2,4 |
| 0,2903 | 0,1463 | 0,9926 | 0,9974 | 0,9857 | 2,5 |
| 0,3021 | 0,1522 | 0,9923 | 0,9973 | 0,9851 | 2,5 |
| 0,3256 | 0,1640 | 0,9920 | 0,9971 | 0,9842 | 2,4 |
| 0,3484 | 0,1754 | 0,9915 | 0,9969 | 0,9832 | 2,4 |
| 0,3772 | 0,1899 | 0,9914 | 0,9966 | 0,9824 | 2,2 |

TABELA 5 - Elevação da Temperatura de Ebulição (θ), Coeficiente Osmótico Prático (ϕ), Coeficiente Osmótico Prático Ideal (ϕ_{ideal}) e Coeficiente de Atividade da Uréia (γ_2), em Função da Molalidade de Uréia em Solução 0,15 m de Cloreto de Sódio.

| $m/\text{mol kg}^{-1}$ | θ/K | ϕ | ϕ_{ideal} | γ_2 |
|------------------------|-------------------|--------|----------------|------------|
| 0,0452 | 0,0229 | 0,9983 | 0,9996 | 0,9965 |
| 0,0539 | 0,0273 | 0,9980 | 0,9995 | 0,9960 |
| 0,0719 | 0,0364 | 0,9975 | 0,9994 | 0,9948 |
| 0,0804 | 0,0407 | 0,9974 | 0,9993 | 0,9944 |
| 0,1124 | 0,0569 | 0,9973 | 0,9990 | 0,9934 |
| 0,1223 | 0,0619 | 0,9971 | 0,9989 | 0,9930 |
| 0,1301 | 0,0658 | 0,9964 | 0,9988 | 0,9921 |
| 0,1432 | 0,0724 | 0,9960 | 0,9987 | 0,9913 |
| 0,1613 | 0,0815 | 0,9954 | 0,9985 | 0,9902 |
| 0,1748 | 0,0883 | 0,9951 | 0,9984 | 0,9896 |
| 0,1834 | 0,0926 | 0,9946 | 0,9984 | 0,9888 |
| 0,2067 | 0,1043 | 0,9940 | 0,9981 | 0,9876 |
| 0,2127 | 0,1073 | 0,9937 | 0,9981 | 0,9871 |
| 0,2192 | 0,1105 | 0,9930 | 0,9980 | 0,9862 |
| 0,2327 | 0,1173 | 0,9929 | 0,9979 | 0,9857 |
| 0,2431 | 0,1225 | 0,9926 | 0,9978 | 0,9851 |
| 0,2595 | 0,1307 | 0,9920 | 0,9977 | 0,9840 |
| 0,2761 | 0,1390 | 0,9916 | 0,9975 | 0,9831 |
| 0,2819 | 0,1419 | 0,9914 | 0,9975 | 0,9827 |
| 0,2934 | 0,1476 | 0,9908 | 0,9974 | 0,9818 |
| 0,3090 | 0,1554 | 0,9905 | 0,9972 | 0,9811 |
| 0,3283 | 0,1651 | 0,9904 | 0,9971 | 0,9804 |

5.4 - Discussão

Os valores dos coeficientes osmóticos e de atividade para os sistemas uréia-água e uréia-água-cloreto de sódio são apresentados nas tabelas 4 e 5. Quando comparados com os valores da Literatura^{104,105,109} é possível observar que os dados obtidos por Ebuliometria são mais elevados, isto é, $\bar{\phi}$ e γ_2 estão mais próximos de 1. Verifica-se então que as soluções de uréia apresentam um comportamento que mais se aproxima do ideal à temperatura de ebulição do solvente.

Para uma solução ideal, ϕ_{ideal} pode ser dado pela relação¹⁰³.

$$\phi_{ideal} = \frac{\ln(1 + \omega_0 v m)}{\omega_0 v m} \quad (5.11)$$

onde ω_0 representa um milésimo da massa molar do solvente; v é o número de partículas que surgem a partir da dissociação do soluto (para uréia $v = 1$); e m é a molalidade da solução.

Usando-se a equação (5.11) e as molalidades experimentais das tabelas 4 e 5 verifica-se que os valores de ϕ encontrados no presente trabalho são menores que ϕ_{ideal} , indicando portanto um ligeiro desvio da idealidade.

5.4.1 - Sistema Ureia-Água

Os desvios da idealidade de soluções de uréia podem ser explicados em termos de associação das moléculas do soluto em solução^{105,110,117,118} ou considerando a quebra na estrutura do solvente^{106,107,111,119-122}.

Stokes¹¹⁰ calculou as constantes de dimerização da uréia em água e apresentou dados para concentrações variando desde 0,5 até 8 *m* e temperaturas desde 275 até 313 K. Os resultados indicam que os valores das constantes de dimerização diminuem quando a temperatura aumenta. À diluição infinita as constantes de dimerização variam desde $6,5 \times 10^{-2}$ a 275 K, até $4,7 \times 10^{-2}$ a 313 K. Os valores das constantes de dimerização para o sistema uréia-água calculados tomando os dados do presente trabalho (tabela 4) apresentam-se coerentes com os dados de Stokes¹¹⁰. Os valores obtidos à temperatura de ebulição do solvente são menores que os tabelados por Stokes a 313 K, acompanhando a tendência da diminuição no valor da constante de dimerização com o aumento da temperatura.

Kresheck¹²³ sugeriu que a associação das moléculas de uréia pode ser considerada como devido a interações do tipo dipolo-dipolo. É interessante observar que os coeficientes osmóticos obtidos no presente trabalho, à temperatura de ebulição do solvente, apresentam-se ligeiramente maiores do que os valores obtidos a temperaturas menores. Esta observação está de acordo com a sugestão de Kresheck, pois as interações dipolo-dipolo tendem a diminuir com o aumento da temperatura. Convém ressaltar, contudo, que estes resultados, embora pareçam consistentes, não podem provar conclusivamente a existência da associação nem a validade deste modelo, conforme já tem sido indicado na Literatura¹¹⁰.

Um outro formalismo para a interpretação dos desvios da idealidade para o sistema uréia-água foi apresentado por Frank e Franks¹²⁴. Parte-se do princípio de que a água é um líquido associado e constitui uma mistura de espécies indistinguíveis, coexistindo em equilíbrio e formando uma solução ideal. Neste modelo, a uréia, por causa de sua geometria, é impedida de incorporar-se nos tetraedros da água (formados por meio de pontes de hidrogênio). A uréia mistura-se então com as espécies

densas e essa mistura é governada pelas leis das soluções regulares. Este formalismo exclui as interações uréia-uréia e uréia-água. Assim, a uréia reduz o grau das ligações água-água, sem que se estabeleçam, em seu lugar, interações uréia-água.

A validade do modelo de Frank e Franks¹²⁴ tem sido investigada, principalmente pelo uso de técnicas espectroscópicas. Estudos de ressonância magnética nuclear, envolvendo soluções aquosas de uréia foram realizados¹¹⁹. Verificou-se que a ordem característica da água pura é destruída, que o efeito na mudança de estrutura é maior a baixa concentração e baixa temperatura, e que a alta solubilidade da uréia sugere a existência de interação uréia-água (por pontes de hidrogênio), mesmo que de pequena intensidade e de curta duração. Espectroscopia de infravermelho^{111,120} foi também usada para o estudo do sistema uréia-água. A mudança na simetria das bandas indica que a estrutura das moléculas de água foi alterada, significando que a uréia produz mudança nas forças que atuam sobre as moléculas de água.

Os valores dos coeficientes osmótico e de atividade da uréia à temperatura de ebulição (tabela 4) estão bem próximos ao comportamento ideal e não parecem refletir apreciavelmente as possíveis quebras na estrutura da água causadas pela uréia, que seriam observadas considerando-se o modelo de Frank e Franks¹²⁴. Estas observações estão de acordo com as conclusões de Bonner e co-autores¹²⁵ que afirmaram que alguma tendência da uréia em quebrar a estrutura do solvente não desempenha papel importante na determinação de propriedades coligativas de soluções.

5.4.2 - Sistema Ureia-Água-Cloreto de Sódio

Os resultados mostrados nas tabelas 4 e 5 indicam que à temperatura de ebulição do solvente, a presença de cloreto de sódio faz diminuir os valores dos

coeficientes de atividade da uréia (este tipo de efeito salino é denominado *salting in*¹¹²). Esta observação está qualitativamente de acordo com as observações de Bower e Robinson¹⁰⁴, feitas a 298 K e com soluções mais concentradas.

Comparando-se os valores de ϕ e γ_2 das tabelas 4 e 5 observa-se que os coeficientes osmóticos e de atividade são ligeiramente menores em presença de cloreto de sódio. Estes resultados parecem indicar um ligeiro aumento das interações existentes em soluções de uréia, causado pela adição do eletrólito, o que provavelmente pode ser entendido considerando-se a existência de interações do tipo dipolo-dipolo, conforme sugerido por Kresheck¹²³.

Os resultados obtidos para o sistema uréia-água-cloreto de sódio (tabela 5) parecem também estar coerentes com a explicação fornecida pela hipótese de *hidrólise localizada*^{113,114}. De acordo com esta hipótese o abaixamento nos valores dos coeficientes osmótico e de atividade, em presença de cloreto de sódio, deve-se a uma interação das moléculas de uréia com os prótons das moléculas de água presas na camada de hidratação do cátion.

Considerando os resultados obtidos no presente trabalho, conclui-se que medidas ebulliométricas podem ser úteis na determinação de coeficientes osmóticos e de atividade, a temperaturas diferentes daquelas comumente encontradas na Literatura. As medidas ebulliométricas são mais rápidas que as feitas pelo método isopiéstico (que toma, às vezes, vários dias para atingir o equilíbrio) e permitem a obtenção de dados para soluções mais diluídas.

CAPÍTULO 6

CINÉTICA DA DECOMPOSIÇÃO DA URÉIA

6.1 - Introdução

A decomposição da uréia em meio aquoso e em outros meios tem interessado a vários pesquisadores. Em meio aquoso a reação só pode ser estudada convenientemente a temperaturas maiores que 333 K, pois a velocidade da reação é muito pequena abaixo desta temperatura.

6.1.1 - Investigações Anteriores

Entre os primeiros a se preocuparem com a decomposição da uréia incluem-se Burrows e Fawsitt¹²⁶, que estudaram a reação numa solução de ácido clorídrico em água. A reação foi seguida titulando-se a quantidade de ácido residual. Os resultados experimentais indicaram reação de primeira ordem em relação à uréia e foram explicados considerando-se que há transformação da uréia em cianato de amônio, que é então convertido em amônia e dióxido de carbono. A função do ácido seria destruir o cianato de amônio tão logo este se formasse. Os experimentos foram realizados em tubos selados.

Werner¹²⁷ estudou a reação de decomposição da uréia em soluções aquosas de ácido clorídrico e hidróxido de sódio. Os experimentos foram realizados à temperatura de ebulição das soluções, sob refluxo. A reação em meio básico se mostrou mais rápida que em meio ácido. O aumento na concentração do ácido fez diminuir a velocidade da reação.

A decomposição da uréia em presença de ácido nítrico foi estudada por Price¹²⁸. A reação foi efetuada em tubo selado e a temperatura dos experimentos variou entre 343 e 373 K. Os dados eram obtidos, para um tempo, con-

siderado, evaporando a solução e determinando-se a quantidade de nitrato de amônio formado. Observou-se que a velocidade da reação diminuiu com o aumento da concentração do ácido e aumentou com a introdução de eletrólitos.

A comparação entre os efeitos dos ácidos acético, nítrico e clorídrico sobre a velocidade de decomposição da uréia em meio aquoso foi feita por Werner¹²⁹. Os dados foram obtidos por titulação da quantidade de ácido residual no tempo considerado. Para a mesma concentração dos ácidos, a maior quantidade de uréia foi decomposta em solução de ácido acético, seguindo-se em ordem decrescente os ácidos nítrico e clorídrico. Verificou-se também que a velocidade da reação aumenta quando em presença de eletrólitos.

Warner¹³⁰ investigou a reação em meios ácido e básico. Os experimentos foram realizados em tubos selados. Os solventes foram empregados à temperatura de ebulição: água (373 K) e metanol (339 K). Um mecanismo foi proposto para explicar o comportamento da reação sobre toda a faixa de concentração (de ácido e base) estudada.

A cinética da decomposição da uréia em presença de urease tem sido também investigada¹³¹⁻¹³⁴. Foi observado que os íons amônio e fosfato inibem a ação da urease^{131,132}. Kistiakowski e co-autores^{133,134} estudaram a cinética da reação e o efeito inibidor de eletrólitos sobre a atividade da urease.

Schmitt e Daniels¹³⁵ pesquisaram o efeito isotópico do carbono sobre a reação de decomposição da uréia a 373 K. As amostras continham 1% tanto de ¹³C como de ¹⁴C. As velocidades relativas de decomposição foram determinadas por espectroscopia de massa do dióxido de carbono liberado, a diferentes intervalos de tempo. Pretendeu-se tomar o efeito isotópico como auxiliar na determinação de qual ligação química é quebrada na primeira etapa da reação. A discordância entre os resultados obtidos por esta técnica e aqueles calculados a partir da reação catalisada pela urease, levaram os autores¹³⁵ a admitir a necessidade de estudos posteriores.

Ácidos graxos foram usados como solventes para o estudo da decomposição da uréia por Mukaiyama e Matsunaga¹³⁶. A reação foi seguida medindo-se a velocidade de evolução do dióxido de carbono, considerando-se que ele é expelido tão logo seja formado. Os experimentos foram realizados com a temperatura variando entre 403 e 416 K.

Shaw e Bordeaux¹³⁷ desenvolveram estudo sobre a decomposição da uréia em meio aquoso. Os experimentos foram realizados em tubos selados, sobre a faixa de temperatura entre 333 e 373 K. Os resultados foram obtidos por análise colorimétrica do íon amônio. Relatou-se que a reação é influenciada pela presença de eletrólitos, mas não se verificou grande mudança na constante de velocidade, pelo aumento da força iônica do meio. Sugeriu-se também que a reação não é catalisada por ácidos.

A decomposição da uréia em solução aquosa foi também estudada por Shaw e Walker¹³⁸, a 373 K, com o propósito de obter dados cinéticos. Armstrong e co-autores¹³⁹ estudaram a reação em soluções concentradas de ácidos sulfúrico e perclórico.

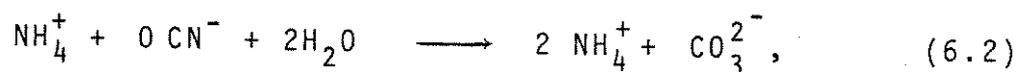
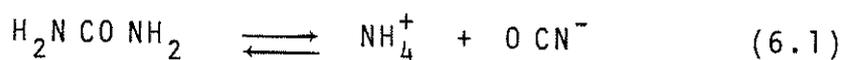
Lynn¹⁴⁰ estudou a reação em meio básico, em tubos selados. A concentração da base variou entre 1 e 2 mol/dm³ e a da uréia entre 0,1 e 0,4 mol/dm³. A faixa de temperatura coberta foi desde 306 até 343 K. A dependência da velocidade da reação com a concentração da base foi avaliada.

A reação inversa, para a formação da uréia, tem sido objeto de várias investigações¹⁴¹⁻¹⁴⁴. Uma interessante discussão sobre o assunto foi apresentada por Frost e Pearson¹⁴⁵.

6.1.2 - Mecanismos de Decomposição da Ureia

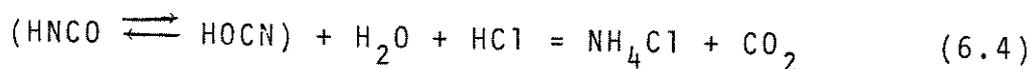
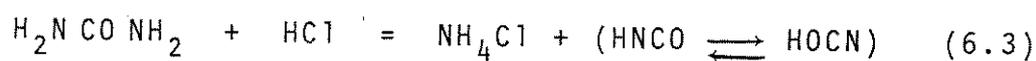
Burrows e Fawsitt¹²⁶ propuseram um mecanismo segundo o qual a uréia é inicialmente transformada

em cianato de amônio. Na etapa seguinte o cianato de amônio reage com água para produzir íons amônio e carbonato. O mecanismo foi proposto para a decomposição em meios neutro e ácido. As equações são apresentadas a seguir:



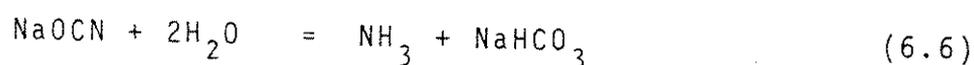
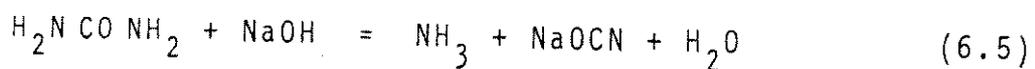
mas devem existir etapas intermediárias envolvidas¹⁴⁶.

Werner¹²⁷ propôs o seguinte mecanismo para a decomposição em solução de ácido clorídrico em água:

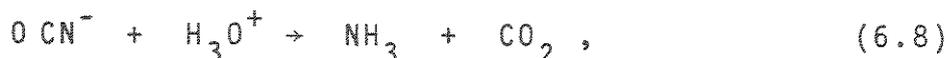
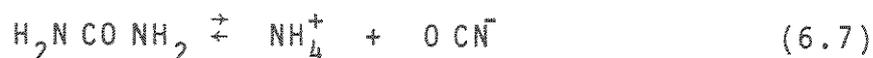


O autor¹²⁷ encontrou que sob as condições experimentais empregadas (a 373 K e sob refluxo), a velocidade de decomposição era regulada pela quebra da uréia, já que o ácido cianico é hidrolisado muito rapidamente e os produtos são liberados tão logo sejam formados. De acordo com este mecanismo, para a concentração de ácido empregada, a uréia se encontra parte protonada e parte não protonada, mas apenas a parte não protonada sofre decomposição. Este mecanismo foi também proposto por Price¹²⁸ para a decomposição da uréia em solução aquosa de ácido nítrico. Apenas, o NO_3^- toma o lugar do Cl^- .

Para a decomposição em solução de hidróxido de sódio em água, Werner¹²⁷ propôs o seguinte mecanismo:



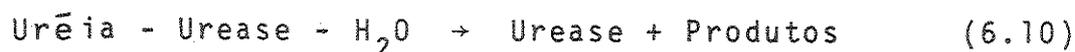
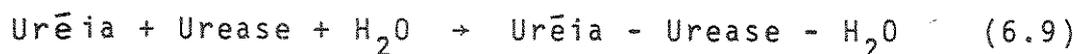
Warner¹³⁰ estudou a cinética da decomposição da uréia em meio aquoso e tubos selados, e propôs o mecanismo que se segue, para a reação sob todas as condições de pH estudadas.



mas devem existir outras etapas intermediárias envolvidas¹⁴⁶ nos mecanismos propostos por Werner¹²⁷, Price¹²⁸ e Warner¹³⁰.

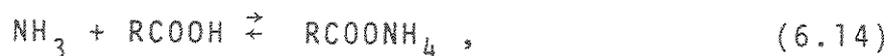
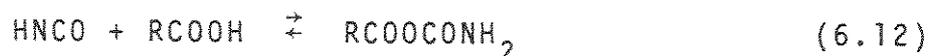
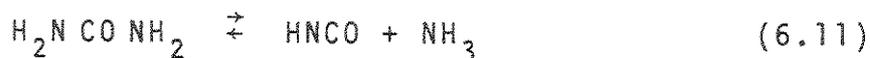
Em meio ácido (pH < 5) ou básico (pH > 12), a rápida hidrólise do OCN^- faz com que a reação indicada por (6.7) não ocorra no sentido de formação da uréia. O autor¹³⁰ excluiu a existência de outras reações que não as envolvidas no mecanismo proposto.

Para a decomposição da uréia em presença de urease, um mecanismo pode ser representado como¹³¹:



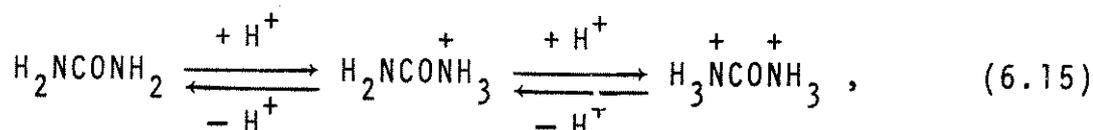
Este modelo prevê a formação de um complexo consistindo de enzima, substrato e a molécula de água.

Mukaiyama e Matsunaga¹³⁶ propuseram o seguinte mecanismo para a decomposição da uréia em ácidos graxos:



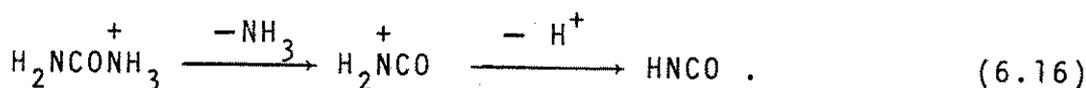
mas o mecanismo indicado deve comportar etapas intermediárias¹⁴⁶.

A etapa determinante foi considerada como sendo a quebra da uréia em HNCO e NH₃. Segundo os autores¹³⁶, o efeito catalítico dos ácidos é devido à formação do ácido conjugado da uréia e o efeito de retardamento, pelo excesso de ácido forte, é devido a uma posterior protonação da uréia, como mostrado a seguir:

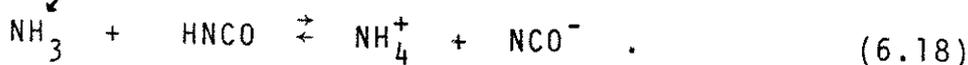
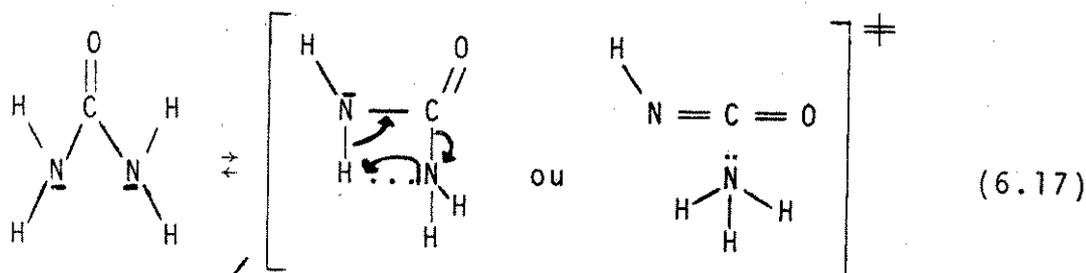


embora a primeira protonação deva ocorrer no átomo de oxigênio e a segunda protonação pareça pouco provável¹⁴⁶.

Os autores¹³⁶ sugeriram que a decomposição da uréia deve ocorrer através do ácido conjugado H₂NCONH₃⁺, segundo a equação



Shaw e Walker¹³⁸ formularam o seguinte mecanismo para a decomposição da uréia em água, que ocorre através da transferência de hidrogênio via intramolecular e dissociação do complexo ativado



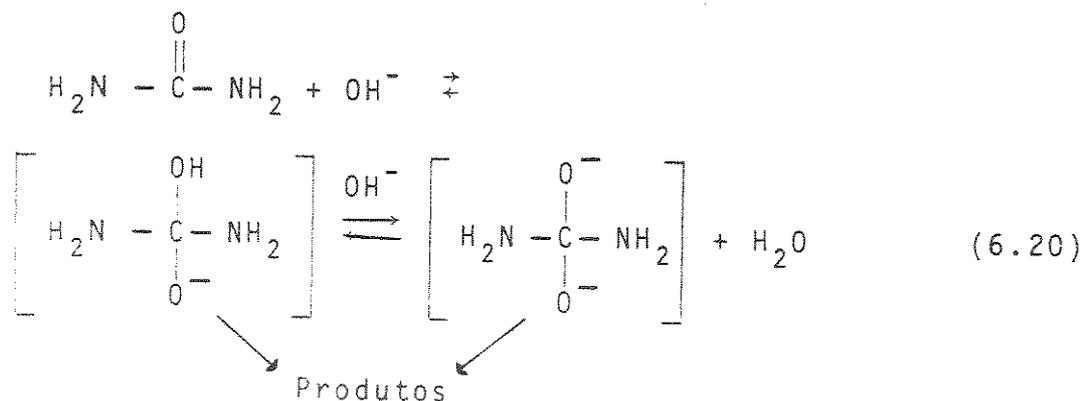
Assumiu-se que a transferência do hidrogênio não é a etapa determinante da velocidade da decomposição, pois os prótons ligados aos átomos de nitrogênio migram com relativa facilidade. Hidrólise é também excluída como a etapa determinante. Uma simples dissociação foi tomada como a etapa determinante. A dissociação ocorre quando um átomo de hidrogênio migra de um para o outro átomo de nitrogênio, seguindo-se a ruptura da ligação C-N, para cujo nitrogênio o átomo de hidrogênio havia migrado.

Quando a decomposição ocorre em soluções concentradas de ácido sulfúrico¹³⁹, a uréia é submetida a um equilíbrio de protonação reversível. A uréia é protonada predominantemente no átomo de oxigênio da carbonila. A constante de velocidade observada é função das constantes de velocidade de decomposição da base livre e do ácido conjugado.

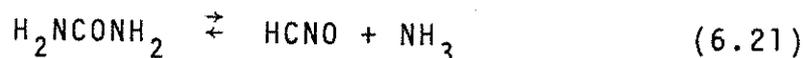
Lynn¹⁴⁰ estudou a decomposição da uréia em soluções concentradas de hidróxido de sódio em água e estabeleceu a relação entre a constante de velocidade experimental, k_{exp} , e a concentração da base (OH^-) como

$$k_{exp} = k_1 + k_2 (OH^-) + k_3 (OH^-)^2 \quad (6.19)$$

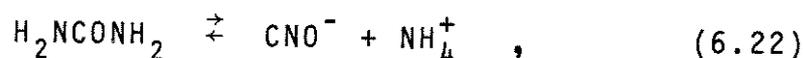
sendo k_1 a constante de velocidade específica para a decomposição em água pura; k_2 , a constante de velocidade para reação de primeira ordem tanto em relação à uréia quanto ao hidróxido e k_3 , a constante de velocidade para reação de primeira ordem em relação à uréia e de segunda ordem em relação ao hidróxido. O mecanismo proposto¹⁴⁰ é apresentado a seguir:



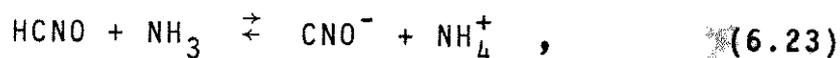
Uma das questões que mais têm apresentado dúvidas na cinética da decomposição da uréia em água é a etapa determinante da velocidade. Não tem sido possível distinguir com certeza se a etapa determinante da velocidade é



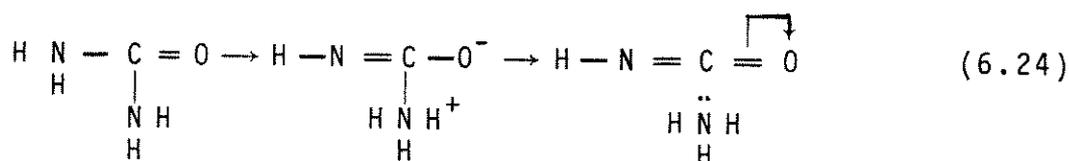
ou



mas é possível que etapas intermediárias anteriores sejam envolvidas¹⁴⁶. Por outro lado, existe ainda o equilíbrio

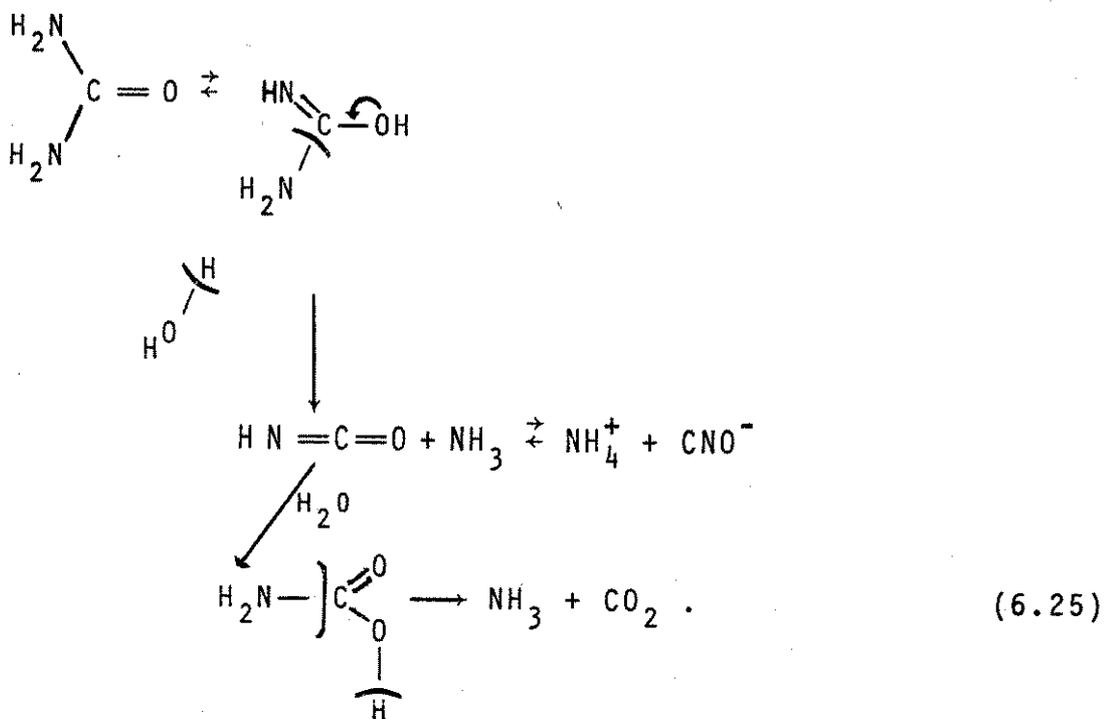


de modo a tornar os dois mecanismos indistinguíveis por meios cinéticos. Frost e Pearson¹⁴⁵, baseados no princípio da reversibilidade microscópica, indicaram que a etapa determinante é a conversão da uréia em ácido ciânico e amônia, segundo:

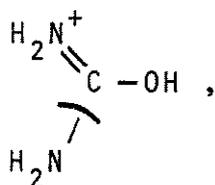


O fato de a velocidade da reação aumentar quando em presença de eletrólitos^{128,129,137} pode indicar que a etapa determinante da reação envolve a quebra da uréia em NH_4^+ e CNO^- . Contudo, foi sugerido¹³⁷ que este aumento na constante de velocidade não é diretamente proporcional à força iônica da solução, de acordo com a Teoria de Debye-Hückel¹⁴⁷. O fenômeno pode ser interpretado em termos de efeito salino secundário^{137,148}, que atuaria não sobre a quebra da uréia, mas sobre o equilíbrio indicado por (6.23).

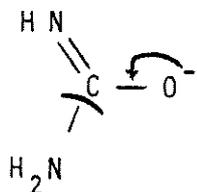
Miller¹⁴⁶ sugeriu o seguinte mecanismo para a reação sob condições brandas:



De acordo com o mecanismo sugerido por Miller¹⁴⁶ a reação seria mais lenta sob condições fortemente ácidas, pois a eliminação no ácido conjugado da uréia,



ficaria mais difícil. Sob condições fortemente alcalinas a reação seria mais rápida¹⁴⁶ dada a maior facilidade com que a eliminação ocorreria na estrutura:



6.1.3 - Interesse para Novas Investigações

Os vários trabalhos cinéticos sobre a decomposição da uréia discordam entre si no que diz respeito a mecanismo envolvido, ao valor da constante de velocidade e aos dados termodinâmicos. Ao que parece, estas discordâncias tiveram origem na inadequação das técnicas usadas para acompanhar a reação, a qual é mais rápida à temperatura de ebulição do solvente¹³⁷. Surgiu, então, o interesse em estudar a decomposição da uréia à temperatura de ebulição da água, empregando uma técnica independente. A velocidade da reação pode ser investigada fazendo uso de propriedades coligativas (variação do ponto de ebulição no presente caso) porque há variação do número de partículas entre reagentes e produtos.

A reação foi investigada em meio neutro, em soluções ácidas e também em soluções alcalinas.

6.2 - Decomposição da Ureia em Meio Neutro

Duas séries de experimentos foram realizadas, a primeira em água pura e a segunda, em soluções de cloreto de sódio, cujas concentrações variaram entre 0,05 e 0,20 m.

6.2.1 - Método de Operação

Seguiu-se o mesmo procedimento descrito na seção 5.2.1. Foram testadas algumas velocidades e fundos de escala do registrador, escolhendo-se os valores mais apropriados para o cálculo da constante de velocidade.

6.2.2 - A Curva de Reação

No tempo tomado como $t = 0$, faz-se a adição de uma quantidade conhecida de uréia. Um sinal proporcional à quantidade de massa adicionada é registrado. Com o passar do tempo, a decomposição toma lugar e a curva obtida indica a diminuição do ponto de ebulição da solução. O tempo de

reação foi tomado como 1 h, mas eventualmente alguns experimentos foram executados tomando-se o registro da reação durante várias horas.

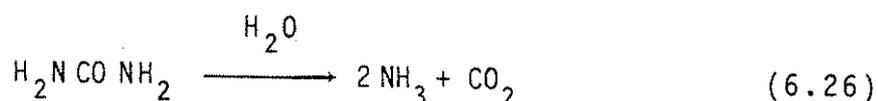
6.2.3 - Produtos de Decomposição

Em meio neutro, os produtos de decomposição da uréia são amônia (NH_3) e dióxido de carbono (CO_2). O NH_3 foi evidenciado pelo odor característico e pela cor que deixa em papel indicador, mostrando caráter básico. O CO_2 foi confirmado, recebendo-se os produtos gasosos numa solução de hidróxido de bário. O precipitado branco de carbonato de bário confirmou o CO_2 como um dos produtos da decomposição da uréia.

6.2.4 - Expressão da Constante de Velocidade

Admitiu-se em todos os cálculos que os gases formados durante a decomposição desprendem-se imediatamente da solução em ebulição, de modo que a curva obtida no registrador é uma indicação fiel do transcurso da reação. As seguintes evidências experimentais confirmaram esta suposição: (a) se CO_2 e NH_3 ficassem na solução θ aumentaria a medida que a reação ocorresse, mas observa-se diminuição, indicando que apenas a uréia que ainda não sofreu decomposição permanece na solução; (b) o sinal de θ diminui com o passar do tempo e tende a voltar à linha de base, quando a reação tiver acabado; (c) se a curva fosse um registro de saída dos gases, a constante de velocidade calculada, k , deveria ser menor que os valores descritos na Literatura^{130,137,138}, o que não aconteceu na presente série de experimentos.

Estuda-se a reação:



Experimentos realizados tendo água como solvente indicam que a reação segue lei de velocidade de primeira ordem. A reação em meio neutro ocorre com variação de uma partícula entre reagentes e produtos. A constante de velocidade pode então ser calculada fazendo-se uso da expressão¹⁴⁹:

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x} \quad (6.27)$$

sendo: k , a constante de velocidade experimental em s^{-1} ; t , o tempo em segundos; a , em mol kg^{-1} , a concentração de uréia para $t = 0$; x , em mol kg^{-1} , a quantidade de uréia decomposta no tempo t ; $(a - x)$, em mol kg^{-1} , a concentração de uréia no tempo t .

Tomando a expressão mais simples de θ , como

$$\theta = K_b m, \quad (6.28)$$

torna-se possível escrever:

$$\theta_o = K_b a \quad (6.29)$$

e

$$\theta_t = K_b (a - x) \quad (6.30)$$

sendo θ_o e θ_t , o valor de θ para os tempos zero e t .

A equação (6.27) pode então ser posta sob a forma:

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{\theta_o}{\theta_t}. \quad (6.31)$$

O sinal que aparece no registrador corresponde a uma diferença de potencial Δe . A partir da equação (5.2), pode-se escrever:

$$\theta_o = \frac{\Delta e_o}{S} \quad (6.32)$$

e

$$\theta_t = \frac{\Delta e_t}{S} \quad (6.33)$$

A equação (6.31) toma então a forma:

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{\Delta e_o}{\Delta e_t} \quad (6.34)$$

sendo Δe_o e Δe_t , o valor de Δe para os tempos zero e t .

Pode-se ainda tomar o sinal do registrador nos tempos zero e t como a distância entre a linha de base

e o ponto considerado, já que $\frac{\theta_o}{\theta_t}$ ou $\frac{\Delta e_o}{\Delta e_t}$ não têm dimensão física.

6.2.5 - Resultados e Discussão

Os valores das constantes de velocidade experimentais para a reação em meio neutro são mostrados na tabela 6. Para a decomposição em água pura, a faixa de concentração estudada variou desde 0,04 até 0,38 m. Os valores de m foram calculados a partir da equação (5.1). Para o estudo da reação em soluções de cloreto de sódio, a concentração de uréia variou desde 0,04 até 0,33 m.

As figuras 10 e 11 mostram curvas típicas da decomposição em meio neutro. Para a curva 10, o tempo de registro foi de 2 h e a figura 11 mostra a curva da reação que foi seguida durante 10 h. A figura 12 representa o gráfico de $\ln \frac{\theta_o}{\theta_t}$ contra t para os dados da curva apresentada na figura 10. O tempo de cálculo foi de 1 h e a curva mostra que a reação segue lei de velocidade de primeira ordem. A figura 13 mostra uma curva para a decomposição em solução de cloreto de sódio. A reação foi seguida durante 2 h.

TABELA 6 - Constantes de velocidade observadas para a reação em meio neutro, para as várias concentrações de uréia (m) e várias concentrações do eletrólito (m_E).

| Meio H ₂ O | | Meio Solução de NaCl | | |
|------------------------|-------------------------------|------------------------|--------------------------|-------------------------------|
| $m/\text{mol kg}^{-1}$ | $k \times 10^5/\text{s}^{-1}$ | $m/\text{mol kg}^{-1}$ | $m_E/\text{mol kg}^{-1}$ | $k \times 10^5/\text{s}^{-1}$ |
| 0,0436 | 5,66 | 0,0448 | 0,05 | 6,41 |
| 0,0598 | 5,80 | 0,0537 | 0,05 | 6,59 |
| 0,0835 | 5,61 | 0,0721 | 0,09 | 6,33 |
| 0,0920 | 5,72 | 0,0815 | 0,09 | 6,52 |
| 0,1141 | 5,69 | 0,1121 | 0,09 | 6,51 |
| 0,1234 | 5,72 | 0,1228 | 0,11 | 6,59 |
| 0,1337 | 5,94 | 0,1320 | 0,11 | 6,33 |
| 0,1422 | 5,87 | 0,1437 | 0,12 | 6,64 |
| 0,1505 | 5,69 | 0,1622 | 0,13 | 6,42 |
| 0,1652 | 5,70 | 0,1743 | 0,13 | 6,73 |
| 0,1815 | 5,57 | 0,1826 | 0,14 | 6,59 |
| 0,1970 | 5,71 | 0,2067 | 0,15 | 6,52 |
| 0,2078 | 5,78 | 0,2127 | 0,15 | 6,51 |
| 0,2135 | 5,82 | 0,2192 | 0,15 | 6,62 |
| 0,2473 | 5,71 | 0,2327 | 0,15 | 6,53 |
| 0,2680 | 5,73 | 0,2431 | 0,15 | 6,63 |
| 0,2809 | 5,74 | 0,2595 | 0,15 | 6,52 |
| 0,2903 | 5,68 | 0,2761 | 0,15 | 6,58 |
| 0,3021 | 5,76 | 0,2819 | 0,15 | 6,62 |
| 0,3256 | 5,81 | 0,2934 | 0,15 | 6,47 |
| 0,3484 | 5,69 | 0,3090 | 0,15 | 6,53 |
| 0,3772 | 5,74 | 0,3289 | 0,20 | 6,56 |

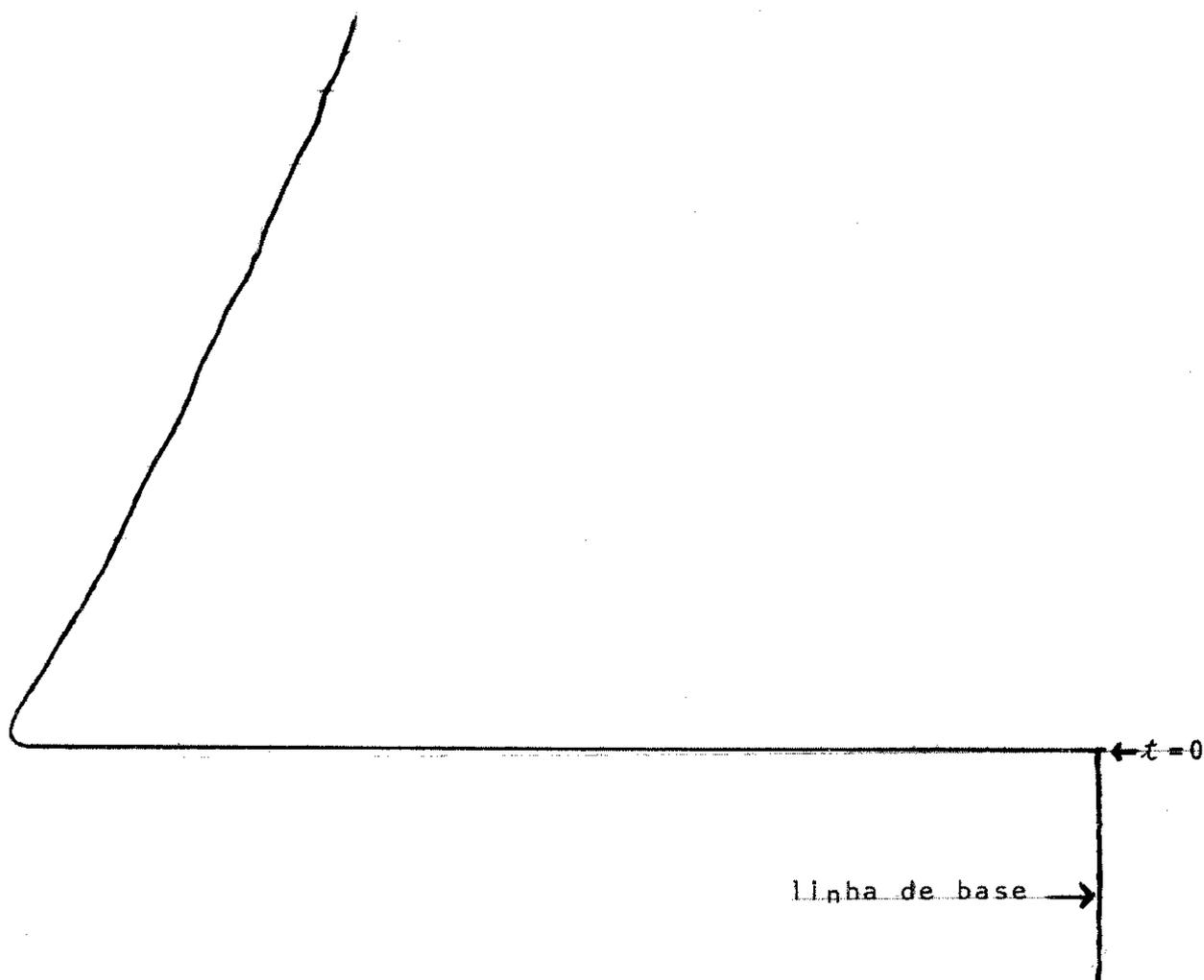


FIGURA 10 - DECOMPOSIÇÃO DA URÉIA EM ÁGUA

molalidade, $0,2680 \text{ mol kg}^{-1}$; fundo de escala do registrador, 5 mV ; velocidade do papel, 5 cm h^{-1} ; tempo de cálculo, 1 h ; k , $(5,73 \pm 0,06) \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$.

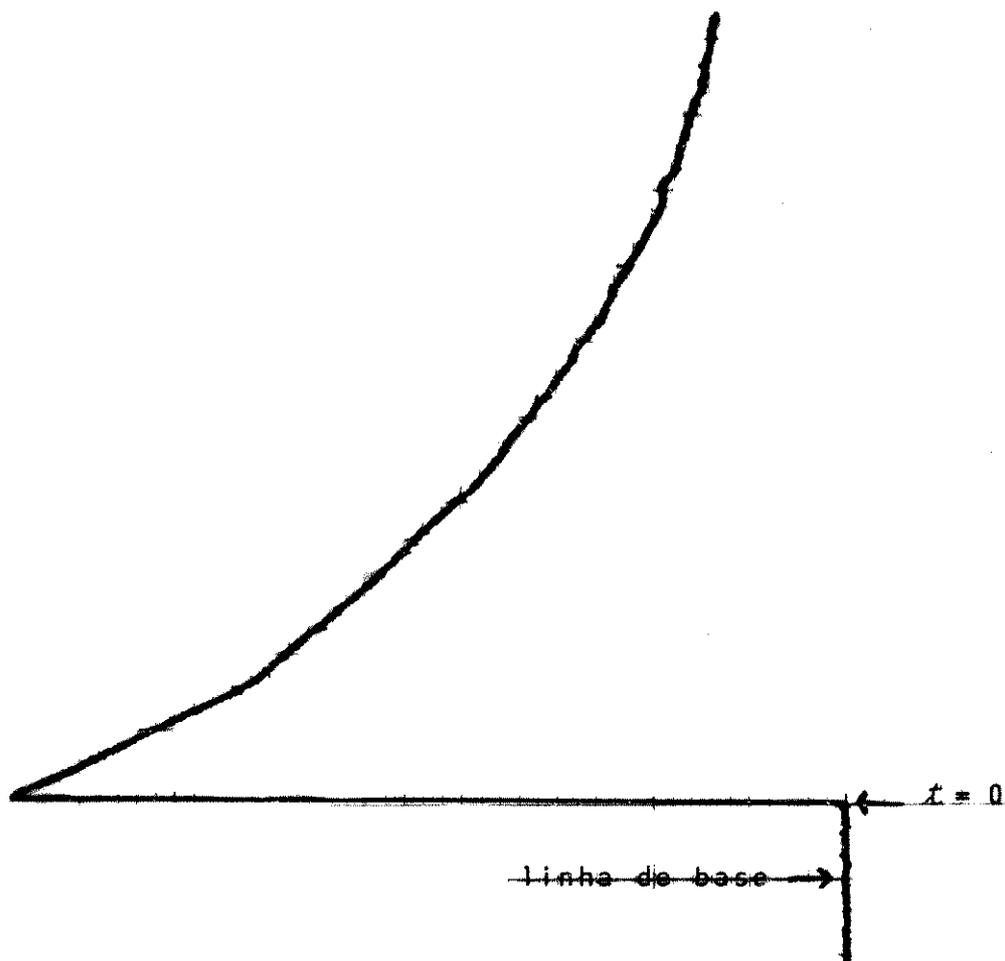


FIGURA 11 - DECOMPOSIÇÃO DA URÉIA EM ÁGUA
molalidade, $0,1970 \text{ mol kg}^{-1}$; fundo de escala do registra-
dor, 5 mV ; velocidade do papel, 1 cm h^{-1} ; tempo de regis-
tro, 10 h ; valor de k para o tempo de 1 h , $5,71 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$;
para o tempo de 10 h o valor de k é $5,07 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$.

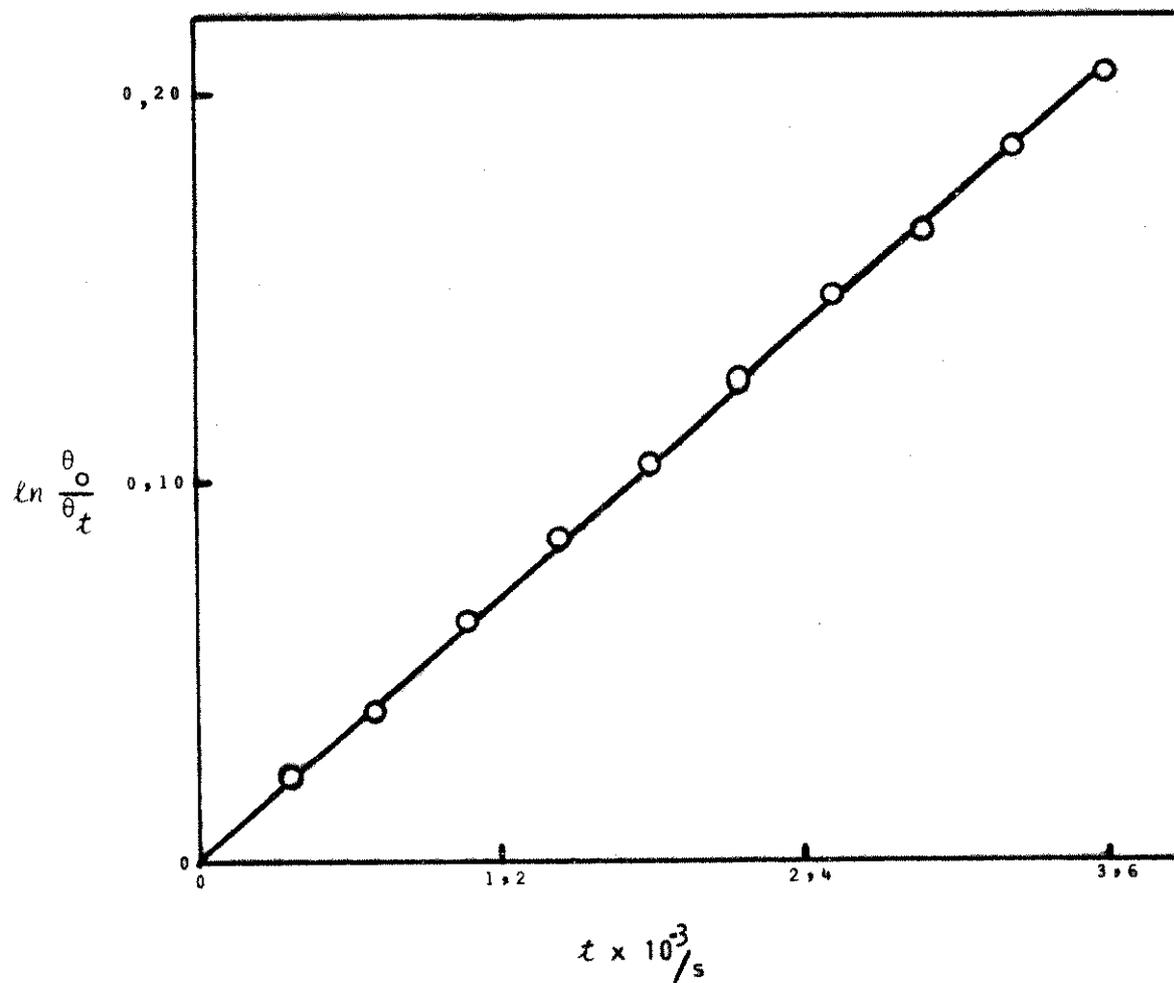


FIGURA 12 - Gráfico de $\ln \frac{\theta_0}{\theta_t}$ contra t para os dados da curva apresentada na figura 10.

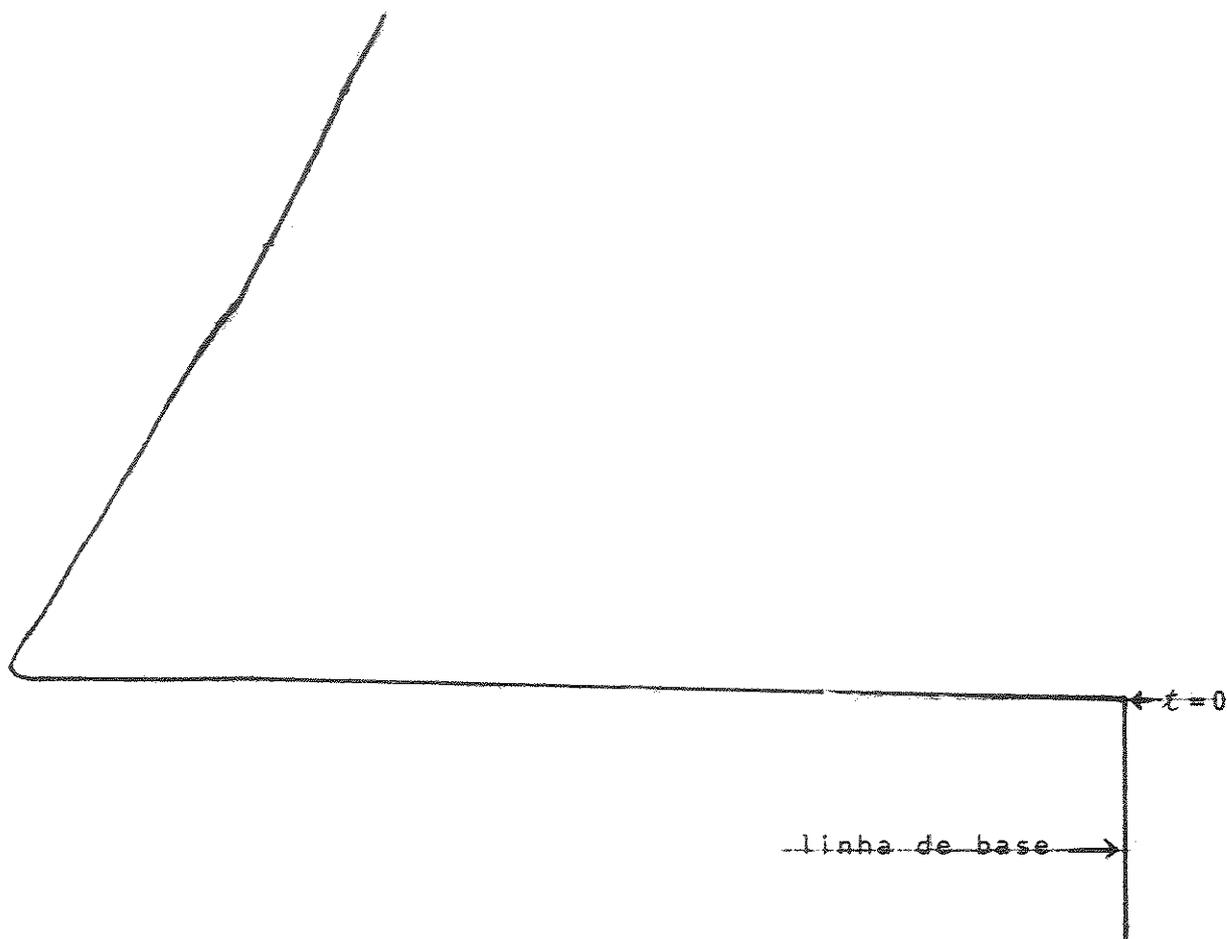


FIGURA 13 - DECOMPOSIÇÃO DA URÉIA EM SOLUÇÃO 0,15 m DE
CLORETO DE SÓDIO

molalidade, $0,2595 \text{ mol kg}^{-1}$; fundo de escala do regis-
trador, 5 mV ; velocidade do papel, 5 cm h^{-1} ; tempo de
cálculo, 1 h ; k , $(6,52 \pm 0,07) \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$.

Para a reação em água pura, o valor médio da constante de velocidade, retirado da tabela 6 é $k = (5,73 \pm 0,08) \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ e o desvio representa a estimativa do desvio padrão. Os valores de k encontrados na Literatura para a decomposição em água a 373 K são: Warner¹³⁰ ($4,10 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$), Shaw e Bordeaux¹³⁷ ($3,80 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$), Shaw e Walker¹³⁸ ($4,15 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$). Já que os resultados do presente trabalho e os dos vários autores foram obtidos sob diferentes condições, uma comparação rigorosa não deve ser feita. Contudo, os maiores valores de k encontrados podem ser atribuídos ao fato de que, no presente trabalho, a reação se processa num sistema aberto, que possibilita a rápida saída dos produtos gasosos, enquanto os outros experimentos^{130,137,138} foram realizados em tubos selados.

O fato relatado por Shaw e Bordeaux¹³⁷ de que a velocidade da reação em água pura decresce com o aumento da concentração inicial da uréia, não foi observado no presente trabalho. Para toda a faixa de concentração estudada (tabela 6), os valores da constante de velocidade flutuam dentro do erro experimental. Embora Warner¹³⁰ tenha afirmado que o tipo de sistema onde a reação se realiza não tem influência sobre o valor da constante de velocidade da reação, pode-se argumentar que num tubo selado, os produtos de decomposição reagem com mais intensidade, regenerando a uréia.

Em meio neutro, para tempo de cálculo de 1 h, não houve decréscimo acentuado nos valores da constante de velocidade. A figura 11 mostra o registro da reação durante 10 h. O valor de k diminuiu de $5,71 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ para $5,07 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$. Embora não se tenha certeza sobre o comportamento da linha de base depois de passadas 10 h, pode-se argumentar que ela eventualmente voltaria ao ponto de partida, o que poderia ser tomado como uma indicação de que os produtos gasosos são expelidos e a decomposição tende a ser completa.

Os experimentos realizados em soluções de cloreto de sódio (Tabela 6) mostraram que o valor de k aumenta quando em presença de eletrólitos: $k = (6,53 \pm 0,10) \times 10^{-5} \text{s}^{-1}$ contra $(5,73 \pm 0,08) \times 10^{-5} \text{s}^{-1}$ para a decomposição em água pura. Não se observou nenhuma tendência do aumento do valor de k , quando a concentração do eletrólito variou entre 0,05 e 0,20 m. Estes resultados estão de acordo com as observações de Shaw e Bordeaux¹³⁷, e Shaw e Walker¹³⁸ de que o valor de k é independente da força iônica, estando também de acordo com o mecanismo proposto por Miller¹⁴⁶. Isto poderia ser uma indicação de efeito salino secundário, que atuaria sobre o equilíbrio indicado em (6.23), mas não se pode tirar uma conclusão definitiva porque a variação na concentração do eletrólito foi pequena (0,05 a 0,20 m) e por causa da incerteza experimental no valor de k .

Nos trabalhos descritos na Literatura, costuma-se parar a reação num determinado tempo para analisar a quantidade de uréia decomposta ou um produto formado. O presente trabalho parece ser o primeiro a realmente seguir o curso da reação, obtendo-se um registro gráfico, sem interferir sobre ela.

6.3 - Decomposição da Uréia em Meio Ácido

A reação foi investigada sobre uma faixa de concentração de ácido clorídrico desde soluções diluídas ($4,0 \times 10^{-4}$ m) até a solução que contém a máxima quantidade do ácido e ainda mantém constância no ponto de ebulição (6,90 m).

6.3.1 - Método de Operação

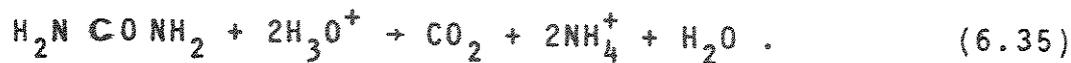
Seguiu-se o mesmo procedimento descrito na seção 5.2.1. O ebulliômetro é carregado com a solução do ácido e quando o equilíbrio é atingido, procede-se a adição da quantidade desejada de uréia, acompanhando-se então o transcurso da reação.

6.3.2 - Produtos de Decomposição

Quando a reação se processa numa solução diluída de ácido clorídrico, os produtos finais são íon amônio (NH_4^+) e dióxido de carbono (CO_2). O CO_2 é expelido. O NH_4^+ fica retido em solução pelo Cl^- . O NH_4Cl foi detectado pela reação de hexacobalto nitrito de sódio, $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$, produzindo-se um precipitado amarelo, característico do $(\text{NH}_4)_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$.

6.3.3 - Resultados e Discussão

Em soluções diluídas de ácido, acontece a reação:



Considerando que o CO_2 é expelido e que H_2O é o solvente, a reação se dá com variação de uma partícula entre reagentes e produtos. Por esta razão, a expressão utilizada para o cálculo da constante de velocidade é a mesma usada no caso da reação em meio neutro, equação (6.34).

Para soluções diluídas de ácido clorídrico, a curva da reação é semelhante ao caso da decomposição em meio neutro. À medida que a concentração do ácido aumenta, a curva da reação passa a assumir formas diferentes, com um sinal de θ menor que o esperado e para soluções concentradas do ácido, o sinal de θ é obtido no sentido de diminuição do ponto de ebulição.

A tabela 7 apresenta os dados experimentais da concentração do ácido (m_{H^+}), da uréia adicionada (m), da elevação do ponto de ebulição (θ) e os cálculos de θ/m , $-\log\{m_{\text{H}^+}/\text{mol kg}^{-1}\}$ e das constantes de velocidade

TABELA 7 - Dados de molalidade do ácido (m_{H^+}), molalidade da uréia (m), da elevação do ponto de ebulição (θ), das constantes de velocidade experimentais (k) e cálculos de θ/m e $-\log\{m_{H^+}/\text{mol kg}^{-1}\}$ para o sistema uréia-água-ácido clorídrico.

| $m_{H^+}/\text{mol kg}^{-1}$ | $m/\text{mol kg}^{-1}$ | $\theta \times 10^2/K$ | $(\theta/m)/K^{-1} \text{ mol kg}^{-1}$ | $-\log\{m_{H^+}/\text{mol kg}^{-1}\}$ | $k \times 10^5/s^{-1}$ |
|------------------------------|------------------------|------------------------|---|---------------------------------------|------------------------|
| $3,97 \times 10^{-4}$ | 0,114 | 5,35 | 0,47 | 3,4 | 5,85 |
| $7,94 \times 10^{-4}$ | 0,159 | 7,36 | 0,46 | 3,1 | 6,07 |
| $1,59 \times 10^{-3}$ | 0,145 | 6,68 | 0,46 | 2,8 | 6,40 |
| $2,38 \times 10^{-3}$ | 0,136 | 5,99 | 0,44 | 2,6 | 6,08 |
| $3,18 \times 10^{-3}$ | 0,144 | 6,01 | 0,42 | 2,5 | 6,22 |
| $3,97 \times 10^{-3}$ | 0,130 | 5,41 | 0,42 | 2,4 | 6,37 |
| $4,76 \times 10^{-3}$ | 0,158 | 6,38 | 0,40 | 2,3 | 6,35 |
| $5,56 \times 10^{-3}$ | 0,153 | 6,67 | 0,44 | 2,3 | 6,36 |
| $7,94 \times 10^{-3}$ | 0,154 | 6,43 | 0,42 | 2,1 | 6,66 |
| $1,03 \times 10^{-2}$ | 0,198 | 8,56 | 0,43 | 2,0 | 6,45 |
| $2,06 \times 10^{-2}$ | 0,184 | 8,02 | 0,44 | 1,7 | 6,29 |
| $3,10 \times 10^{-2}$ | 0,166 | 7,03 | 0,42 | 1,5 | 6,19 |
| $5,17 \times 10^{-2}$ | 0,201 | 7,66 | 0,38 | 1,3 | 6,03 |
| $9,03 \times 10^{-2}$ | 0,171 | 6,17 | 0,36 | 1,0 | 3,85 |
| 0,135 | 0,203 | 7,11 | 0,35 | 0,87 | 1,97 |
| 0,234 | 0,152 | 3,65 | 0,24 | 0,63 | 1,64 |
| 0,414 | 0,205 | 1,82 | 0,09 | 0,38 | 2,03 |
| 0,517 | 0,202 | - 5,44 | - 0,27 | 0,29 | - |
| 0,620 | 0,168 | - 5,37 | - 0,32 | 0,21 | - |
| 0,724 | 0,152 | - 4,69 | - 0,31 | 0,14 | - |
| 0,827 | 0,166 | - 6,53 | - 0,39 | 0,08 | - |
| 1,03 | 0,178 | - 6,24 | - 0,35 | - 0,01 | - |
| 2,79 | 0,148 | - 7,31 | - 0,49 | - 0,45 | - |
| 6,90 | 0,099 | - 4,72 | - 0,48 | - 0,84 | - |

experimentais (k). Para a obtenção dos valores de k , o tempo de cálculo foi de 15 min. As figuras 14 a 16 mostram curvas para a decomposição da uréia em meio ácido.

Os resultados de k mostrados na tabela 7 para concentrações do ácido até 0,05 m apresentaram-se um pouco maiores que no caso da decomposição em água pura, mas um pouco menores que no caso da reação em presença de eletrólitos (tabela 6). Os cálculos foram tomados sobre as curvas durante 15 min porque a um tempo maior pode haver, por um lado, o desaparecimento do ácido, no caso de soluções muito diluídas, e por outro lado, passa a existir a influência do NH_4Cl que se forma na solução¹²⁹.

A influência do meio ácido na cinética da decomposição da uréia tem dado origem a variadas interpretações e uma delas¹²⁶ considera que a função do ácido seria decompor o cianato de amônio formado na reação indicada por (6.1), sem considerar efeitos de protonação. Por outro lado, Werner^{127,129} e Price¹²⁸ afirmaram que em meio ácido a uréia se encontra parte livre e parte protonada e que apenas a uréia livre sofre decomposição. Encontraram também¹²⁷⁻¹²⁹ que o valor da constante de velocidade diminui com o aumento da concentração do ácido. Os resultados do presente trabalho (tabela 7) estão em concordância com as observações de Werner^{127,129} e Price¹²⁸, e com o mecanismo proposto por Miller¹⁴⁶.

O pequeno aumento no valor de k quando em presença de soluções diluídas de ácido estão também de acordo com os resultados obtidos por Armstrong e co-autores¹³⁹, segundo os quais o valor da constante de velocidade experimental é função tanto do valor de k para a decomposição em meio neutro como da constante de velocidade para a decomposição da espécie protonada.

Pela observação da tabela 7 nota-se que à medida que aumenta a concentração do ácido, ocorre diminuição no valor de θ/m , o que provavelmente ocorre devido à

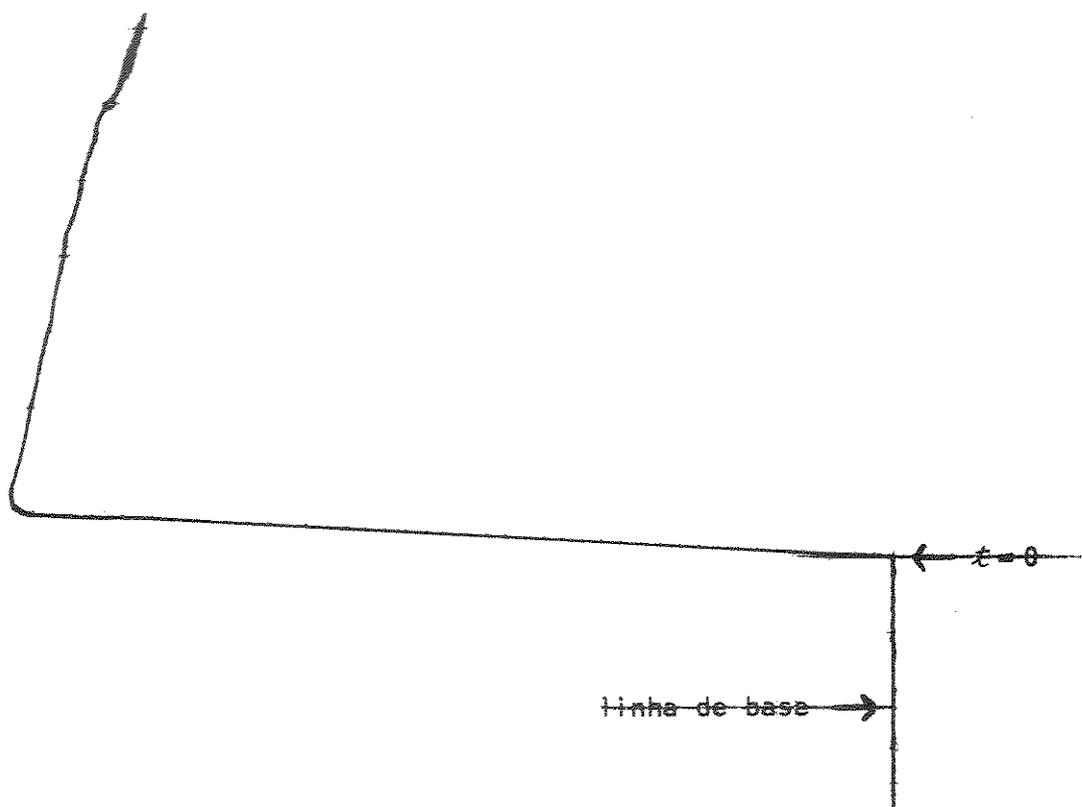


FIGURA 14 - DECOMPOSIÇÃO DA URÉIA EM SOLUÇÃO $2,1 \times 10^{-2}$ m
DE ÁCIDO CLORÍDRICO.

molalidade da uréia, 0,184; fundo de escala do registra-
dor, 2 mV; velocidade do papel, 10 cm h^{-1} ; tempo de cál-
culo, 15 min; k , $6,29 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$.

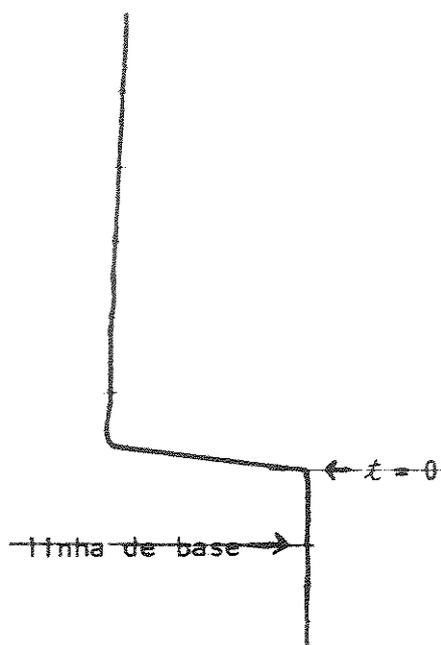


FIGURA 15 - DECOMPOSIÇÃO DA URÉIA EM SOLUÇÃO 0,414 *m* DE
ÁCIDO CLORÍDRICO

molalidade da uréia, 0,205; fundo de escala do registra-
dor, 2 mV; velocidade do papel, 5 cm h⁻¹; tempo de cál-
culo, 15 min; *k*, 2,03 × 10⁻⁵ s⁻¹.

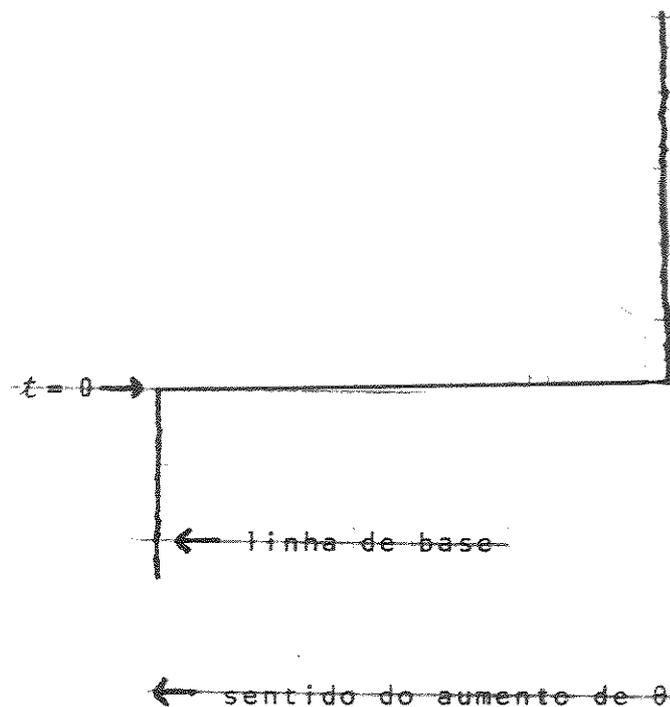


FIGURA 16 - ADIÇÃO DE URÉIA EM SOLUÇÃO 6,90 m DE ÁCIDO CLORÍDRICO

molalidade da uréia, 0,099 m; fundo de escala do registrador, 2 mV; velocidade do papel, 5 cm h⁻¹; θ/m , - 0,48.

protonação da uréia. As adições de uréia feitas em soluções concentradas do ácido produzem um deslocamento no sentido da diminuição do ponto de ebulição da solução. Uma possível explicação para este fato experimental é considerar a existência do equilíbrio indicado pela equação (6.15). Os autores¹³⁶ sugeriram que os dois prótons se ligam aos átomos de nitrogênio da molécula da uréia. Armstrong e co-autores¹³⁹ afirmaram, no entanto, que a protonação ocorre predominantemente no átomo de oxigênio da carbonila, enquanto Penland e co-autores¹⁵⁰ determinaram, empregando espectroscopia de infravermelho, que a molécula de uréia pode coordenar com íons metálicos através dos átomos de nitrogênio tão bem quanto oxigênio. Convém lembrar contudo que os valores experimentais de $\theta_{/m}$ negativos não são uma explicação conclusiva de dupla protonação. A Ebuliometria determina o número de partículas em solução, mas não pode fornecer uma indicação precisa sobre a natureza das partículas.

6.4 - Decomposição da Ureia em Meio Básico

A reação foi investigada sobre uma faixa de concentração de hidróxido de sódio desde 0,8 até 2,3 m.

6.4.1 - Método de Operação

Seguiu-se o mesmo procedimento descrito na seção 5.2.1. O ebuliômetro continha uma solução de molalidade conhecida da base e quando o equilíbrio foi atingido, procedeu-se a adição da quantidade desejada de uréia, acompanhando-se então o transcurso da reação.

6.4.2 - Produtos de Decomposição

Em presença de íons OH^- a decomposição da uréia se dá segundo a reação:



O NH_3 é expelido, enquanto o CO_3^{2-} fica em solução como Na_2CO_3 . Ocorre variação de duas partículas entre reagentes e produtos.

A constante de velocidade experimental é dada pela expressão:

$$k_{\text{exp}} = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a - \frac{x}{2}}, \quad (6.37)$$

que pode ser posta sob a forma

$$k_{\text{exp}} = \frac{1}{t} \ln \frac{\theta_0}{\theta_0 - \left(\frac{\theta_0 - \theta_t}{2}\right)} \quad (6.38)$$

ou

$$k_{\text{exp}} = \frac{1}{t} \ln \frac{2\theta_0}{\theta_0 - \theta_t} \quad (6.39)$$

6.4.3 - Resultados e Discussão

A Figura 17 mostra uma curva típica para a decomposição da uréia em meio básico. Na tabela 8 são apresentados os valores das constantes de velocidade experimentais, k_{exp} , para a decomposição da uréia em soluções de hidróxido de sódio a concentrações da base (m_{OH^-}), que variaram desde 0,788 até 2,26 m. A concentração da uréia (m) variou entre 0,05 e 0,15 m, mas a maioria dos experimentos foi realizada com (m) próximo a 0,1.

A velocidade de decomposição da uréia em meio básico depende de m_{OH^-} . Traçando-se um gráfico de k_{exp} contra m_{OH^-} verificou-se desvio da linearidade, numa

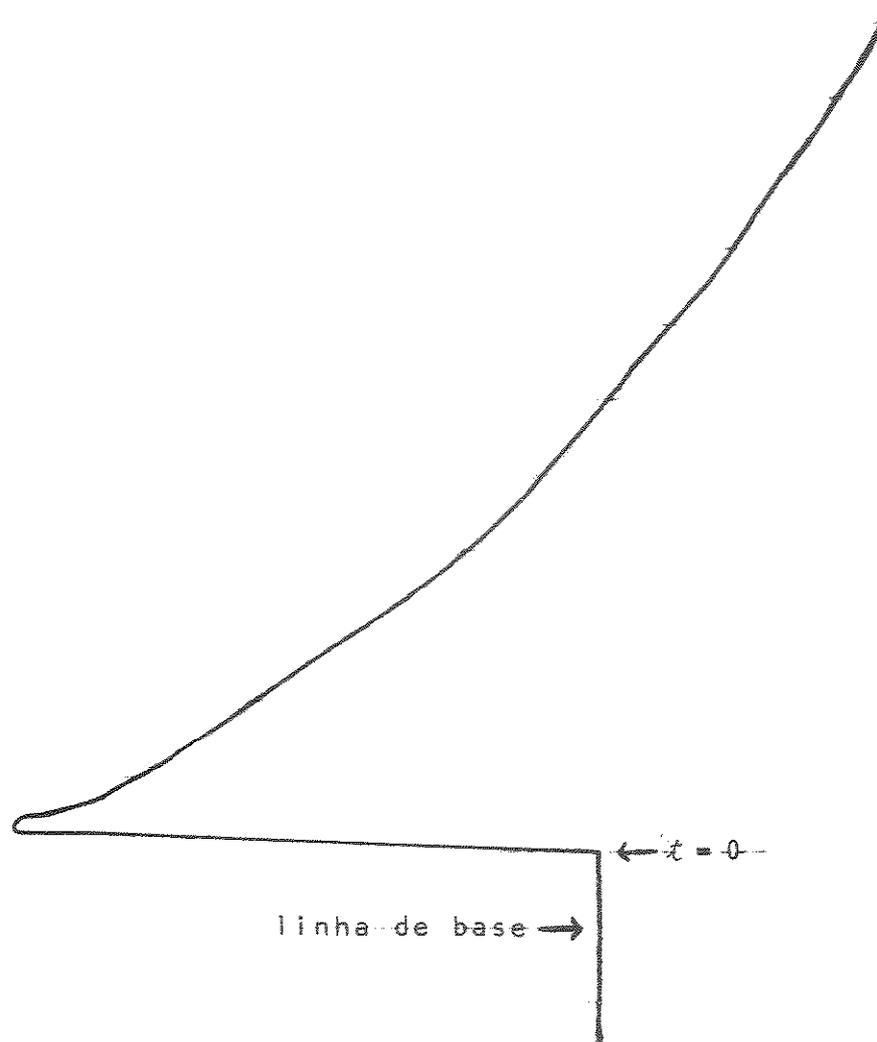


FIGURA 17 - DECOMPOSIÇÃO DA URÉIA EM MEIO BÁSICO
 molaridade da uréia, 0,0526; molaridade de base,
 1,13; fundo de escala do registrador, 2 mV; ve-
 locidade do papel, 10 cm h⁻¹; tempo de cálculo,
 30 min; k , $(3,23 \pm 0,06) \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$.

TABELA 8 - Constantes de velocidade experimentais, k_{exp} , para a decomposição da uréia em soluções alcalinas a várias concentrações da base (m_{OH^-}). A concentração da uréia variou entre 0,05 e 0,15 m.

| $m_{\text{OH}^-}/\text{mol kg}^{-1}$ | $k_{\text{exp}} \times 10^4/\text{s}^{-1}$ |
|--------------------------------------|--|
| 0,788 | 2,37 |
| 0,991 | 2,91 |
| 1,13 | 3,23 |
| 1,31 | 3,72 |
| 1,49 | 4,18 |
| 1,68 | 4,66 |
| 1,97 | 5,59 |
| 2,26 | 6,41 |

indicação de que k_{exp} mantém uma relação com m_{OH^-} diferente daquela que uma simples dependência de primeira ordem poderia fornecer.

Os dados de m_{OH^-} e k_{exp} foram analisados empregando um programa de ajuste de curvas⁹⁸.

Para a equação

$$k_{exp} = k_1 + k_2 (OH^-), \quad (6.40)$$

os valores obtidos pelo ajuste foram

$$k_1 = 2,31 \times 10^{-5}$$

$$k_2 = 2,68 \times 10^{-4},$$

com desvio padrão relativo de $1,43 \times 10^{-2}$.

Para a equação

$$k_{exp} = k_1 + k_2 (OH^-) + k_3 (OH^-)^2, \quad (6.41)$$

encontrou-se

$$k_1 = 5,83 \times 10^{-5}$$

$$k_2 = 2,12 \times 10^{-4}$$

$$k_3 = 2,02 \times 10^{-5}$$

com desvio padrão relativo de $8,18 \times 10^{-3}$.

E para a equação

$$k_{exp} = k_1 + k_2 (OH^-) + k_3 (OH^-)^2 + k_4 (OH^-)^3, \quad (6.42)$$

os dados obtidos foram

$$k_1 = 6,29 \times 10^{-5}$$

$$k_2 = 2,03 \times 10^{-4}$$

$$k_3 = 2,52 \times 10^{-5}$$

$$k_4 = -8,21 \times 10^{-7} ,$$

com desvio padrão relativo de $9,24 \times 10^{-3}$. As constantes de velocidade têm as seguintes unidades físicas: k_{exp} e $k_1(\text{s}^{-1})$, $k_2(\text{mol}^{-1} \text{kg s}^{-1})$ e $k_3(\text{mol}^{-2} \text{kg}^2 \text{s}^{-1})$.

A equação (6.41) é então, a que melhor representa o comportamento dos dados experimentais. A equação (6.41) tem a mesma forma que (6.19), da seção 6.1.2, onde se apresentam os significados das constantes. Estes resultados indicam que a velocidade da reação, v , pode ser dada pela expressão:

$$v = k_1(\text{uréia}) + k_2(\text{uréia})(\text{OH}^-) + k_3(\text{uréia})(\text{OH}^-)^2 , \quad (6.43)$$

de onde se deduziria a equação (6.41) e o mecanismo seria o apresentado em (6.20), em concordância com o proposto por Lynn¹⁴⁰. O valor de k_1 se compara favoravelmente com o obtido neste trabalho para a decomposição em meio neutro $(5,73 \pm 0,08) \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$. Observa-se também que nas equações (6.40) a (6.42), o valor de k_1 que mais se aproxima do encontrado para a decomposição em meio neutro é o da equação (6.41).

Os experimentos realizados indicaram que a velocidade da reação depende da concentração da base e que a constante de velocidade é maior que no caso da decomposição em meio neutro. Estes resultados estão de acordo com as observações de Werner¹²⁷ e com o mecanismo sugerido por Miller¹⁴⁶. Caso se mantivesse o mesmo aumento no valor de k_{exp} observado por Lynn¹⁴⁰ entre 333 e 343 K, seus resultados a 373 K seriam, em média, 9% menores que os obtidos no presente trabalho. Trata-se de uma extrapolação grosseira, mas poderia ser tomada como uma indicação de que a velocidade da reação é maior em sistema aberto que em tubo selado, como pesquisado por Lynn¹⁴⁰.

CAPÍTULO 7

DETERMINAÇÃO DA URÉIA EM FERTILIZANTES

7.1 - Introdução

A determinação analítica da uréia é útil em leite, água, alimentos, solo, papel, fertilizantes, controle industrial, entre outros.

Existem vários métodos, os mais variados, para a determinação de uréia, cada um deles sendo útil para fins específicos e numa determinada faixa de concentração. Allen e Luck¹⁵¹ descreveram um método para a determinação de uréia que consiste em sua precipitação como dixantidril uréia, que é estimado por oxidação com dicromato de potássio e ácido sulfúrico. O excesso de agente oxidante é determinado por iodometria. O método se aplica para a determinação de uréia em sangue, urina e tecidos animais.

Grover e Mehrotra¹⁵² propuseram um método volumétrico que consiste na oxidação da uréia por uma solução alcalina de hipobromito, que oxida quantitativamente a uréia a nitrogênio e dióxido de carbono.

Um método cinético para a determinação de uréia no sangue foi introduzido por Weichselbaum e co-autores¹⁵³. A amostra a ser analisada é hidrolisada com urease. A amônia liberada reage com hipoclorito. Esta reação é catalisada por um complexo formado a partir da reação do pentacianonitrosiloferrato com hidróxido de sódio. O produto formado, cloramina, reage então com fenol para produzir indofenol (azul), cuja absorbância é medida. O mecanismo da reação não é bem compreendido, mas os autores encontraram que o valor máxi-

mo da velocidade da reação é diretamente proporcional à concentração inicial de amônia na amostra. A reprodutibilidade do método é de 2% para uma dada amostra na faixa de concentração coberta: 5 a 100 mg de N por 100 cm³ de amostra.

Hipoclorito e fenol podem também ser usados para a determinação espectrofotométrica de uréia em águas naturais. O método foi descrito por Emmet¹⁵⁴. Baseia-se na coloração amarelada que surge da interação da uréia com hipoclorito e fenol, em meio ácido. A absorvância da uréia é uma função linear da concentração até 500 µM. O mais baixo limite de detecção do método é de 0,1 µM de uréia. Quando o método é aplicado à água do mar, o desvio padrão relativo é de 10%, para uma concentração de 0,5 µM de uréia. Katz e Rechnitz¹⁵⁵ determinaram uréia por potenciometria direta. A amostra é antes hidrolisada por ação da urease. Faz-se uso de um eletrodo sensível a cátions para medir a atividade do íon amônio. O efeito da interferência dos íons potássio e amônio na determinação de uréia foi determinado. O método requer um cuidadoso controle de pH. O erro relativo dos resultados obtidos por este procedimento é menor que 10%.

Um método fotométrico para a determinação de uréia usando diacetil como reagente foi investigado por LeMar e Bootzin¹⁵⁶. Aplica-se à determinação de uréia em materiais voláteis inibidores de corrosão. O método apresenta desvio padrão relativo de 0,917%.

Douglas e Bremner¹⁵⁷ descreveram um método colorimétrico que se baseia na medida da absorvância da cor vermelha formada quando a uréia é aquecida com diacetil monoxima e tiosemicarbazida em meio ácido. A interferência de nitrato de amônio, aminoácidos, amidas e açúcares foi investigada. O método se presta para a análise de uréia em extratos de solo, contendo de 1 a 20 ppm de uréia. O desvio padrão relativo do método varia de 0,7% para amostras de 20 ppm, a 7% para amostras de 1 ppm.

Um outro método colorimétrico que se presta para a determinação de uréia em fertilizantes foi usado por Ganesan e Ranganathan¹⁵⁸. Fundamenta-se na cor amarelo-esverdeada que surge da interação da uréia com p-dimetilaminobenzaldeído em meio ácido. A reação é específica para uréia, não sendo afetada por acetamida e biureto. Não há interferência de íons como NH_4^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- e H_2PO_4^- encontrados em fertilizantes. A reprodutibilidade do método é de 2,2%.

p-dimetilaminobenzaldeído foi também empregado por Watt e Chrisp¹⁵⁹ para a determinação de uréia em meio ácido. Eles encontraram que o sistema obedece à lei de Beer até a concentração de 320 ppm. Na faixa de 50 a 240 ppm o método apresenta erro relativo de 1%. Os interferentes: íon amônio, hidroxilamina, hidrazina e semicarbazida foram investigados. Este mesmo procedimento foi também utilizado por Hosney e Finney¹⁶⁰ com algumas modificações para a determinação de uréia em plantas. O erro relativo apresentado é de 1,4%.

Chin e Kroontje¹⁶¹ descreveram um método que se baseia na diferença da condutividade elétrica entre a uréia e o carbonato de amônio, produzido a partir da uréia, sob ação da urease, em solução. A faixa de concentração coberta foi de 0,1 a 2000 ppm. Pode ser aplicado para a determinação de uréia em sangue, soro, urina e fertilizantes. Não pode ser usado para soluções que contenham íons como prata e mercúrio, que interferem na atividade da urease. A precisão do método é de 2%.

Cromatografia de Papel tem sido usada para a determinação de uréia, de acordo com o método descrito por Milks e Janes¹⁶². O cromatograma é desenvolvido durante 30 h com uma solução de 1-butanol-etanol-água (4:1:1) pelo método descendente. A mancha é eluída com água. O eluato é misturado com solução de p-dimetilaminobenzaldeído, formando-se uma solução amarela, cuja intensidade é medida por espectrofotometria. Análise quantitativa apre-

sesta redescoberta de 95%, para soluções cuja concentração de uréia seja 1 a 2,3%.

Urease imobilizada na superfície de um eletrodo catiônico Beckman, sensível ao íon amônio, foi utilizada por Guilbault e Montalvo Jr¹⁶³ para a determinação de uréia. A urease se mantém imobilizada numa camada de polímero de acrilamida. Um filme de celofane reveste a superfície do eletrodo para prevenir lixiviamento da urease para a solução. O eletrodo pode ser usado durante 21 dias. A uréia se difunde através do eletrodo e reage com a enzima imobilizada, para produzir íon amônio na superfície do eletrodo de vidro, sensível a este íon. Um eletrodo de calomelano saturado funciona como eletrodo de referência.

Guilbault tem desenvolvido uma série de eletrodos para a determinação de uréia entre os quais o que aparece descrito como um eletrodo melhorado¹⁶⁴. O eletrodo sensível a NH_4^+ foi feito usando o antibiótico nonactin como ingrediente ativo, implantado em uma matriz de silicone. A superfície ativa do eletrodo é revestida com urease imobilizada. Um eletrodo de calomelano saturado pode ser usado como eletrodo de referência. Obtém-se resposta linear para concentrações de NH_4^+ na faixa de 10^{-1} a 10^{-4} M. Pode ser utilizado para a determinação de uréia em solução aquosa ou em fluidos biológicos.

Anfält e co-autores¹⁶⁵ desenvolveram um eletrodo semelhante ao de Guilbault e Montalvo Jr¹⁶³ mas que não sofre interferência de carbonato de hidrogênio ou do íon potássio, além de apresentar tempo de resposta menor que os eletrodos descritos anteriormente. A precisão relativa nas medidas de concentração variou de 2 a 6%. A faixa de concentração estudada foi de 10^{-2} a 10^{-5} M.

Greenhow¹⁶⁶ desenvolveu um método para a determinação de uréia por titulação termométrica catalítica. Ácido perclórico é o titulante. O ponto final é determinado pela acetilação de quinidrona com anidrido acético, catalisada por ácidos. A precisão do método é de 1%

para amostras de 3×10^{-3} g de uréia, quando a concentração do titulante é de 1×10^{-2} a 1×10^{-3} M.

Barbera e Canepa¹⁶⁷ descreveram um método para a determinação de uréia livre em fertilizantes contendo polímeros uréia-formaldeído. A uréia é hidrolisada por urease. Os íons NH_4^+ são convertidos a NH_3 em meio básico. O NH_3 é medido com um eletrodo sensível a este gás. O método é confiante dentro de 2%.

Recentemente, Barbera e co-autores¹⁶⁸ desenvolveram um método para a determinação de uréia em fertilizantes líquidos. O método foi estudado na faixa de concentração de 14 a 16% de uréia, com desvio padrão relativo menor que 0,5%. Faz-se uso de um aparelho que associa as vantagens do fluxo contínuo às da análise termométrica. Mede-se a variação da entalpia da reação de ácido nítrico com uréia.

Os fertilizantes que têm uréia em sua composição, contêm como outros constituintes, comumente, compostos iônicos de pontos de ebulição elevados. A reação de decomposição da uréia pode, em princípio, ser usada como um método para a determinação de uréia em fertilizantes. Dada a maior variação do número de partículas entre reagentes e produtos e o maior valor da constante de velocidade experimental, o meio básico foi o escolhido. Os experimentos foram realizados tomando misturas de uréia, cloreto de potássio e fosfato de sódio di-básico.

7.2 - Procedimento Experimental

Para a determinação de uréia em fertilizantes, duas séries de experimentos foram realizadas. Em todos os casos, o ebuliômetro de referência foi carregado com água e o ebuliômetro no qual se realizava o experimento, continha uma solução 1,09 m em NaOH (depois de corrigido o volume de solvente retido). O ebulioscópio era posto em funcionamento, esperava-se que o equilíbrio

fosse atingido, procedia-se a adição dos reagentes, seguindo-se a reação pelo registro da curva.

A primeira série de experimentos consistiu em adicionar uréia ao ebulliômetro que fora carregado com solução de NaOH. A concentração da uréia variou entre 0,04 e 0,19 m. Na segunda série, adicionava-se ao ebulliômetro que continha solução de NaOH um fertilizante sintético de concentração conhecida. Três tipos de amostras foram analisadas e continham: (a) uréia + cloreto de potássio, (b) uréia + fosfato de sódio di-básico e (c) uréia + cloreto de potássio + fosfato de sódio di-básico.

7.3 - Resultados e Discussão

Seguiu-se o procedimento de tomar a variação do sinal para um tempo determinado¹⁶⁹ e o tempo de 15 min a partir do momento em que se começa a perceber o início da reação, mostrou-se conveniente. Os dados de concentração da uréia (mol kg^{-1}) e variação do sinal do registrador (mV) são apresentados na tabela 9, para a primeira série de experimentos. A figura 18 mostra o gráfico de variação do sinal contra molalidade para os dados da tabela 9.

Os dados contidos na tabela 9 foram tratados pelo emprego de um programa de ajuste de curvas⁹⁸. As relações encontradas entre a variação do sinal, s , e a molalidade da uréia, m , são apresentadas a seguir:

$$s = 5,1377 m, \quad (7.1)$$

com desvio padrão relativo, δ , igual a $7,3 \times 10^{-3}$.

$$s = 5,3124 \times 10^{-4} + 5,1320 m, \quad (7.2)$$

que forneceu δ de $7,8 \times 10^{-3}$. E

$$s = 5,5659 \times 10^{-3} + 5,0010 m + 66,270 m^2, \quad (7.3)$$

com δ igual $7,9 \times 10^{-3}$.

TABELA 9 - Dados de molalidade da uréia (m) e variação do sinal (s) tomados ao tempo de 15 min de reação.

| $m/\text{mol kg}^{-1}$ | s/mV | $m/\text{mol kg}^{-1}$ | s/mV |
|------------------------|---------------|------------------------|---------------|
| 0,042 | 0,216 | 0,118 | 0,607 |
| 0,069 | 0,358 | 0,147 | 0,752 |
| 0,085 | 0,435 | 0,170 | 0,872 |
| 0,104 | 0,528 | 0,192 | 0,996 |

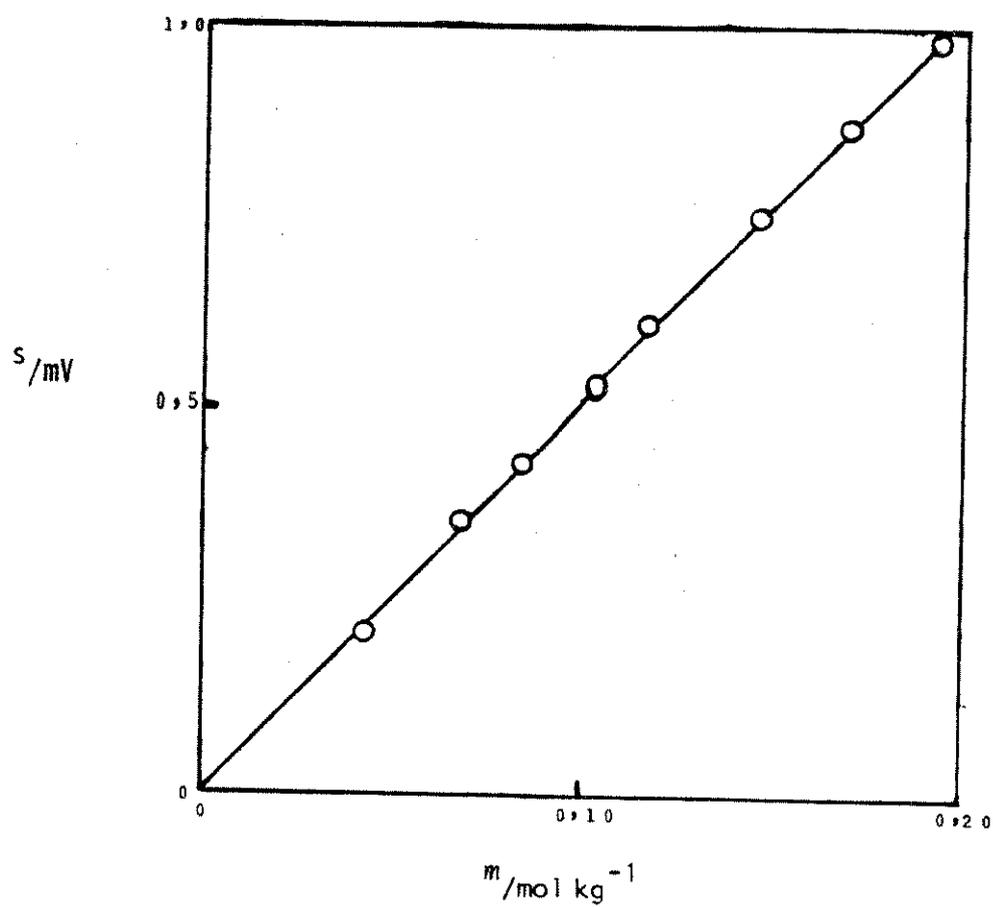


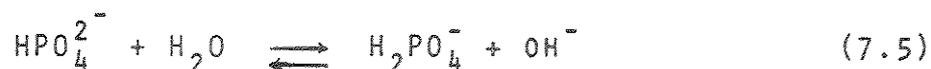
FIGURA 18 - Gráfico da variação do sinal (mV) contra a molalidade inicial da uréia (m) para a decomposição em uma solução 1,09 m em NaOH.

Embora os valores de λ não tenham se mostrado muito diferentes, a equação (7.1) foi a que melhor se ajustou aos dados experimentais e é a equação de uma reta passando pela origem, numa indicação de reação de pseudo primeira ordem¹⁶⁹. A equação (7.1) foi então escolhida para ser usada nas determinações de uréia.

Os dados de molalidade do cloreto de potássio (m_{KCl}), do fosfato de sódio di-básico ($m_{Na_2HPO_4}$), molalidade de colocada de uréia ($m_{col.}$), molalidade encontrada de uréia ($m_{enc.}$) e erro relativo percentual são apresentados na tabela 10. A figura 19 mostra uma curva típica para a decomposição da uréia numa amostra de fertilizante sintético, indicando-se também o procedimento usado nas determinações.

Os experimentos realizados em presença de KCl, em média, apresentam $m_{enc.}$ ligeiramente maiores que os obtidos na ausência deste eletrólito. Isto pode ser atribuído, em parte, a um ligeiro aumento na constante de velocidade devido à presença do eletrólito.

Para os experimentos em presença de Na_2HPO_4 , os valores ligeiramente menores de $m_{enc.}$ provavelmente podem ser atribuídos, em parte, aos equilíbrios:



No caso em que tanto KCl como Na_2HPO_4 estão presentes, não há tendência em nenhum sentido provavelmente porque os erros, em parte, se compensam.

Quando comparado com os métodos descritos na Literatura¹⁵¹⁻¹⁶⁸, o descrito no presente trabalho pode ser considerado razoavelmente preciso. Como acontece no caso da decomposição da uréia, justifica-se o emprego de um método cinético de análise porque a reação é lenta para ser estudada empregando métodos de equilíbrio¹⁷⁰, que

TABELA 10 - Dados de molalidade para: KCl (m_{KCl}), Na_2HPO_4 ($m_{\text{Na}_2\text{HPO}_4}$), uréia colocada ($m_{\text{col.}}$), uréia encontrada ($m_{\text{enc.}}$) e erro relativo porcentual.

| $\frac{m_{\text{KCl}}}{\text{mol kg}^{-1}}$ | $\frac{m_{\text{Na}_2\text{HPO}_4}}{\text{mol kg}^{-1}}$ | $\frac{m_{\text{col.}}}{\text{mol kg}^{-1}}$ | $\frac{m_{\text{enc.}}}{\text{mol kg}^{-1}}$ | $\frac{m_{\text{enc.}} - m_{\text{col.}}}{m_{\text{col.}}} \times 100$ |
|---|--|--|--|--|
| 0,017 | — | 0,173 | 0,175 | + 1,2 |
| 0,049 | — | 0,136 | 0,137 | + 0,74 |
| 0,093 | — | 0,122 | 0,121 | - 0,82 |
| 0,103 | — | 0,099 | 0,101 | + 2,0 |
| — | 0,015 | 0,171 | 0,169 | - 1,2 |
| — | 0,042 | 0,143 | 0,144 | + 0,70 |
| — | 0,071 | 0,125 | 0,123 | - 1,6 |
| — | 0,097 | 0,119 | 0,118 | - 0,84 |
| 0,026 | 0,078 | 0,098 | 0,097 | - 1,0 |
| 0,053 | 0,021 | 0,138 | 0,140 | + 1,4 |
| 0,065 | 0,041 | 0,124 | 0,121 | - 2,4 |
| 0,091 | 0,016 | 0,105 | 0,106 | + 0,95 |

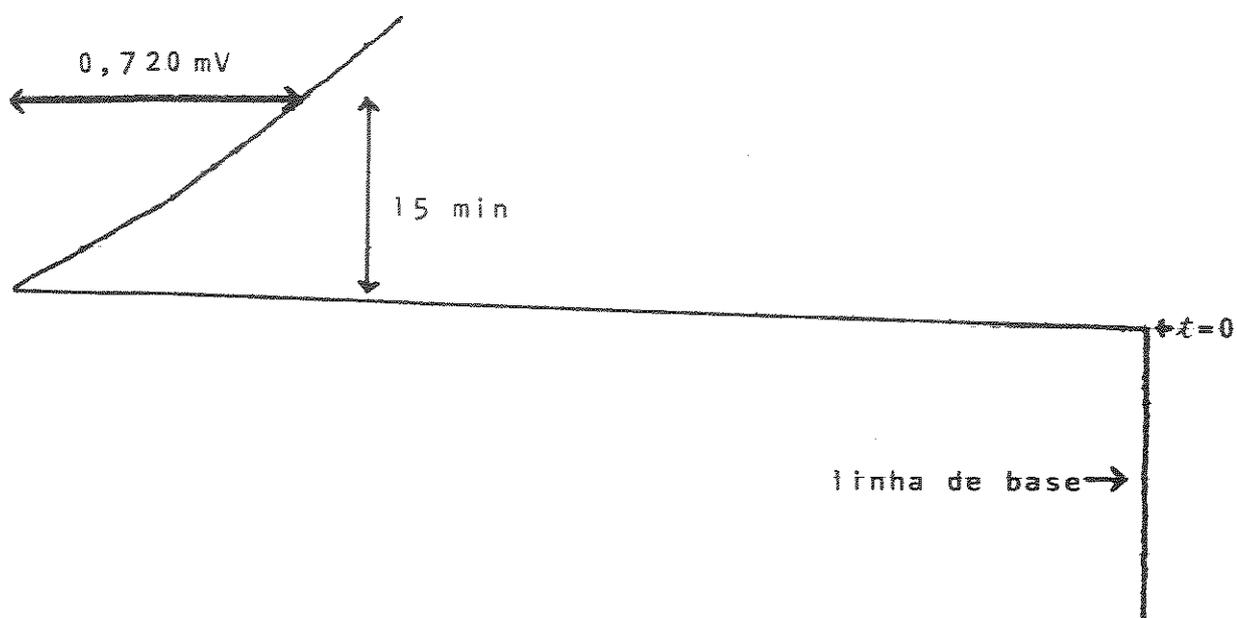


FIGURA 19 - DECOMPOSIÇÃO DA URÉIA EM UMA AMOSTRA DE FERTILIZANTE SINTÉTICO.

m_{KCl} (0,053), $m_{\text{Na}_2\text{HPO}_4}$ (0,021), $m_{\text{col.}}$ (0,138), $m_{\text{enc.}}$ (0,140),

erro relativo (+ 1,4%).

usualmente fornecem resultados mais precisos. Embora as determinações ebulliométricas não sejam rápidas, envolvem, por outro lado, instrumentação bastante simples e de custo muito reduzido.

CAPÍTULO 8

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. R.T. Leslie e E.C. Kuehner, Ebulliometry. Em: Treatise on Analytical Chemistry, Vol. 8, Parte 1, ed. por I. M. Kolthoff e P.J. Elving, Interscience, Nova Iorque, 1968.
2. W. Swietoslowski e J.R. Anderson, Determination of Boiling and Condensation Temperatures. Em: Technique of Organic Chemistry, Vol. 1, Parte 1, ed. por A. Weissberger, Interscience, Nova Iorque, 1959.
3. A.J. Davies, A.E. Phillpotts e B.W. Swanson, Proc. 4th World Petrol. Congress, Seção V/C, Colombo, Roma, 1955, p. 351.
4. R.S. Lehrle, Ebulliometry Applied to Polymer Solutions. Em: Progress in High Polymers, Vol. 1, ed. por J.C. Roble e F.W. Peaker, Academic Press Inc., Nova Iorque, 1961.
5. G.N. Lewis e M. Randall, Thermodynamics, 2ª edição revista por K.S. Pitzer e L. Brewer, McGraw-Hill, Nova Iorque, 1961, p. 321.
6. W.A. de Oliveira, Ph.D. Thesis, Clarkson College of Technology, Nova Iorque, 1975.
7. C.S. Hoyt e C.K. Fink, J. Phys. chem., 41, 453 (1937).
8. S. Kaminsky, Anal. Chim. Acta, 24, 101 (1961).
9. E. Beckmann, Z. Phys. Chem., 4, 532 (1889).
10. F.G. Cottrell, J. Am. Chem. Soc., 41, 721 (1919).
11. O.F. Steinbach e G.F. Conery, J. Chem. Ed. 21, 535 (1944).
12. C. Heitler, Analyst, 83, 223 (1958).
13. B.J. Bulkin e P. Tergis, J. Chem. Ed., 56, 280 (1979).

14. A.F. Colson, Analyst, 80, 690 (1955).
15. V.A. Zeitler e C.A. Brown, Anal. Chem., 29, 1904 (1957).
16. R.E. Kitson, A.N. Oemler e J. Mitchell, Jr. Anal. Chem. 21, 404 (1949).
17. T. Daniels e R.S. Lehrle, J. Polymer Sci., 16, 4533 (1969).
18. W.R. Blackmore, Can. J. Chem., 37, 1517 (1959).
19. W.E. Hanson e J.R. Bowman, Anal. Chem., 11, 440 (1939).
20. R.L. Arnett, M.E. Smith e B.O. Buell, J. Polymer Sci., 1, 2753 (1963).
21. K.G. Schön e G.V. Schulz, Z. Phys. Chem., 2, 197 (1954).
22. M. Ezrin e G.C. Claver, Am. Chem. Soc., Div. Polymer Chem., Preprints, 3, 308 (1962).
23. J.E. Barney e W.A. Pavelich, Anal. Chem., 34, 1625 (1962).
24. H. Sotobayashi, F. Asmussen e J.-t. Chen, Chem. Bunsenges. Phys. Chem., 81, 1064 (1977).
25. C.N. Polydoropoulos, Chem. and Ind., 1000 (1954).
26. G.D. Oliver e J.W. Grisard, Rev. Sci. Inst., 24, 204 (1953).
27. J.M. Sturtevant, Temperature Measurement. Em: Technique of Organic Chemistry, Vol. 1, Parte 1, ed. por A. Weissberger, Interscience, Nova Iorque, 1959.
28. E.W. Washburn e J.W. Read, J. Am. Chem. Soc., 41, 729 (1919).
29. W. Swietoslowski, J. Phys. Chem., 38, 1169 (1934).
30. S.R. Hoover, H. John e E.F. Mellon, Anal. Chem., 25, 1940 (1953).
31. A.W.C. Menzies, J. Am. Chem. Soc., 43, 2309 (1921).
32. A.W.C. Menzies e S.L. Wright, Jr., J. Am. Chem. Soc., 43, 2314 (1921).

33. W.E. Barr e V.J. Anhorn, Instruments, 20, 342 (1947).
34. R.E. Kitson e J. Mitchell, Jr., Anal. Chem., 21, 401 (1949).
35. R. Matteson, Anal. Chem., 22, 172 (1950).
36. H. Morawetz, J. Polymer Sci., 6, 117 (1951).
37. C.A. Glover e C.P. Hill, Anal. Chem., 25, 1379 (1953).
38. A.F. Colson, Analyst, 83, 169 (1958).
39. G.W. Perold e F.W.G. Schöning, Mikrochim. Acta, 749 (1961).
40. G. Cocco, C. Dejak e O. Devoto, Chem. Phys. Letters, 11, 198 (1971).
41. D.R. Stull, Anal. Chem., 18, 234 (1946).
42. W.P. White, J. Am. Chem. Soc., 36, 2292 (1914)
43. J.V. Kennedy, R.J. Fries, L.J. Sullivan e C.B. Willingham, Anal. Chem., 31, 1884 (1959).
44. E. Plake, Z. Phys. Chem., 172, 105 (1935).
45. B.J. Mair, J. Res. Nat. Bur. Stand., 14, 345 (1935).
46. N.H. Ray, Trans. Faraday Soc., 48, 809 (1952).
47. H. Smith, Trans. Faraday Soc., 52, 402 (1956).
48. C.A. Glover e R.R. Stanley, Anal. Chem., 33, 447 (1961).
49. C.A. Glover e J.E. Kirn, J. Polymer Sci., 3, 27 (1965).
50. P. Parrini e M.S. Vacanti, Makromol. Chem., 175, 935 (1974).
51. W.R. Blackmore, Can. J. Phys., 37, 1365 (1959).
52. W.A. de Oliveira, Química Nova, 1, 5 (1978).
53. E.F.G. Herington e R. Handley, J. Sci. Instruments, 25, 434 (1948).
54. C. Heitler, Chem. and Ind., 875 (1952).
55. R.H. Müller e H.J. Stolten, Anal. Chem., 25, 1103 (1953).

56. M. Dimbat e F.H.Stross, Anal.Chem., 29, 1517 (1957).
57. R.S. Lehrle e T. G. Majury, J. Polymer Sci., 29, 219 (1958).
58. J.G. van Pelt, Philips.Tech. Rev., 20, 357 (1958/59).
59. W.R. Blackmore, Can. J. Chem., 37, 1508 (1959).
60. W.R. Blackmore, Can. J. Phys., 38, 565 (1960).
61. W.R. Blackmore, Rev. Sci. Instruments, 31, 317 (1960).
62. J.G. van Pelt, Rec. Trav. Chim., 80, 1023 (1961).
63. C. Heitler, J. Chem. Soc., 4885 (1963).
64. C. Heitler, Talanta, 11, 1081 (1964).
65. W.A. de Oliveira e L. Meites, Anal.Chim. Acta, 93, 3 (1977).
66. W.A. de Oliveira, J. Coord. Chem., 9, 7 (1979).
67. W.A. de Oliveira, Rev. Sci. Instrumen., 48, 1278 (1977).
68. W.A. de Oliveira, J.M.B.Lima e F.G.de Azevedo, An. Acad. bras. Ciên., 50, 299 (1978).
69. B. Saxton e R.P. Smith, J. Am. Chem. Soc., 54, 2626 (1932).
70. W.P. Ratchford e M.L. Fein, Anal.Chem., 22, 838 (1950).
71. G. Allen e E.F. Caldin, Trans. Faraday Soc., 49, 895 (1953).
72. A. Wilson, L.Bini e R. Hofstader, Anal. Chem., 33, 135 (1961).
73. F. Trowell, H.G.Taylor e W.J.Brown, Analyst, 87, 677 (1962).
74. E. Tsuchida, T. Kawata e I. Shinohara, Makromol. Chem., 134, 139 (1970).
75. N.H. Ray, Chem. and Ind., 837 (1951).
76. C.A.Glover, Am. Chem. Soc., Div. Polymer Chem., 12, 763 (1971).

77. R.P. Smith, J. Am. Chem. Soc., 61, 497 (1939).
78. G.C. Johnson e R.P. Smith, J. Am. Chem. Soc., 63, 1351 (1941).
79. F.N. Hill e A. Brown, Anal. Chem., 22, 562 (1950)
80. T. Daniels, Eur. Polymer J., 4, 395 (1968).
81. W. Swietoslowski, Ebulliometric Measurements. Em: W.A. de Oliveira, referência 6, p.14.
82. J.M.B.Lima, Tese de Mestrado, Instituto de Química, Campinas, 1979.
83. C. Heitler, Talanta, 11, 1471 (1964).
84. G.R. Williamson, J. Polymer Sci., 5, 394 (1967).
85. T. Daniels e R.S. Lehrle, Eur. Polymer J., 6, 1559 (1970).
86. J. Foster e R.S. Lehrle, Eur. Polymer J., 1, 117, (1965).
87. M.L. Willard e D.E. Crabtree, Anal. Chem., 8, 79 (1936).
88. S.R. Evelyn, D.R. Cooper e P.C. van Berge, J. Polymer Sci., 33, 53 (1958).
89. E.L. Zich, Soc. Chem. Ind. (Londres), Monografia nº 17, 122 (1963).
90. W. Swietoslowski, Ebulliometric Measurements. Em: R.S. Lehrle, referência 4, p.79.
91. W. Swietoslowski, Comp. Rend., 192, 1457 (1931).
92. A.D. Adler, J.A. O'Malley e A.J. Herr, Jr. J. Phys. Chem., 71, 2896 (1967).
93. R.P. Smith, J. Am. Chem. Soc., 61, 500 (1939).
94. R.P. Smith e D.S. Hirtle, J. Am. Chem. Soc., 61, 1123 (1939).
95. S. Garbutt e D.L. Gerrard, J.C.S. Perkin II, 2, 782 (1972).

96. P.E.M. Allen e R.M. Lough, J.C.S. Faraday I, 72, 1124 (1976).
97. P.W. Carr, CRC Crit. Rev. Anal. Chem., 2, 491 (1972).
98. L. Meites, The General Multiparametric Curve-Fitting Program CFT-4, Computing Laboratory Department of Chemistry, Clarkson College of Technology, Potsdam, Nova Iorque, 1976.
99. T. Hakuta, T. Goto e S. Ishizaka, Nippon Kaisui Gakkai-Shi, 28, 151 (1974).
100. E. Plake, Z. Phys. Chem., 172, 113 (1935).
101. E.P. Perman, Trans. Faraday Soc., 24, 330 (1928).
102. R. Kümmel, Z. Chem., 16, 275 (1976).
103. G.Scatchard, W.J. Hamer e S.E. Wood, J. Am. Chem. Soc., 60, 3061 (1938).
104. V.E. Bower e R.A. Robinson, J. Phys. Chem., 67, 1524 (1963).
105. H.D. Ellerton e P.J. Dunlop, J. Phys. Chem., 70, 1831 (1966).
106. O.D. Bonner, S.J. Kim e A.L. Torres, J. Phys. Chem., 73, 1968 (1969).
107. H. Uedaira e H. Uedaira, J. Phys. Chem., 74, 1931 (1970).
108. S.-J. Kim, O.D. Bonner e D.-S. Shin, J. Chem. Thermodynamics, 3, 411 (1971).
109. H.M. Chadwell e F.W. Politi, J. Am. Chem. Soc., 60, 1291 (1938).
110. R.H. Stokes, Aust. J. Chem., 20, 2087 (1967).
111. D.W. James e R.L. Frost, J. Phys. Chem., 78, 1754 (1974).
112. F.A. Long e W.F. McDevit, Chem. Rev., 51, 119 (1952).
113. R.A. Robinson e H.S. Harned, Chem. Rev., 28, 419 (1941).

114. H.S. Harned e B.B.Owen, The Physical Chemistry of Electrolytic Solutions, Reinhold Publishing Corporation, Nova Iorque, p. 508, 523
115. G.N.Lewis e M.Randall, referência 5, p.66
116. A.W.Adamson, A textbook of Physical Chemistry, Academic Press, Inc., Nova Iorque, 1973, p. 293.
117. R.H.Stokes, J. Phys. Chem., 69, 4012 (1965)
118. G.C.Kresheck e H.A.Scheraga, J.Phys. Chem., 69, 1704 (1965).
119. E.G.Finer, F.Franks e M.J.Tait, J.Am.Chem.Soc., 94, 4424 (1972).
120. D.W.James, R.F.Armishaw e R.L.Frost, J.Phys.Chem., 80, 1346 (1976).
121. J.C.MacDonald, J.Serphillips e J.J.Guerrera, J.Phys. Chem., 77, 370 (1973).
122. G.Barone, E.Rizzo e V.Volpe, J.Chem.Eng.Data, 21, 59, (1976).
123. G.C.Kresheck, J.Phys.Chem., 73, 2441 (1969).
124. H.S.Frank e F.Franks, J.Chem.Phys. 48, 4746 (1968)
125. O.D.Bonner, C.F.Jordan, R.K.Arisman e J.M.Bednarek, J.Chem.Thermodynamics, 8, 1173 (1976).
126. G.J.Burrows e C.E.Fawsitt, J.Chem.Soc., 105, 609 (1914).
127. E.A.Werner, J.Chem.Soc., 113, 84 (1918).
128. T.W.Price, J.Chem.Soc., 115, 1354 (1919).
129. E.A.Werner, J.Chem.Soc., 117, 1078 (1920).
130. R.C.Warner, J.Biol.Chem., 142, 705 (1942).
131. J.P.Hoare e K.J.Laidler, J.Am.Chem.Soc., 72, 2487 (1950).
132. K.J.Laidler e J.P.Hoare, J.Am.Chem.Soc., 72, 2489 (1950).

133. G.B.Kistiakowsky, P.C.Mangelsdorf, Jr., A.J.Rosenberg e W.H.R.Shaw, J.Am.Chem.Soc., 74, 5015 (1952).
134. G.B.Kistiakowsky e A.J.Rosenberg, J.Am.Chem.Soc., 74, 5020 (1952).
135. J.A.Schmitt e F.Daniels, J.Am.Chem.Soc., 75, 3564 (1953).
136. T.Mukaiyama e T.Matsunaga, J.Am.Chem.Soc., 75, 6209 (1953).
137. W.H.R.Shaw e J.J.Bordeaux, J.Am.Chem.Soc., 77, 4729 (1955).
138. W.H.R.Shaw e D.G.Walker, J.Am.Chem.Soc., 80, 5337 (1958).
139. V.C.Armstrong, D.W.Farlow e R.B.Moodie, J.Chem.Soc. (B), 1099 (1968).
140. K.R.Lynn, J.Phys.Chem., 69, 687 (1965).
141. J.Walker e F.J.Hambly, J.Chem.Soc., 67, 746 (1895).
142. G.N.Lewis e G.H.Burrows, J.Am.Chem.Soc., 34, 1515 (1912).
143. J.C.Warner e F.B.Stitt, J.Am.Chem.Soc., 55, 4807 (1933).
144. W.J.Svirbely e J.C.Warner, J.Am.Chem.Soc., 57, 1883 (1935).
145. A.A.Frost e R.G.Pearson, Kinetics and Mechanism, Wiley and Sons, Inc., Nova Iorque, 1961, p. 307-316.
146. J.Miller, Comunicação Particular.
147. A.A.Frost e R.G.Pearson, referência 145, p. 152.
148. E.S.Amis, Kinetics of Chemical Change in Solution, The Macmillan Co., Nova Iorque, 1949, p.256-265.
149. A.A.Frost e R.G.Pearson, referência 145, p. 14
150. R.B.Penland, S.Mizushima, C.Curran e J.V.Quagliano, J.Am.Chem.Soc., 79, 1575 (1957).
151. F.W.Allen e J.M.Luck, J.Biol.Chem., 82, 693 (1929).

152. K.C.Grover e R.C.Mehrotra, Z.Anal.Chem., 160, 267 (1958).
153. T.E.Weichselbaum, J.C.Hagerty e H.B.Mark Jr., Anal.Chem. 41, 848 (1969).
154. R.T.Emmet, Anal. Chem., 41, 1648 (1969).
155. S.A.Katz e G.A.Rechnitz, Z.Anal.Chem., 196, 248 (1963).
156. R.L.LeMar e D.Bootzin, Anal. Chem., 29, 1233 (1957).
157. L.A.Douglas e J.M.Bremner, Anal.Lett., 3, 79 (1970).
158. M.Ganesan e V.Ranganathan, Curr.Sci., 46, 382 (1977).
159. G.W.Watt e J.D.Chrisp, Anal. Chem., 26, 452 (1954).
160. R.C.Hoseney e K.F.Finney, Anal. Chem., 36, 2145 (1964).
161. W.T.Chin e W.Kroontje, Anal.Chem., 33, 1757 (1961).
162. J.E. Milks e R.H.Janes, Anal.Chem., 28, 846 (1956).
163. G.G.Guilbault e J.G.Montalvo, Jr., Anal. Lett., 2, 283 (1969).
164. G.G.Guilbault e G.Nagy, Anal.Chem., 45, 417 (1967)
165. T.Anfält, A.Graneli e D.Jagner, Anal.Lett., 6, 969 (1973).
166. E.J.Greenhow, Analyst, 102, 584 (1977).
167. A.Barbera e D.Canepa, J.Ass.Off.Anal.Chem., 60, 708 (1977)
168. A.Barbera, E.Bottacin e L.Bovolenta, J.Ass.Off.Anal. Chem., 62, 148 (1979).
169. W.A.de Oliveira e A.A.Rodella, Talanta, 26, 965 (1979).
170. H.A.Laitinen e W.E.Harris, Chemical Analysis, McGraw-Hill, Nova Iorque, 1975, p. 382-383.