

## A DETERMINAÇÃO DA ÁGUA LIVRE EM SUBSTÂNCIAS PURAS<sup>1</sup>

R.A. Catani<sup>2</sup>  
J.C. Alcarde<sup>2</sup>  
P.R. Furlani<sup>3</sup>

### RESUMO

O presente trabalho relata os dados obtidos sobre a determinação da água livre em diversas substâncias puras pelo método baseado no uso da estufa comum a 100-105°C (método clássico) e pelo método que usa 20 polegadas (ou 50 mm de mercúrio) de vácuo a 50°C.

As substâncias empregadas foram cloreto de sódio, sulfato de cálcio dihidratado, ortofosfato monocálcico monohidratado, ortofosfato bicálcico dihidratado, ortofosfato monácido de amônio e uréia cristalizada.

Os resultados obtidos permitem concluir que o método que usa estufa a vácuo a 50°C apresenta uma tendência de retirar apenas a água livre das substâncias estudadas. Por outro lado, o método clássico que emprega estufa comum a 100-105°C, além da água livre, retira também uma fração variável da água de hidratação ou de cristalização das substâncias que a contém.

### INTRODUÇÃO

A molécula da água apresenta uma estrutura angular. Como consequência, resulta uma polaridade da molécula, traduzida pelo valor do momento dipolar, que alcança 1,85 debyes (MOORE, 1962; CASTELLAN, 1964).

A polaridade faz com que as moléculas de água exerçam e sofram atrações quando em contato com outras substâncias, incluindo-se os materiais sólidos.

---

<sup>1</sup> Entregue para publicação em 3 de outubro de 1967.

<sup>2</sup> Cadeira de Química Analítica e Físico-Química da ESALQ.

<sup>3</sup> Bolsista da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo.

A energia de ligação da água com os materiais sólidos é variável e depende da natureza (composição, estrutura, etc) do material e de outros fatores.

A água nos materiais sólidos pode ser especificada ou classificada, de acordo com a energia de ligação e em função de outras características.

KOLTHOFF & SANDELL (1952) apresentam os seguintes tipos de água: higroscópica, de embebição, ocluída, de cristalização e de constituição. Reunem os três primeiros tipos na categoria de "água não essencial" e os dois últimos na categoria de "água essencial".

Barrer (1957), citado por MITCHELL (1961), classifica a água nos cristais em dois tipos genéricos, "água ligada estequiometricamente" e "água não ligada estequiometricamente". A água ligada estequiometricamente compreende a água na forma de hidroxilas dos hidratos e dos ácidos oxiaácidos e a água molecular dos sais hidratados como o  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , etc. A água ligada não estequiometricamente corresponde também a água molecular mas, conforme a sua denominação esclarece, não há uma relação definida entre o peso de água e o peso da substância que a contém.

Deve ser salientado que é frequente o emprêgo de mais de uma denominação para um mesmo tipo de água. É o que ocorre com os termos água de hidratação e água de cristalização para as substâncias cristalinas.

Outra denominação muito usada atualmente é água livre. Segundo MITCHELL (1961), a água livre "não está ligada por forças químicas ou por forças físicas relativamente fortes a outras espécies moleculares. Assim, moléculas livres de água são aquelas que estão simplesmente adsorvidas sobre ou próximas da superfície de um sólido ou que não estão fortemente associadas com outras moléculas em solução".

Pode-se dizer então que, sob o ponto de vista conceitual, a água livre corresponde, na maioria dos casos, à água higroscópica. Entretanto, sob o ponto de vista analítico, poderá haver diferenças pronunciadas entre a água higroscópica e a água livre, de acordo com a técnica empregada na sua determinação.

A determinação da água total ou dos diversos tipos em materiais sólidos pode ser feita por um número relativamente

grande de métodos (MITCHELL, 1961).

Os materiais sólidos que tem merecido a atenção de muitos pesquisadores, no que concerne à determinação de água livre, são os fertilizantes (CARO & MARSHALL, 1961; CARO & HEINLY, 1964; ASSOCIATION OF AGRICULTURAL CHEMISTS, 1965). Assim, os métodos de determinação de água livre em fertilizantes que empregam temperatura relativamente baixa, associada à baixa pressão (vácuo) tem fornecido resultados mais condizentes com a realidade. Dada a importância que apresenta a água livre ou higroscópica em fertilizantes (CATANI et al, 1965), julgou-se que um trabalho preliminar deveria ser feito com substâncias puras. Assim, o presente trabalho tem por objetivo a determinação de água livre em diversas substâncias puras através do método baseado no uso da estufa comum, na faixa térmica 100-105°C, que será denominado de clássico, e do método baseado no uso de vácuo associado à baixa temperatura.

#### MATERIAL E MÉTODOS

O material constituiu-se das seguintes substâncias puras: cloreto de sódio, NaCl; sulfato de cálcio dihidratado,  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ; ortofosfato monocálcico monohidratado,  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ; ortofosfato bicálcico dihidratado,  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ; ortofosfato monoácido de amônio,  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  e uréia cristalizada,  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ .

a) Preparo das amostras - As amostras das substâncias estudadas foram moídas e passadas em peneira 20. Algumas delas já apresentavam elevado grau de finura, dispensando assim essa operação.

b) Método clássico - Pesou-se uma quantidade exata da amostra preparada (aproximadamente 2 gramas) em vidro de relógio tarado, colocou-se na estufa comum sob temperatura de 100-105°C por 2 horas  $\pm$  10 minutos. Decorrido esse tempo, transferiu-se para dessecador, esperou-se esfriar e pesou-se.

c) Método da estufa a vácuo - Pesou-se uma quantidade exata da amostra preparada (aproximadamente 2 gramas) em vidro de relógio tarado, colocou-se na estufa a vácuo sob temperatura de  $50 \pm 1,5$  C e vácuo constante de 20 polegadas ou de 500mm de mercúrio, por 2 horas  $\pm$  10 minutos. Decorrido esse tempo, transferiu-se para dessecador, deixou-se esfriar e pesou-se.

Tôdas as determinações, quer pelo método clássico, quer pelo método da estufa a vácuo, foram feitas com 5 repetições.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os dados obtidos acham-se reunidos no Quadro 1, onde estão representadas as médias das 5 repetições e o desvio padrão da média.

## Quadro nº 1

Perda porcentual de peso apresentada por diversas substâncias puras, quando submetidas à secagem em estufa comum a 100-105°C (método clássico) e em estufa a vácuo.

Substâncias	Perda porcentual de peso	
	Método clássico	Método da estufa a vácuo
	Média de 5 det.	Média de 5 det.
$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	19,274 ± 2,320	0,007 ± 0,004
$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	9,526 ± 0,120	2,048 ± 0,060
$\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	3,877 ± 0,117	1,852 ± 0,080
NaCl	0,784 ± 0,027	0,870 ± 0,032
$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	2,224 ± 0,086	0,067 ± 0,000
$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$	0,192 ± 0,012	0,067 ± 0,000
$\text{Co}(\text{NH}_2)_2 + 5,66\% \text{ H}_2\text{O adicional}$	5,688 ± 0,033	5,424 ± 0,025

Os resultados obtidos mostram uma diferença significativa entre os dois métodos estudados. Com exceção do cloreto de sódio e da uréia, as demais substâncias sofreram uma perda de peso mais elevada, quando submetidas a secagem a 100-105°C na estufa comum (método clássico), do que quando secas a 50°C em vácuo de 20 polegadas (método da estufa a vácuo).

O sulfato de cálcio,  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  e o ortofosfato monocalcico,  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , perderam água de cristalização quando submetidos ao método clássico, porquanto a temperatura de desidratação dos mesmos é muito próxima da usada nesse método. O  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  perde 1,5 moléculas de água a 128°C e o

$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  perde 1 molécula de água a  $109^\circ\text{C}$  (HODGMAN, WEAST & SELBY, 1959). Deve-se considerar ainda que o conteúdo de água de cristalização calculada desses sais é, respectivamente, 20,39% e 7,15%.

No caso do  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  nenhuma afirmação mais ou menos segura pode ser feita a respeito do resultado obtido no método clássico. Isto porque alguns autores afirmam que a desidratação total desse sal só se processa a temperatura elevada (SAUCHELLI, 1960), enquanto outros mencionam a sua decomposição mesmo em baixa temperatura (HODGMAN, WEAST & SELBY, 1959; LEROY & DE MEYER, 1962). O resultado obtido pode ser justificado por qualquer desses fatos, isto é, ou o sal sofreu uma leve desidratação, pois, contém 20,95% de água de cristalização calculada, ou houve início de decomposição.

Os resultados obtidos para o cloreto de sódio, nos dois métodos, foram normais, o que já era esperado, em virtude do referido sal não possuir água de cristalização e ser estável a temperatura relativamente elevada.

O  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  foi usado devido a sua conhecida propriedade de perder nitrogênio quando submetido ao aquecimento. CARO & MARSHALL (1961) encontraram uma perda de 3,27% de N quando esse sal foi aquecido a  $90^\circ\text{C}$  sob 25 polegadas de vácuo por 2 horas. Como a perda de peso no método clássico foi superior a determinada pelo método da estufa a vácuo e levando-se em conta a inexistência de água de cristalização, julgou-se que houvesse ocorrido decomposição do sal. Isso foi confirmado determinando-se o nitrogênio nas amostras após terem sido submetidas ao método clássico. Essa determinação também foi feita nas amostras após terem sido submetidas ao método da estufa a vácuo e no sal original. Os cálculos foram feitos em função do peso inicial da amostra e os resultados mostraram que o sal original com 20,94% de N, apresentou 20,89% de N, após o tratamento na estufa a vácuo, e 19,04% de N, após o tratamento na estufa comum a  $100-105^\circ\text{C}$ . Esses dados revelam que o  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  sofre uma perda de 1,90% de nitrogênio, quando submetido ao método clássico, enquanto que no método da estufa a vácuo não ocorre qualquer decomposição.

O comportamento da uréia foi semelhante nos dois métodos. Segundo CARO (1964) é bem conhecida a sensibilidade dessa substância em relação à temperatura, quando em presença de água. Em virtude desse fato, foi preparada uma amostra com 5,66% de água, mas mesmo assim, os resultados não apresentaram diferença entre os dois métodos.

Os resultados obtidos esclarecem que, de um modo geral, o método da estufa a vácuo mostrou-se mais eficiente do que o método clássico na determinação da água livre. Enquanto que o método da estufa a vácuo apresenta uma tendência de remover apenas a água livre, o método clássico retira, além da água livre, uma fração variável da água de cristalização.

Julga-se, portanto, que o método da estufa a vácuo de determinação da água livre apresenta características que recomendam estudá-lo a fim de ser aplicado em fertilizantes.

#### CONCLUSÕES

Os dados obtidos permitem concluir que:

a) O método que usa estufa a vácuo (de 20 polegadas ou 50 mm de mercúrio de vácuo) e temperatura de 50°C, remove apenas a água livre de diversas substâncias puras, apesar de conterem água de hidratação ou de cristalização.

b) O método que usa estufa comum a temperatura de 100-105°C, além da água livre, remove também uma fração variável da água de hidratação de diversas substâncias puras, podendo ainda promover um início de decomposição em certas substâncias, como no caso do ortofosfato monoácido de amônio.

#### SUMMARY

This paper reports the study of the free water determination in  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ ,  $\text{NaCl}$  and in urea by the classical method of oven-drying at 100-105°C and by the vacuumdessiccation method at 50°C in oven under vacuum of 20 inches.

The vacuum-dessiccation method gave best results than the oven-drying (100-105°C) method when the hydrated salts were analysed.

#### LITERATURA CITADA

ASSOCIATION OF OFFICIAL AGRICULTURAL CHEMISTS, 1965 - Official Methods of Analysis, 10<sup>th</sup> edition, pp. 1-32. Published by A.O.A.C., Washington, D.C.

CARO, J.H. & J.H.L. MARSHALL, 1961 - Suitability of the vacuum oven in the determination of moisture in fertilizer materials. J.Ass.Off.Agric.Chem., 44: 224-229.

- CARO, J.H., 1964 - Collaborative studies of official methods for determining water in fertilizers. J.Ass.Off. Agric.Chem., 47: 443-449.
- CARO, J.H. & N.A. HEINLY, 1964 - The vacuum oven method for free water in fertilizers. I. Ruggedness tests. II. Collaborative studies. J.Ass.Off.Agric.Chem., 47: 1040-1047.
- CASTELLAN, G.W., 1964 - Physical Chemistry. Addison-Wesley Publishing Co. Inc. Reading, Massachusetts. 717 pp.
- CATANI, R.A., V.C. BITTENCOURT & N.A. GLÓRIA, 1965 - A higroscopicidade de diversos fertilizantes em ambiente com umidade relativa constante. Rev. Agricultura (Piracicaba). 40:185-191.
- HODGMAN, C.D., R.C. WEAST & S.M. SELBY, 1959 - Handbook of chemistry and physics, 40<sup>th</sup> ed., Cleveland, Ohio, Chemical Rubber Company, 3456 pp.
- KOLTHOFF, I.M. & E.B. SANDELL, 1952 - Textbook of quantitative inorganic analysis, 3<sup>th</sup> ed., The Macmillan Co., New York, 759 pp.
- MITCHELL JR., J., 1961 - "Water". Em: Treatise on analytical chemistry. Part II, vol. 1. Editado por I.M. Kolthoff & P.J. Elving. Interscience Publishers, New York, pp. 69-206.
- MOORE, W.J., 1962 - Physical Chemistry. 3<sup>rd</sup> edition. Prentice-Hall, Inc. Englewood Cliffs. N.J. 844 pp.
- SAUCHELLI, V., 1960 - Normal Superphosphate: Chemistry and Technology. Em: Chemistry and Technology of Fertilizers. pp. 129-166. Editado pelo autor. Reinhold Publishing Corporation, New York.

