

DILATAÇÃO VOLUMÉTRICA DE SOLUÇÕES AQUOSAS DE FENILHIDRAZINA

VOLUMETRIC EXPANSION OF AQUEOUS SOLUTIONS OF PHENYLHYDRAZINE

César Augusto Canciam

Universidade Tecnológica Federal do Paraná - Campus Ponta Grossa, Avenida Monteiro Lobato, km 04, Ponta Grossa, Paraná, CEP: 84016-210. E-mail: canciam@utfpr.edu.br

RESUMO

A dilatação volumétrica é variável e tende a manter uma relação direta com a composição química. Em geral, materiais em que as ligações químicas são fortes, apresentam baixos coeficientes de dilatação volumétrica. O objetivo deste trabalho foi estimar o coeficiente de dilatação volumétrica de soluções aquosas de fenilhidrazina com frações molares diferentes, a partir de dados experimentais da massa específica em função da temperatura. Esses dados estão disponíveis na literatura. Em um intervalo de 293 a 353 K, os valores do coeficiente de dilatação volumétrica variaram de $3,55 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ (solução com fração molar 0,10) a $7,66 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ (solução com fração molar 0,50). Constatou-se que o coeficiente de dilatação volumétrica aumenta entre as soluções com frações molares de 0,10 a 0,50. Para soluções com frações maiores que 0,50 até 0,90, o coeficiente de dilatação volumétrica diminui. Provavelmente, esse comportamento esteja associado ao tipo de ligação intermolecular formado entre a água e a fenilhidrazina.

Palavras-chave: Dilatação. Efeito. Concentração. Fenilhidrazina. Solução aquosa.

ABSTRACT

The volumetric expansion is variable and tends to maintain a direct relationship with the chemical composition. In general, materials in which chemical bonds are strong have low coefficients of volumetric expansion. The aim of this work was to estimate the coefficient of volumetric expansion of aqueous solutions of phenylhydrazine with different molar fractions from experimental data of specific weight as a function of temperature. These data are available in the literature. In a range 293-353 K, the values of coefficient of volumetric expansion ranged from $3.55 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ (solution with molar fraction 0.10) to $7.66 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ (solution with molar fraction 0.50). It was found that the coefficient of volumetric expansion increases with increasing molar fractions from 0.10 to 0.50. For solutions with molar fractions between 0.50 and 0.90, the coefficient of volumetric expansion decreased. Probably, this behavior is associated with the type of intermolecular bond formed between water and phenylhydrazine.

Keywords: Dilatation. Effect. Concentration. Phenylhydrazine. Aqueous solution.

1. INTRODUÇÃO

Compostos à base de hidrazina apresentam elevada toxicidade. A fenilhidrazina é considerada um dos mais potentes agentes cancerígenos pertencente a essa família (Ejhieh; Chermahini, 2014).

Mesmo sendo muito tóxica, a fenilhidrazina vem sendo usada na corrosão de peças de alumínio em meio ácido (Haleem *et al.*, 2013), em sínteses orgânicas e na identificação de aldeídos e cetonas (Yu *et al.*, 2010).

A fenilhidrazina é usada como produto intermediário nas indústrias químicas (como por exemplo, agentes químicos de sopro e produtos químicos fotográficos), agroquímicas (pesticidas, por exemplo) e farmacêuticas (Gholomian *et al.*, 2012; Sato *et al.*, 2013).

Jerônimo e coautores (2012) comentam que o coeficiente de dilatação volumétrica (γ) pode ser também chamado de coeficiente de expansão térmica, coeficiente de expansão volumétrica ou

expansividade volumétrica. Todos esses termos indicam a variação do volume devido à variação de temperatura, enquanto a pressão permanece constante.

De acordo com Canciam (2014), o conhecimento do coeficiente de dilatação volumétrica permite avaliar os impactos no sistema de medição volumétrico em razão da variação da temperatura, projetar equipamentos e acessórios considerando essa dilatação, auxiliar na estimativa da entalpia de vaporização e da tensão volumétrica e estudar a convecção livre na transferência de calor em tubulações.

Para a determinação do coeficiente de dilatação volumétrica (γ), Jerônimo (2012) considera a análise de regressão linear dos dados do logaritmo neperiano da razão entre a massa específica na temperatura inicial (ρ_0) e a massa específica na temperatura final (ρ) em função da diferença das temperaturas final (T) e inicial (T_0), conforme a equação (1).

$$\ln\left(\frac{\rho_0}{\rho}\right) = \gamma \cdot (T - T_0) \quad (1)$$

Nesse caso, o gráfico de $\ln\left(\frac{\rho_0}{\rho}\right)$ versus $(T - T_0)$ fornece uma reta, em que o coeficiente angular corresponde ao coeficiente de dilatação volumétrica (γ).

Esse trabalho teve como objetivo estimar o coeficiente de dilatação volumétrica de soluções aquosas de fenilhidrazina. Para tanto, utilizou-se a metodologia proposta por Jerônimo (2012) com dados experimentais encontrados na literatura.

2. MATERIAL E MÉTODOS

A Tabela 1 relaciona a massa específica das soluções aquosas de fenilhidrazina com frações molares de 0,10, 0,20, 0,30, 0,40, 0,50, 0,60, 0,70, 0,80 e 0,90 em função da temperatura. Esses dados experimentais foram obtidos do trabalho de Safarov e coautores (1995).

Tabela 1: Massa específica (em $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$) das soluções aquosas de fenilhidrazina em função da temperatura

Temperatura (K)	0,10	0,20	0,30	0,40	0,50	0,60	0,70	0,80	0,90
293	999,6	1009,3	1025,2	1046,2	1056,5	1057,3	1060,7	1069,4	1080
303	997,3	1005,6	1018,3	1038,5	1052,3	1054,6	1054,9	1062,3	1074
313	994,7	1001,2	1013,9	1031,8	1043,7	1045,9	1048,2	1056,2	1068
323	992,1	998,3	1010,5	1024,3	1035,2	1038,1	1040,5	1049,7	1061
333	988,7	993,4	1006,7	1016,7	1026,4	1029,2	1034,6	1044,3	1054
343	984,3	988,9	1001,4	1012,3	1019,3	1024,5	1027,9	1037,1	1048
353	977,5	984,2	998,2	1005,3	1010,3	1015,4	1020,3	1030,7	1041

As equações (2), (3), (4), (5), (6), (7), (8) e (9) fazem parte da análise de regressão linear dos dados de $\ln\left(\frac{\rho_0}{\rho}\right)$ em função de $(T - T_0)$. Essas equações são adaptações do trabalho de Triola (2008).

$$\gamma = \frac{(n \cdot a - b)}{(n \cdot c - d)} \quad (2)$$

$$a = \left\{ \sum_{i=1}^n \left[(T - T_0) \cdot \ln \left(\frac{\rho_0}{\rho} \right) \right] \right\} \quad (3)$$

$$b = \left[\sum_{i=1}^n (T - T_0) \right] \cdot \left[\sum_{i=1}^n \ln \left(\frac{\rho_0}{\rho} \right) \right] \quad (4)$$

$$c = \left[\sum_{i=1}^n (T - T_0)^2 \right] \quad (5)$$

$$d = \left[\sum_{i=1}^n (T - T_0) \right]^2 \quad (6)$$

$$e = \sum_{i=1}^n \left[\ln \left(\frac{\rho_0}{\rho} \right) \right]^2 \quad (7)$$

$$f = \left[\sum_{i=1}^n \ln \left(\frac{\rho_0}{\rho} \right) \right]^2 \quad (8)$$

$$r^2 = \frac{(n \cdot a - b)}{\left[\sqrt{(n \cdot c - d)} \right] \cdot \left[\sqrt{(n \cdot e - f)} \right]} \quad (9)$$

Para a determinação do coeficiente de dilatação volumétrica (γ) de cada uma das soluções aquosas de fenilhidrazina foram utilizadas as equações (2), (3), (4), (5) e (6) e os dados experimentais indicados na Tabela 1.

Para a determinação do coeficiente de correlação (r^2) de cada uma das soluções aquosas de fenilhidrazina foram utilizadas as equações (3), (4), (7), (8) e (9) e os dados experimentais indicados na Tabela 1.

Nas equações (2), (3), (4), (5), (6), (7), (8) e (9), n corresponde ao número de dados amostrais emparelhados, que de acordo com a Tabela 1, esse parâmetro equivale a 7.

Nos cálculos, para cada solução aquosa de fenilhidrazina, o valor considerado para a temperatura inicial (T_0) é de 293 K e ao valor da massa específica inicial (ρ_0), à massa específica correspondente a essa temperatura.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 2 indica os resultados obtidos para o coeficiente de dilatação volumétrica (γ) e o coeficiente de correlação (r^2) de cada uma das soluções aquosas de fenilhidrazina estudadas.

Pode-se observar na Tabela 2 que o coeficiente de correlação (r^2) variou 0,9786 a 0,9996.

De acordo com Triola (2008), esse coeficiente mede o grau de relacionamento linear entre os valores emparelhados das variáveis dependente e independente. Dessa forma, quanto mais próximo

for esse coeficiente da unidade, melhor é a qualidade do ajuste da função em relação aos pontos do diagrama de dispersão.

Tabela 2: Valores obtidos para o coeficiente de dilatação volumétrica (γ) e o coeficiente de correlação (r^2)

Fração molar	γ (K ⁻¹)	r^2
0,10	3,55x10 ⁻⁴	0,9786
0,20	4,17x10 ⁻⁴	0,9980
0,30	4,31x10 ⁻⁴	0,9953
0,40	6,62x10 ⁻⁴	0,9984
0,50	7,66x10 ⁻⁴	0,9972
0,60	6,98x10 ⁻⁴	0,9948
0,70	6,48x10 ⁻⁴	0,9993
0,80	6,07x10 ⁻⁴	0,9996
0,90	6,16x10 ⁻⁴	0,9996

Lira (2004) acrescenta que para valores do coeficiente de correlação maiores ou iguais a 0,90 e menores que 1, a correlação linear é classificada como muito forte.

Assim, com base na Tabela 2, pode-se verificar que para todas as soluções aquosas de fenilhidrazina estudadas, a correlação linear é classificada como muito forte.

A Figura 1 ilustra o gráfico de dispersão dos valores do coeficiente de dilatação volumétrica (γ) em função da fração molar das soluções aquosas de fenilhidrazina.

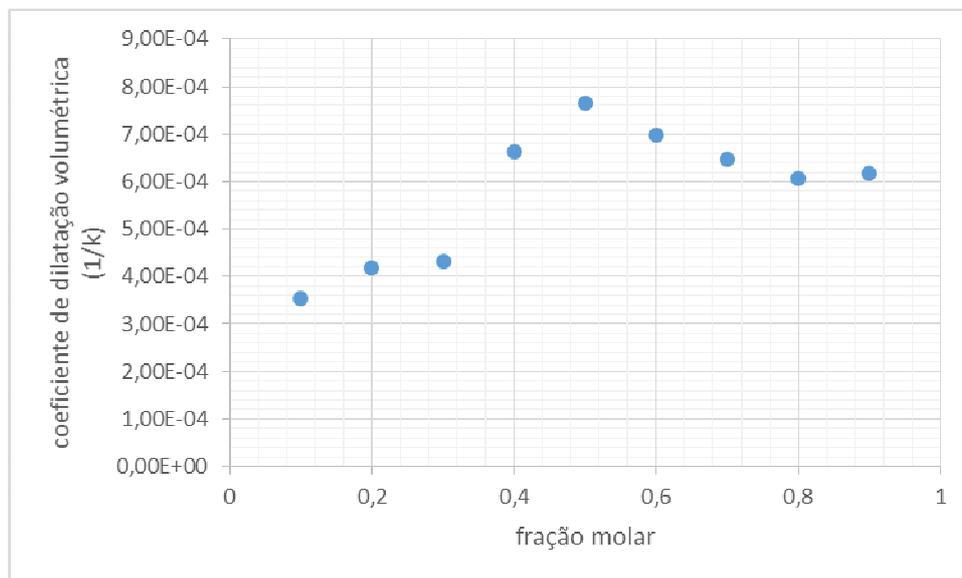


Figura 1: Gráfico de dispersão dos valores do coeficiente de dilatação volumétrica em função da fração molar das soluções aquosas de fenilhidrazina

Observa-se na Figura 1, que para frações molares de 0,10 a 0,30 ocorre um aumento do coeficiente de dilatação volumétrica. Entre frações molares de 0,30 a 0,50, esse aumento é mais acentuado, atingindo o maior valor do coeficiente de dilatação volumétrica na fração molar 0,50. A partir da fração molar 0,50, existe um decréscimo do coeficiente de dilatação volumétrica com o aumento da fração molar.

Jerônimo e coautores (2012) comentam que o coeficiente de dilatação volumétrica está associado à energia de ligação química entre as espécies (átomos ou moléculas). Materiais em que as ligações químicas são fortes apresentam baixos coeficientes de dilatação volumétrica, tendo em vista que a dilatação térmica está associada à variação assimétrica da energia de ligação com a distância entre as espécies. Durante o aquecimento, as espécies aumentam a frequência e a amplitude de vibração. Como as forças de repulsão são sempre maiores do que as de atração, a distância média entre as espécies também aumenta.

Pires (2007) comenta que as forças intermoleculares são de grande importância na explicação das solubilidades das substâncias.

Segundo Solomons e Fryhle (2009), a água e a fenilhidrazina são compostos polares.

Na água e na fenilhidrazina (quando em separado) ocorrem interações intermoleculares do tipo ligações de hidrogênio. A ligação de hidrogênio é uma interação entre átomos de hidrogênio de uma molécula com átomos de elementos altamente eletronegativos, de maneira que o hidrogênio funciona como “elo” entre os átomos com os quais interage (Bruice, 2006).

No caso da água, o átomo de hidrogênio está ligado ao oxigênio; enquanto que na fenilhidrazina, o átomo de hidrogênio está ligado ao nitrogênio. Como o oxigênio e o nitrogênio são elementos altamente eletronegativos, ocorre entre as moléculas de água e entre as moléculas de fenilhidrazina, ligações de hidrogênio (Solomons e Fryhle, 2009).

Quando duas substâncias de polaridades semelhantes se misturam, as “novas” forças intermoleculares que se formam na solução são muito semelhantes às existentes em cada uma das substâncias em separado (Pires, 2007).

Assim, levando em conta os coeficientes de dilatação volumétrica das soluções aquosas de fenilhidrazina estudadas, os resultados sugerem que para frações molares pequenas de fenilhidrazina (0,10, 0,20 e 0,30) prevalecem as ligações de hidrogênio entre as moléculas de água.

À medida que aumenta a fração molar de fenilhidrazina (0,30, 0,40 e 0,50), os coeficientes de dilatação volumétrica aumentam, provavelmente esteja associado à formação de “novas” ligações de hidrogênio, não mais das moléculas de água com água, mas das moléculas de água com as moléculas de fenilhidrazina.

A partir de frações maiores que 0,50, os coeficientes de dilatação volumétrica tendem a diminuir, pelo fato de existirem mais ligações de hidrogênio entre as moléculas de fenilhidrazina do que entre as moléculas de água e as moléculas de fenilhidrazina.

Talvez por serem moléculas menores, a interação entre as moléculas de água seja mais forte em relação à interação entre as moléculas de fenilhidrazina; motivo pelo qual, afeta nos valores do coeficiente de dilatação volumétrica.

O coeficiente de dilatação volumétrica mede a variação relativa do volume devido à alteração da temperatura, mantendo-se a pressão constante. Por exemplo, se o coeficiente de dilatação volumétrica de um material é igual a $1,0 \times 10^{-2} \text{ K}^{-1}$, significa que o acréscimo de 1 grau tem como resultado o aumento do volume em 1% (Netz; Ortega, 2008).

Seguindo a mesma linha de raciocínio, para cada 1 grau de acréscimo de temperatura, o aumento do volume da solução aquosa de fenilhidrazina de fração 0,50 é de 0,0766%. Esse valor pode parecer pequeno, mas, se comparados com a água (0,0210%), o aumento do volume da solução aquosa de fenilhidrazina de fração 0,50 equivale a 3,65 vezes mais que o aumento do volume da água.

A Tabela 3 relaciona o aumento de volume das soluções aquosas de fenilhidrazina para cada um grau de acréscimo de temperatura e NV (número de vezes a mais que o aumento do volume da água).

Tabela 3: Aumento de volume das soluções aquosas de fenilhidrazina e o número de vezes a mais que o aumento do volume da água

Fração molar	Aumento de volume	NV
0,10	0,0355%	1,69
0,20	0,0417%	1,99
0,30	0,0431%	2,05
0,40	0,0662%	3,15
0,50	0,0766%	3,65
0,60	0,0698%	3,32
0,70	0,0648%	3,09
0,80	0,0607%	2,89
0,90	0,0616%	2,93

Buscando na literatura trabalhos associados com a dilatação volumétrica de soluções aquosas de fenilhidrazina, constatou-se a ausência desse estudo, o que dificultou as análises dos resultados obtidos neste trabalho.

4. CONCLUSÃO

A ausência na literatura de trabalhos associados com a dilatação volumétrica de soluções aquosas de fenilhidrazina dificultou a comparação com os valores preditos.

Para um intervalo de 293 a 353 K, o coeficiente de dilatação volumétrica das soluções aquosas de fenilhidrazina estudadas variou de $3,55 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ (solução com fração molar 0,10) a $7,66 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ (solução com fração molar 0,50). Para todas as frações molares estudadas, a correlação linear foi classificada como muito forte.

Os resultados sugerem que para frações molares de 0,10 a 0,30 ocorre um aumento do coeficiente de dilatação volumétrica. Entre frações molares de 0,30 a 0,50, esse aumento é mais acentuado. A partir da fração molar 0,50, existe um decréscimo do coeficiente de dilatação volumétrica com o aumento da fração molar.

Esse tipo de comportamento provavelmente está associado às interações intermoleculares ocorridas entre as moléculas de água e fenilhidrazina.

Para cada 1 grau de acréscimo de temperatura, o aumento do volume das soluções aquosas de fenilhidrazina estudadas variou de 0,0355% a 0,0766%. Em comparação com a água, esses aumentos do volume representam, respectivamente, 1,69 e 3,65 vezes mais que o aumento do volume da água.

REFERÊNCIAS

BRUICE, P. Y. *Química Orgânica – volume 2*. São Paulo: Pearson Education do Brasil, 2006. 641p.

CANCIAM, C. A. Efeito da concentração na dilatação volumétrica do suco de amora-preta. *Ciatec-UPF*, v. 6, n. 1, p. 26-36, 2014.

EJHIEH, A. N.; CHERMAHINI, F. K. Incorporated ZnO onto nano clinoptilolite particles as the active centers in the photodegradation of phenylhydrazine. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, v. 20, p. 695-704, 2014.

GHOLAMIAN, F.; MOHSENI, M. A .S. NAEIMI, H. Simultaneous determination of phenylhydrazine and hydrazine by a nanostructured electrochemical sensor. *Materials Science and Engineering C*, v. 32, p. 2344-2348, 2012.

HALEEM, S. M. A. E.; WANEES, S. A. E.; AAL, E. E. A. E.; FAROUK, A. Factors affecting the corrosion behavior of aluminium in acid solutions I. Nitrogen and/or sulphur-containing organic compounds as corrosion inhibitors for Al in HCl solutions. *Corrosion Science*, v. 68, p. 1-13, 2013.

JERÔNIMO, C. E. M. Predição do coeficiente de dilatação térmica de naftas pela curva de destilação ASTM. *Revista Virtual de Química*, v. 4, n. 4, p. 405-412, 2012.

JERÔNIMO, C. E. M.; BALBINO, C. P.; FERNANDES, H. G. Coeficiente de dilatação volumétrica determinados pela curva ASTM em frações de petróleo. *Scientia Plena*, v. 8, n. 9, p. 1-8, 2012.

LIRA, S. A. *Análise de correlação: abordagem teórica e de construção dos coeficientes com aplicação*. 2004. 196 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Programa de Mestrado em Ciências, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2004.

NETZ, P. A.; ORTEGA, G. G. *Fundamentos de físico-química: uma abordagem conceitual para as ciências farmacêuticas*. Porto Alegre: Artmed, 2008. 299p.

PIRES, R. F. *Determinação experimental da solubilidade de eletrólitos em solventes puros e misturas de solventes*. 2007. 93f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2007.

SAFAVOV, M. M.; KARTAVCHENKO, V.; ZARIPOVA, M. A. Viscosity and density of aqueous solutions of hydrazine and phenylhydrazine as functions of temperature at atmospheric pressure. *Journal of Engineering Physics and Thermophysics*, v. 68, n. 2, p. 252-254, 1995.

SATO, H.; SAKAIRI, T.; FUJIMURA, H.; KUME, E.; KITAMURA, K.; TAKAHASHI, K. Hematological and morphological investigation of thrombogenic mechanisms in the lungs of phenylhydrazine-treated rats. *Experimental and Toxicologic Pathology*, v. 65, p. 457-462, 2013.

SOLOMONS, T. W. G.; FRYHLE, C. B. *Química Orgânica – volume 2*. Rio de Janeiro: LTC, 2009. 518p.

TRIOLA, M. F. *Introdução a Estatística*. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 2008. 410p.

YU, D.; DONG, C.; YU, Z.; CHENG, M.; DU, Y.; ZHU, Q.; ZHANG, C. Comparison between 1-methylphenylhydrazine and phenylhydrazine in the S_1 state: structure, energies and lifetime. *Journal of Molecular Structure*, v. 984, p. 307-315, 2010.