



UNIVERSIDADE DO SUL DE SANTA CATARINA
RALLIAN MADEIRA

**ANÁLISE DE MÉTODO PARA REDUÇÃO DE COLORAÇÃO E UMIDADE DE
SOLVENTES RECUPERADOS POR MEIO DE PROCESSO DE DESTILAÇÃO
SIMPLES**

Tubarão
2019



UNIVERSIDADE DO SUL DE SANTA CATARINA
RALLIAN MADEIRA

**ANÁLISE DE MÉTODO PARA REDUÇÃO DE COLORAÇÃO E UMIDADE DE
SOLVENTES RECUPERADOS POR MEIO DE PROCESSO DE DESTILAÇÃO
SIMPLES**

Relatório Técnico/Científico apresentado ao Curso de Engenharia Química da Universidade do Sul de Santa Catarina como requisito parcial à obtenção do título de Bacharel em Engenharia Química.

Prof. Dr. Marcos Marcelino Mazzucco

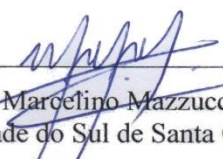
Tubarão
2019

RALLIAN MADEIRA

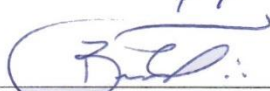
**ANÁLISE DE MÉTODO PARA REDUÇÃO DE COLORAÇÃO E UMIDADE DE
SOLVENTES RECUPERADOS POR MEIO DE PROCESSO DE DESTILAÇÃO
SIMPLES**

Este relatório técnico/científico foi julgado adequado à obtenção do título de Bacharel em Engenharia Química e aprovado em sua forma final pelo Curso de Graduação em Engenharia Química da Universidade do Sul de Santa Catarina.


Tubarão, 27 de novembro de 2019.



Prof. Dr. Marcos Marcelino Mazzucco (Orientador)
Universidade do Sul de Santa Catarina



Prof. MSc. Diogo Quirino Buss (Avaliador)
Universidade do Sul de Santa Catarina



Prof. MSc. João Michels Cardoso (Avaliador)
Universidade do Sul de Santa Catarina

Dedico esse trabalho aos meus pais.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus por tudo que tem me proporcionado até aqui.

Agradeço sobretudo aos meus pais, pelo apoio e ajuda que tem me dado desde sempre, ao longo dessa caminhada, me proporcionando todo o necessário para que eu conseguisse chegar até aqui.

Agradeço ao meu orientador, Professor Dr. Marcos Marcelino Mazzucco pela disposição em me auxiliar sempre que necessitei de ajuda para concluir esse trabalho.

Agradeço ao professor Gilson pela disposição em tirar qualquer dúvida que surgisse em relação a elaboração desse trabalho.

Agradeço a todos os professores que de alguma forma fizeram parte da minha formação acadêmica, seja antes ou durante a faculdade, sempre me incentivando a melhorar cada vez mais.

Agradeço ao meu orientador na empresa em que esse trabalho foi realizado pela oportunidade concedida.

Por fim agradeço a UNISUL por ter sido o cenário onde essa estrada foi construída.

“A emoção mais antiga e mais forte da humanidade é o medo, e o mais antigo e mais forte de todos os medos é o medo do desconhecido.” (H. P. Lovecraft).

RESUMO

Muitos impactos ambientais são o resultado da liberação de várias substâncias ao meio ambiente, como os solventes. Uma forma de minimizar esse problema é o processo de recuperação de solventes pela destilação. Entretanto esse processo pode trazer certos problemas ao solvente, como coloração. O objetivo desse trabalho é reduzir a umidade e a coloração do solvente proveniente do processo de recuperação de solvente através do uso de agentes dessecantes e de um adsorvente. A utilização do sulfato de cobre e do cloreto de cálcio como dessecantes, bem como do carvão ativado como adsorvente não se mostraram eficientes.

Palavras-chave: Recuperação de solventes; agentes dessecantes; adsorvente.

ABSTRACT

Significant environmental impacts result from the addition of several substances in environment such as solvents. A way to minimize this problem is the solvent recovery process by distillation. However, the process may result in many solvent problems, such as color impurities. The aim of this study is to reduce solvent humidity and color by using desiccants and an adsorbent agent. The use of copper sulphate and calcium chloride as desiccants, as well as activated carbon as adsorbent were not efficient.

Keywords: Solvent recovery ; desiccants ; adsorbent.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Etapas do processo de recuperação do solvente sujo.....	26
Figura 2 - Titulador Karl Fischer utilizado para análise da umidade	29
Figura 3 - Comparação visual entre amostras do solvente C.	32
Figura 4 - Possíveis causas da coloração do solvente recuperado.....	33

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Resultados do teste de umidade..... 31

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	12
1.1	JUSTIFICATIVA E PROBLEMA	12
1.2	OBJETIVOS	13
1.2.1	Objetivo Geral	13
1.2.1.1	Objetivos Específicos	13
2	REVISÃO DE LITERATURA	14
2.1	SOLVENTES.....	14
2.2	CLASSIFICAÇÃO DOS SOLVENTES	14
2.3	PROPRIEDADES FÍSICAS DOS SOLVENTES	15
2.3.1	Peso Molecular.....	15
2.3.2	Solidificação e ponto de ebulição	16
2.3.3	Volatilidade.....	16
2.4	TOXICOLOGIA DOS SOLVENTES	17
2.5	IMPUREZAS NA COR DOS SOLVENTES	18
2.6	RECUPERAÇÃO DE SOLVENTES	19
2.7	DESTILAÇÃO	20
2.7.1	Destilação contínua	20
2.7.2	Destilação azeotrópica.....	21
2.7.3	Destilação em batelada.....	21
2.8	AGENTE DESSECANTE	22
2.8.1	Cloreto de cálcio	23
2.8.2	Sulfato de cobre	23
2.9	ADSORÇÃO.....	24
2.9.1	Carvão ativado.....	24
3	MATERIAL E MÉTODO	26
3.1	PROCESSO DE RECUPERAÇÃO DO SOLVENTE	26
3.1.1	Recebimento e descarregamento.....	26
3.1.2	Abastecimento dos destiladores	27
3.1.3	Destilação	27
3.1.4	Envase.....	28
3.2	MATERIAIS	29

3.3	METODOLOGIA	30
3.3.1	Teste de umidade.....	30
3.3.2	Teste de adsorção com carvão ativado	30
3.4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	31
3.4.1	Teste de umidade.....	31
3.4.2	Teste de adsorção com carvão ativado	32
4	CONCLUSÃO.....	34
	REFERÊNCIAS	35

1 INTRODUÇÃO

Os solventes são misturas líquidas de mais de uma substância caracterizados por sua alta capacidade de dissolução de outras substâncias. Atualmente os solventes são amplamente utilizados para os mais variados fins nos mais diversos setores industriais, desde a indústria de petróleo até a indústria de limpeza.

A grande maioria dos solventes é de origem orgânica, se encontra no estado líquido e é bastante volátil. Um grande problema gerado pela indústria de solventes é a sua dispersão na biosfera. Além de impor um alto grau de poluição ao meio ambiente, uma grande quantidade dos solventes é prejudicial a saúde humana.

Uma das principais formas de amenizar o problema dos solventes é o processo de recuperação, que consiste na destilação de solventes sujos para sua posterior reutilização na indústria. Entretanto, muitas vezes esse processo, quando não acompanhado de um sistema de adsorção de contaminantes, pode resultar em produtos visualmente inadequados, devido a coloração decorrente de impurezas presentes na mistura.

Esse trabalho tem como objetivo solucionar problemas de umidade e coloração de solventes de uma empresa de recuperação no Sul de Santa Catarina, utilizando para isso agentes dessecantes e carvão ativado para adsorção de água e impurezas de cor, respectivamente. Os produtos utilizados nesse trabalho (solvente A, solvente B e solvente C) são diferentes solventes sintéticos compostos por álcoois, ésteres e hidrocarbonetos aromáticos.

1.1 JUSTIFICATIVA E PROBLEMA

No cenário atual do desenvolvimento humano, a cada dia cresce mais a preocupação com o meio ambiente, visando-se frequentemente a adoção de práticas que busquem levar a uma eficaz conciliação entre a produção e a preservação ambiental.

A indústria química é uma das principais áreas em que as questões ambientais ganham cada vez mais espaço. A manutenção do meio ambiente é um dos pontos cruciais a serem levados em consideração tanto na criação de novos produtos, como na viabilização de métodos e instrumentos que promovam essa conciliação.

Os solventes configuram-se num mercado que constantemente acompanha o da economia, em caráter mundial. Com destaque para as áreas de tintas e vernizes, os solventes são utilizados também nas indústrias de impressão, adesivos, limpeza, entre outras.

Com o aumento na demanda pelos solventes, cresce também a preocupação com o impacto ambiental gerado por eles. Uma das alternativas que surge com o objetivo de minimizar eventuais agressões ao meio-ambiente ao mesmo tempo que garante o reaproveitamento dos chamados “solventes sujos” é a recuperação por meio do processo de destilação.

Apesar de reduzir bruscamente o impacto ambiental gerado por eventuais descartes, a destilação muitas vezes acaba gerando coloração no produto final. Nesse sentido, a questão primordial de nosso trabalho é: **qual método pode reduzir a coloração e a umidade presentes em solventes recuperados através do processo de destilação?** Em investigação realizada no ano de 2019 na cidade de Tubarão/SC.

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 Objetivo Geral

Viabilizar um método para reduzir a coloração e a umidade presentes em solventes recuperados por meio do processo de destilação buscando a obtenção de um produto adequado para a comercialização.

1.2.1.1 Objetivos Específicos

- a) Reduzir a umidade dos solventes por meio da utilização de agentes dessecantes;
- b) Reduzir a coloração do solvente por meio da utilização de um adsorvente;
- c) Identificar os agentes responsáveis pela alteração na cor do solvente oriundo da destilação.
- d) Avaliar a viabilidade da implementação de um equipamento industrial para ser utilizado no processo de descoloração do solvente.

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 SOLVENTES

Solução é entendida como uma mistura entre duas ou mais substâncias que apresenta um comportamento químico e físico uniforme. Toda solução é constituída de dois componentes: soluto e solvente. Segundo Flick (1998), o solvente tem como propósito converter substâncias em uma forma adequada para determinados usos em particular.

Até próximo do final do século XIX, embora fosse assumido pelos químicos, o efeito dos solventes em diferentes processos químicos não foi objeto de estudos sistemáticos. Entretanto, alguns pesquisadores do século XIX, por meio de experimentos com diversos tipos de solvente classificados por suas propriedades físicas, foram capazes de constatar sua influência tanto na taxa de reação como no equilíbrio químico. (WYPICH, 2001).

De acordo com Reichardt (2003), o desenvolvimento da teoria moderna das soluções está associado com três pessoas: o pesquisador francês François Marie Raoult (1830-1901), o físico holandês Jacobus Henricus van't Hoff (1852-1911) e o cientista sueco Svante Arrhenius (1859-1927).

Ao estudar sistematicamente o efeito de substâncias não-iônicas dissolvidas nos pontos de solidificação e ebulição de líquidos, Raoult constatou, em 1886, que a mudança na taxa de soluto/solvente resulta em alterações precisas e proporcionais nas propriedades físicas de uma solução. A dificuldade em explicar os efeitos dos solutos inorgânicos nas propriedades físicas de uma solução levaram Arrhenius, em 1884, a postular a sua teoria da dissociação completa e incompleta de solutos iônicos em cátions e ânions na solução. A aplicação das leis que mantêm gases em soluções pela substituição da pressão pela pressão osmótica foi estudada extensivamente por van't Hoff. A integração desses três avanços básicos estabeleceu os pilares da teoria das soluções moderna. (REICHARDT, 2003).

2.2 CLASSIFICAÇÃO DOS SOLVENTES

De acordo com Reichardt (2003), os solventes podem ser classificados, segundo sua constituição química, como: a) líquido molecular; b) líquido iônico; e c) líquido atômico.

Levando-se em consideração a sua constituição química, os tradicionais solventes orgânicos não-aquosos pertencem ao grupo dos líquidos moleculares.

Marcus (1999) afirma que um sistema para a classificação dos solventes deve, em certa medida, refletir a utilização para a qual os solventes são aplicados. Assim sendo, ele propõe uma classificação baseada na acidez/basicidade dos solventes, separada em seis grupos: a) próticos neutros; b) protogênicos; c) protofílicos; d) apróticos protofílicos; e) apróticos protofóbicos; e f) apróticos inertes.

A partir de uma transformação simples dos parâmetros de solvente de Rohrschneider (1973) para cromatografia, que determinou experimentalmente os coeficientes de partição de 82 solventes, Snyder (1978) elaborou uma classificação simplificada de solventes, conforme sua capacidade cromatográfica. Segundo Wypich (2001), essa classificação é baseada na capacidade do solvente de se envolver em ligações de hidrogênio e interações dipolo.

Snyder (1978) separa os solventes em 9 grupos: Grupo I) éteres alifáticos, triálquil aminas, tetrametilguanidina; Grupo II) álcoois alifáticos; Grupo III) piridinas, tetrahydrofurano, amidas (exceto formamida); Grupo IV) glicóis, éter glicóis, álcool benzílico, formamida, ácido acético; Grupo V) cloreto de metileno, cloreto de etileno, fosfato de tricresilo; Grupo VIa) alquil halidas, cetonas, ésteres, nitrilas, sulfoxidas, sulfonas, anilina e dioxano; Grupo VIb) nitrocompostos, carbonato de propileno, éteres fenil alquil, hidrocarbonetos aromáticos; Grupo VII) halobenzenos, difenil éter; Grupo VIII) Fluoroalcanóis, m-cresol, clorofórmio, água.

2.3 PROPRIEDADES FÍSICAS DOS SOLVENTES

2.3.1 Peso Molecular

Segundo Wypich (2001), apesar de ser uma propriedade padrão, o peso molecular é um componente não muito utilizado. A hipótese de Hildebrand-Scratchard determina que quando solventes e segmentos poliméricos apresentam pesos moleculares similares, ocorrerá entre eles uma interação solvente-soluto.

Quanto maior o peso molecular, maior será a taxa de difusão de um solvente, cujo coeficiente de difusão depende de sua massa molecular. O potencial químico também depende do peso molecular do solvente, sendo que, em caso de todas as demais propriedades de determinados solventes serem iguais, aqueles que apresentarem menores pesos moleculares serão mais eficientes na dissolução e dilatação de materiais e na formação de géis. (WYPICH, 2001).

2.3.2 Solidificação e ponto de ebulição

Marcus (1999) afirma que pelo fato de muitos solventes se solidificarem em temperaturas muito abaixo da temperatura ambiente, a especificação do ponto de solidificação não costuma ser utilizada, embora alguns solventes como t-butanol, sulfolano, n-metilacetamida e carbonato de etileno possam ser especificados por esses meios.

O ponto de ebulição, que depende do peso molecular e da estrutura, frequentemente é utilizado para estimar a pureza dos solventes, podendo ser utilizado também na avaliação de interações que se decorrem da associação entre moléculas de solventes (WYPICH, 2001). De acordo com Reichardt (2003), os solventes podem ser classificados como de baixo, médio ou alto ponto de ebulição, sendo que em sua temperatura de ebulição normal, a vaporização prossegue com alterações molares padrão em sua entalpia e entropia.

Segundo Wypich (2001), impurezas podem ocasionar um aumento, porém muito pequeno, nos valores da temperatura de ebulição, que muitas vezes podem não ser detectados, por conta de grandes margens de erro, pela medição do ponto de ebulição.

2.3.3 Volatilidade

A necessidade da determinação da taxa de evaporação dos solventes resultou em tentativas de prever e modelar a volatilidade dos solventes. As variáveis que influenciam na taxa de evaporação são a pressão do vapor na temperatura do processo, ponto de ebulição, calor

específico, entalpia, calor de vaporização do solvente, taxa de fornecimento de calor, grau de associação entre moléculas de solvente e moléculas de soluto e solvente, superfície de tensão do líquido, taxa de movimentação do ar sobre a superfície líquido e umidade do aro ao redor da superfície do líquido. (WYPICH, 2001).

Wilson e Wylde (1923) determinaram a pressão de vapor exercida por vários tipos de solventes voláteis dissolvidos em óleos não-voláteis, resultando em dados de particular importância para a recuperação de solventes de gases por lavagem com óleos absorventes, para a diluição de cárter em motores de combustão interna e para a remoção de traços de solvente de óleos alimentares submetidos a processos de extração com solventes.

2.4 TOXICOLOGIA DOS SOLVENTES

Solventes orgânicos são solventes baseados em carbono cujas principais propriedades são primariamente o ponto de ebulição, a cor, a volatilidade e o peso molecular. A maioria dos solventes são prejudiciais para a saúde, se inalados ou ingeridos em quantidades acima da quantidade limite, sendo que resultam em irritação em caso de contato com a pele. Pessoas que lidam diariamente com solventes, como pesquisadores, cientistas e trabalhadores da indústria química possuem maior predisposição a serem afetados por eles, embora pessoas próximas de áreas contaminadas também possam sofrer com os efeitos dos solventes. (JOSHI & ADHIKARI, 2019).

De acordo com McParland e Bates (2002), vários fatores influenciam no risco individual de um produto químico, dentre os quais incluem-se a rota e o tempo de exposição, a dose, o ambiente de trabalho (temperatura, umidade e condições de higiene), características individuais das vítimas (fatores genéticos, doenças pré-existentes, etc) e propriedades físicas e químicas da substância.

Existem quatro rotas principais pelas quais os solventes podem interagir com o corpo humano: otorrinolaringológica, transdermal, oral e injeção, sendo que uma vez dentro do organismo, eles sofrerão biotransformações que ocorrem essencialmente na região do fígado (WYPICH, 2001). Joshi e Adhikari (2002) afirmam que o impacto, sinais e sintomas dependerão de fatores como concentração, tempo, duração, frequência e natureza do solvente;

podendo resultar em efeitos como dor de cabeça, tontura, cansaço, visão turva, alterações comportamentais, perda de consciência e até mesmo a morte.

Como a estrutura dos solventes orgânicos apresenta como principais heteroátomos o carbono e o hidrogênio, eles apresentam alta lipofilicidade e são muito voláteis. A lipofilicidade influencia na distribuição do solventes para várias partes do corpo, permitindo que os solventes possam facilmente penetrar no cérebro e muitas vezes afetá-lo severamente. Dada a sua característica lipofílica, os solventes orgânicos são convertidos em substâncias solúveis em água por meio de conversões osmóticas para facilitar a eliminação através dos rins, o que muitas vezes pode resultar em novos compostos mais tóxicos que a substância original. (JOSHI & ADHIKARI, 2019).

2.5 IMPUREZAS NA COR DOS SOLVENTES

A cor de um solvente pode influenciar o efeito do solvente sobre o produto, permitindo a avaliação da qualidade final do solvente. Os solventes incolores em geral são os mais comuns, entretanto, existem exemplos de solventes que adquirem involuntariamente determinadas cores em virtude de condições inadequadas de armazenamento somadas a um tempo de armazenamento muito longo. (WYPICH, 2001).

Em muitos casos, a contaminação por cor ocorre como resultado de um aquecimento do composto em temperaturas acima de seu ponto de estabilidade de cor, resultando na variação da coloração. A contaminação por cor pode ocorrer com o simples contato do produto com o oxigênio, sob armazenamento onde há contato do composto com o ar ou em containers fechados onde não há contato direto com fontes externas de oxigênio. (URBAN, 1956).

Segundo Urban (1956), acredita-se que a presença de instabilidade da cor de certos compostos deve-se a formação de grupos na estrutura das moléculas e a conjugação de ligações insaturadas, que no caso dos derivados aromáticos, assume a forma de ligações quinoides conjugadas.

2.6 RECUPERAÇÃO DE SOLVENTES

Toda a produção mundial de solvente, em geral, termina sendo lançada na biosfera. Existem diversas alternativas para diminuir a quantidade de solvente que escapa ou é deliberadamente descartada: redesignação de produtos ou processos para dispensar a utilização dos solventes; recaptura e reciclagem para locais em que grandes quantidades de solventes são economicamente utilizadas; seleção de solventes ou misturas de solventes de acordo com as possibilidades de reciclagem; medição da capacidade de formação fotoquímica de ozônio para orientar na escolha de solventes. (SMALLWOOD, 2002).

O mesmo autor informa que um dos principais motivos que levará a uma mudança nos solventes no futuro é a necessidade de facilitar sua recuperação. Wypich (2001) afirma que a primeira planta de recuperação de solvente para acetona foi licenciada por Bayer em 1917, e nas décadas que se seguiram plantas para recuperação de solventes foram construídas apenas quando o valor do solvente recuperado excedia custos de operação e depreciação das plantas.

Atualmente, plantas para purificação de fluxos de ar de exaustão por meio de processos de adsorção são utilizadas, mesmo com retorno insuficiente, para poder atender a requisitos ambientais e legais. Tais sistemas configuram-se na remoção e recuperação adsorptiva do solvente somados a processos híbridos que utilizam carvão ativado combinados aos processos de purificação. (WYPICH, 2002).

Para Smallwood (2002), existem quatro razões prelas quais os solventes necessitam de recuperação por estarem inutilizáveis em seu estado atual: mistura com o ar, mistura com a água, mistura com um soluto e mistura com outros solventes.

A destilação, que explora as diferenças de volatilidade, é o método mais eficaz e flexível na restauração do solvente para um estado reutilizável. A recuperação do solvente por destilação pode ter três objetivos específicos, sendo que um ou todos em conjunto podem estar presentes numa mesma operação: a) separação do solvente de resíduos pesados, polímeros ou sais inorgânicos; b) separação de uma mistura de solventes em componentes individuais; c) separação da água dos solventes orgânicos. (*id ibid.*, 2002).

2.7 DESTILAÇÃO

A destilação é utilizada há mais de 5000 anos como método para separar misturas líquidas binárias e misturas multicomponentes em componentes puros, e embora seja considerada tecnologia de separação mais evoluída e melhor conhecida, o conhecimento sobre os seus múltiplos aspectos é distribuído de maneira desigual entre livros e manuais. (GÓRAK & SORENSEN, 2014).

Segundo Aid (1960), o progresso na instrumentação das colunas de destilação foi rápido, e muitos instrumentos que eram apenas curiosidade de laboratório hoje estão ajudando a controlar processos químicos.

Smallwood (2002) estabelece que o equipamento para atingir o objetivo da recuperação de solventes consiste de: a) um sistema de aquecimento para evaporar o solvente; b) condensadores e resfriadores; c) coluna de fracionamento; d) sistema de armazenamento.

2.7.1 Destilação contínua

A destilação contínua utiliza em fases de vapor e líquido essencialmente a mesma pressão e temperatura, sendo que vários tipos de dispositivos, como bandejas, placas ou recheios são utilizados para colocar as duas fases em contato. As bandejas são empilhadas umas sobre as outras em uma concha cilíndrica para formar uma coluna. Os recheios geralmente estão contidos em invólucros cilíndricos entre as placas de suporte e fixação. (PERRY, 1997).

O material de alimentação é introduzido em um ou mais pontos ao longo da coluna. Devido a diferença de gravidade entre as fases líquidas e de vapor, o líquido escorre para a parte debaixo da coluna, ao passo que o vapor flui para a parte de cima. (*id ibid.*, 1997).

Para o mesmo autor o líquido que chega ao fundo da coluna é parcialmente vaporizado em um refeedor para fornecer calor de aquecimento, que é enviado novamente para a coluna. O líquido restante é retirado como produto de fundo. O vapor que alcança o topo da coluna é resfriado e condensado em um condensador superior, sendo que parte desse líquido é devolvido para a coluna como refluxo, ao passo que o restante desse fluxo é retirado como destilado.

2.7.2 Destilação azeotrópica

A destilação azeotrópica refere-se a uma ampla classe de técnicas de separação baseadas na destilação fracionada, em que um comportamento azeotrópico específico é explorado ao efetuar a separação. O agente que causa o comportamento azeotrópico, geralmente chamado de agente de arraste, pode já estar presente na mistura de alimentação ou pode ser um agente de separação de massa que fora adicionado posteriormente. (PERRY, 1997).

Técnicas de destilação azeotrópica são usadas em todas as indústrias de processamento petroquímico e químico para a separação de sistemas azeotrópicos, de ebulição ou de compressão para os quais a destilação simples é muito cara ou impossível. Com uma mistura de alimentação azeotrópica, a presença do agente azeotrópico resulta na formação de um padrão azeotrópico mais favorável para a separação desejada. Para certas misturas, o agente azeotrópico é capaz de alterar a dimensionalidade do sistema, permitindo que a separação ocorra de forma menos comprimida. (*id ibid.*, 1997).

2.7.3 Destilação em batelada

De acordo com Górak e Sorensen (2014), destilação em batelada ou simples refere-se ao uso da destilação em etapas (bateladas), sendo amplamente utilizada em separações de laboratório e na produção de produtos químicos especiais, produtos farmacêuticos, polímeros e produtos bioquímicos, para fins de purificação ou recuperação de solventes.

A unidade da batelada é composta por um refeedor ou aquecedor, um condensador e um tanque de recebimento. Não são utilizadas bandejas ou recheio, sendo que não há refluxo de material condensado devolvido ao refeedor. Inicialmente, o fluxo de alimentação é carregado no refeedor e aquecido. O vapor resultante é condensado no condensador e coletado no tanque receptor. O vapor é mais rico no componente mais volátil em comparação ao líquido no refeedor, dessa forma o líquido do refeedor conterà uma quantidade menor da substância mais volátil e se tornará mais rico no componente menos volátil. O processo continua até que o refeedor seja esvaziado do componente mais volátil,

alguma especificação do processo seja alcançada ou o tempo da batelada termine. (GÓRAK & SORENSEN, 2014).

2.8 AGENTE DESSECANTE

Segundo a American Society of Heating, Refrigerating and Air Conditioning Engineers (2005), sorventes são materiais capazes de atrair e reter outros gases ou líquidos. Eles podem ser usados para reter gases ou líquidos diferente do vapor de água, o que os torna muito úteis em produtos químicos processos de separação. Dessecantes são um subconjunto de sorventes, e apresentam uma afinidade particular pela água.

Segundo Bower (1934), os agentes secantes são utilizados em laboratório para a secagem de gases e líquidos por ação direta (contato) e para a secagem de sólidos (e líquidos) por ação indireta (através do intermédio de um gás, líquido ou um espaço evacuado).

De acordo com a American Society of Heating, Refrigerating and Air Conditioning Engineers (2005), um dessecante comercial ocupa entre 10 e 1100% de sua massa seca em vapor de água, dependendo do seu tipo e da umidade disponível no ambiente. Além disso, os dessecantes comerciais continuam a atrair umidade, mesmo quando o ar circundante está bastante seco, uma característica da qual outros materiais não compartilham.

O poder de secagem de um agente dessecante, quando usado em condições de equilíbrio é medido pela pressão de equilíbrio do vapor de água, cuja pressão é uma característica da reação a qualquer temperatura. (BOWER, 1934).

Conforme a American Society of Heating, Refrigerating and Air Conditioning Engineers (2005), todos os dessecantes se comportam de maneira semelhante: atraem umidade até atingir o equilíbrio com o ar circundante. A umidade é geralmente removida do dessecante, aquecendo-o a temperaturas entre 50 e 260 ° C e logo em seguida expondo-o a uma corrente de ar de eliminação. Depois que o dessecante seca, ele deve ser resfriado para atrair novamente a umidade.

2.8.1 Cloreto de cálcio

O cloreto de cálcio é o dessecante mais barato e mais prontamente disponível no mercado, porém pode apresentar instabilidade dependendo das condições de entrada do ar e da concentração do dessecante na solução. (ERTAS; ANDERSON; KIRIS, 1992).

Na natureza o cálcio na forma de cloreto de cálcio é relativamente incomum. O único mineral com cloreto de cálcio em sua composição encontrado em grandes quantidades é a taquidrita de sal duplo ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{MgCl}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$). Apenas um outro mineral é conhecido, a antarcticita ($\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). (GARRET, 2004).

Segundo o mesmo autor, ocasionalmente o cloreto de cálcio pode ser encontrado em salmouras de campos de gás e petróleo quando ambos são de origem marinha, sendo que os teores de cálcio são maiores que os teores de magnésio e sulfatos.

2.8.2 Sulfato de cobre

O sulfato de cobre é um composto inorgânico que combina enxofre com cobre. O sal existe como uma série de compostos que diferem no grau de hidratação. Sulfato de cobre, pedra azul e vitríolo azul são nomes comuns para o sulfato de cobre penta-hidratado, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, que é o mais conhecido e o mais utilizado dos sais de cobre. (THE MERCK INDEX apud AGRICULTURAL MARKETING SERVICE, 2015).

O sulfato de cobre é produzido comercialmente pela reação de vários minerais de cobre ou metal com o ácido sulfúrico. A forma anidro ocorre naturalmente como um mineral raro chamado de calcantite. Raramente se produz sulfato de cobre usando minério de cobre como matéria-prima inicial. A maior parte da produção vem de sucata não-ferrosa, a qual é refinada e dissolvida em ácido sulfúrico diluído, sendo que a solução saturada é deixada esfriar e os cristais de sulfato de cobre se formam. (AGRICULTURAL MARKETING SERVICE, 2015).

Bower (1934) comparou a eficiência de diversos agentes dessecantes para a secagem de gases, dentre eles o sulfato de cobre em sua forma anidro.

2.9 ADSORÇÃO

Em um processo de adsorção, um ou mais componentes de uma corrente de líquido ou gás são adsorvidos na superfície ou nos poros de um adsorvente sólido. (GEANKOPLIS, 1998).

Segundo Geankoplis (1998), o adsorvente geralmente tem a forma de pequenas partículas em um leito fixo nos processos industriais, sendo que o fluido é passado através do leito e as partículas sólidas absorvem os componentes do fluido.

Quando o leito está quase saturado, o fluxo para e o leito é regenerado termicamente ou por outros métodos, para que ocorra uma desorção, permitindo que o material adsorvido seja recuperado e o adsorvente sólido esteja pronto para outro ciclo do processo. (GEANKOPLIS, 1998).

Segundo Perry (1997), os adsorventes são materiais naturais ou sintéticos de estrutura amorfa ou microcristalina, sendo que os mais usados em larga escala, em ordem de volume de vendas, são o carvão ativado, as peneiras moleculares, sílica gel e alumina ativada.

2.9.1 Carvão ativado

Carvão ativado é o nome comercial de um tipo de adsorvente, definido como um produto carbonáceo não perigoso, processado, com uma estrutura porosa e uma grande área de superfície interna. (WYPYCH, 2001).

Segundo Wypych (2001), devido às suas propriedades de superfície predominantemente hidrofóbicas, o carvão ativado adsorve preferencialmente substâncias orgânicas e outros compostos não polares das fases gasosa e líquida.

As grandes superfícies específicas do carvão ativado devem-se especificamente aos seus microporos. O volume dos poros do carvão ativado é geralmente maior que 0,2 mL/g, e a área da superfície interna é geralmente maior que 400 m²/g. Comercialmente, ele geralmente encontra-se disponível na forma granular ou em pó. (WYPYCH, 2001).

A adsorção usando carvão ativado é bem estabelecida para a remoção de moléculas orgânicas de soluções aquosas, mas é bem menos extensa para a remoção de metais pesados tóxicos. (SENGUPTA & MARCUS, 2005).

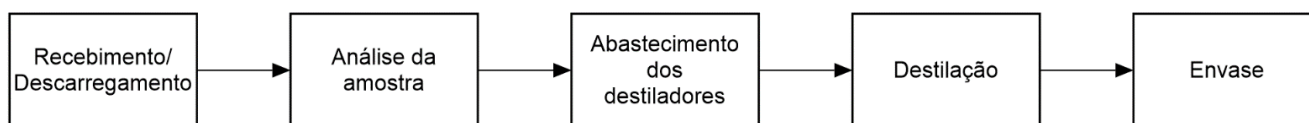
Segundo Wypych (2001) o carvão ativado é basicamente hidrofóbico, entretanto, um alto teor de umidade relativa pode afetar significativamente sua capacidade de adsorção.

3 MATERIAL E MÉTODO

3.1 PROCESSO DE RECUPERAÇÃO DO SOLVENTE

O procedimento funcional de recuperação de solvente sujo realizado pela empresa encontra-se representado na Figura 1.

Figura 1 - Etapas do processo de recuperação do solvente sujo



Fonte: do autor, 2019.

3.1.1 Recebimento e descarregamento

O processo tem início com a chegada do veículo de transporte podendo ser: a granel (tanque), sider., ou carroceria aberta (carga seca), para fazer o descarregamento.

No processo à granel, o veículo é conduzido até uma rampa de descarregamento, sendo posteriormente realizado o isolamento da área e o checklist do veículo, da carga e da bomba a ser utilizada. Após o procedimento inicial, realiza-se a coleta de uma amostra do resíduo, que é levada até o laboratório para análise, para posteriormente ser designado e identificado o tanque que receberá o resíduo. Através de uma bomba de transferência é realizado o bombeamento do resíduo para um dos seis tanques, por encanamento fixo.

No processo sider (embalagens de 1 a 1000 L) o veículo é conduzido até próximo a uma rampa de descarregamento, sendo posteriormente realizado a abertura das lonas, o isolamento da área e o checklist do veículo e da carga. Após os procedimentos iniciais é liberado o descarregamento da matéria-prima, realizado por empilhadeiras ou paleteiras manuais, conduzindo a matéria-prima até uma das rampas de descarregamento ou ao setor de abastecimento de solventes. Após o descarregamento realiza-se a coleta de uma amostra do resíduo, em modo de amostra composta por se tratar de embalagens fracionadas, que é levada até o laboratório para análise.

No processo de carga seca ou carroceria aberta (embalagens de 1 a 1000 L) o veículo é conduzido até próximo a uma rampa de descarregamento, sendo posteriormente realizado a abertura das portas, o isolamento da área e o checklist do veículo e da carga. Após os procedimentos iniciais é liberado o descarregamento da matéria-prima, realizado por empilhadeiras ou paleteiras manuais, conduzindo a matéria-prima até uma das rampas de descarregamento ou ao setor de abastecimento de solventes. Após o descarregamento realiza-se a coleta de uma amostra do resíduo, em modo de amostra composta por se tratar de embalagens fracionadas, que é levada até o laboratório para análise e identificação.

3.1.2 Abastecimento dos destiladores

Para o processo de abastecimento dos destiladores, em caso de produtos contendo benzeno, é utilizado a bomba de transferência específica, utilizada para abastecer um dos destiladores (de um total de 5) por meio de um encanamento de abastecimento. O resíduo de três dos seis tanques, próprios para produtos contendo benzeno, é destinado a esse destilador.

Os demais produtos são direcionados aos destiladores restantes, através de uma segunda bomba de transferência. Os outros três dos seis tanques são destinados a esses destiladores.

3.1.3 Destilação

Após o abastecimento é iniciado o processo de destilação do produto, processo conhecido como “destilação simples em circuito fechado”. O produto é aquecido por uma serpentina onde circula óleo térmico (por calor proveniente da queima de lenha ou de óleo combustível) em uma fornalha localizada a mais de 50 m do destilador, evitando o contato do produto com a fonte de calor (fogo).

O aquecimento deste produto é controlado por meio do monitoramento de dois termômetros em cada destilador, que indicam a temperatura de entrada e saída do óleo no destilador, sendo a temperatura controlada conforme grau de evaporação do produto.

Quando o produto alcança o grau de evaporação, a temperatura é controlada por um terceiro termômetro, além de um manômetro, que sempre indicará uma marcação baixa por se tratar de um sistema não-pressurizado. O produto (vapor) sobe até uma torre de resfriamento onde circula água e faz com que esse vapor volte para a forma líquida, isenta de contaminantes.

O produto já em forma líquida desce até um tanque de armazenamento provisório, identificado com a letra “D”, seguido do número do respectivo destilador. O tanque “D” possui uma válvula para que qualquer vapor não condensado no primeiro processo de resfriamento passe novamente por uma segunda torre de resfriamento. Ainda não sendo o suficiente, para a completa condensação deste vapor, o mesmo passará por um filtro de carvão ativado, com o objetivo de ter qualquer contaminação prejudicial ao meio ambiente ao ser liberado na atmosfera.

Com o término da destilação o envase dos resíduos resultantes do processo é realizado através de uma válvula localizada na parte de trás do destilador, conduzindo os resíduos para tambores de 200 L e armazenando-os no setor de estoque de resíduos.

3.1.4 Envase

Em decorrência das análises em laboratório, seleciona-se os produtos a serem utilizados na formulação do solvente e transporta-se (com auxílio de empilhadeiras) até próximo a bomba de transferência no setor de formulação e envase de solventes. Em seguida utiliza uma bomba para realizar a mistura dos produtos. Com os produtos já próximos do tanque formulador em IBC, realiza-se o abastecimento do mesmo.

Após formulado o produto e testado, efetua-se o envase do tanque para tambores metálicos de 200 L ou IBC's de 1000 L, os quais recebem as identificações e são armazenados para o envio (transporte).

Em caso de embalagens fracionadas, os produtos formulados são liberados para o processo de embalagem. A coleta das embalagens é feita no setor do almoxarifado, podendo as mesmas variar de 225 mL à 50 L. Em seguida efetua-se o envase com o auxílio de bomba de

transferência. As embalagens menores (5 L) são levadas ao setor de almoxarifado para serem plastificadas com o auxílio de uma embaladeira e posteriormente armazenadas para o transporte. Embalagens maiores que 5 L, são diretamente armazenadas para o envio (transporte).

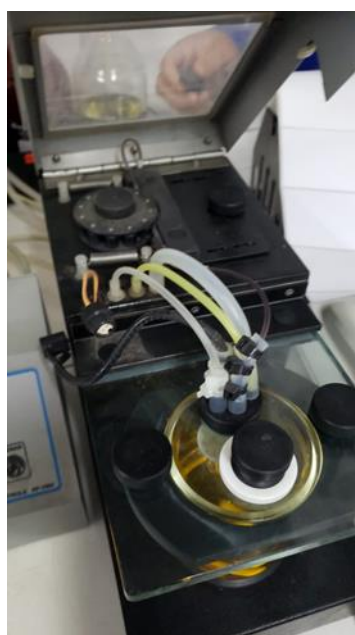
3.2 MATERIAIS

Para o teste de redução de umidade foram utilizadas duas amostras de solvente, uma do solvente A e uma do solvente B, ambas coletadas pela própria empresa. Como agentes dessecantes foram utilizados dois compostos em estado sólido, cloreto de cálcio e sulfato de cobre II. Para a medição da umidade foi utilizado um titulador Karl Fischer com o emprego de uma solução de Karl Fischer.

Para o teste de redução de coloração do solvente por adsorção utilizou-se carvão ativado e uma amostra de um solvente C.

Todos os equipamentos e compostos utilizados foram fornecidos pela própria empresa para os testes.

Figura 2 - Titulador Karl Fischer utilizado para análise da umidade



Fonte: do autor, 2019.

3.3 METODOLOGIA

3.3.1 Teste de umidade

Inicialmente foi feita a medição da umidade de uma amostra do solvente A e uma amostra do solvente B em um titulador Karl Fischer.

Em seguida, em uma proveta foram adicionados 100mL de uma amostra do solvente A, e logo em seguida, foi adicionado 5 g de cloreto de cálcio, seguido do lacre da proveta com papel-alumínio para evitar contato com o ar. Passado algum tempo, a umidade foi novamente medida em um titulador Karl Fischer, em duas condições diferentes de tempo e agitação. Ao término do processo, foi realizado um segundo procedimento para o solvente A, utilizando sulfato de cobre (II).

O mesmo processo foi realizado em seguida com uma amostra do solvente B.

3.3.2 Teste de adsorção com carvão ativado

Em um becker foram adicionados 300 mL de uma amostra do solvente C após o processo de destilação. Em seguida, foi adicionada uma pequena quantidade de carvão ativado no becker, com o intuito de verificar a alteração na coloração.

3.4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.4.1 Teste de umidade

A umidade das amostras após a adição do dessecante foi medida em duas condições diferentes de tempo e agitação, utilizando as mesmas quantidades de solvente e dessecante. Os resultados são descritos na Tabela 1.

Tabela 1 - Resultados do teste de umidade.

Amostra	Umidade Inicial (%)	Agente Dessecante	Após 30 min em repouso (%)	Após 15 min com agitação (%)
Solvente A	4,6	Cloreto de cálcio	4,91	6,03
		Sulfato de cobre (II)	4,98	4,83
Solvente B	10,97	Cloreto de cálcio	11,2	10,9
		Sulfato de cobre (II)	11	10,9

Fonte: do autor, 2019.

Em diferentes condições de tempo e agitação, observa-se que não houve nenhuma redução nas quantidades de umidade, para nenhuma das amostras e com nenhum dos agentes dessecantes.

Segundo os dados fornecidos pela empresa, uma variação de até 3% no valor da umidade é considerada aceitável.

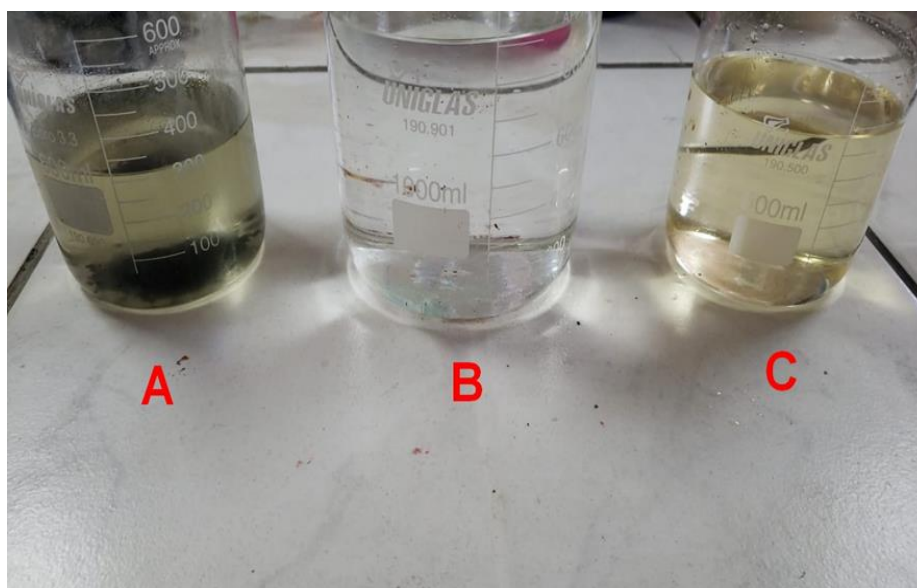
Esperava-se uma diminuição nos valores iniciais de umidade. Dessa forma, constata-se que os agentes dessecantes não alteraram os valores iniciais da umidade dos solventes em contraste aos resultados esperados.

Especula-se que a principal causa desse comportamento seja a grande quantidade de umidade presente nas amostras, o que exige testes com outras concentrações de dessecantes, para uma mesma quantidade de amostra, para uma eventual análise.

3.4.2 Teste de adsorção com carvão ativado

Após a adição do carvão ativado no becker contendo uma amostra do solvente C, foram dispostos três recipientes um ao lado do outro, para fins de comparação, conforme a Figura 3.

Figura 3 - Comparação visual entre amostras do solvente C.



Fonte: do autor, 2019.

O recipiente contendo a amostra do solvente C após a adição de carvão ativado (A) foi disposto ao lado de uma amostra do solvente C antes do processo de destilação (B) e de uma amostra do solvente C após o processo de destilação (C)

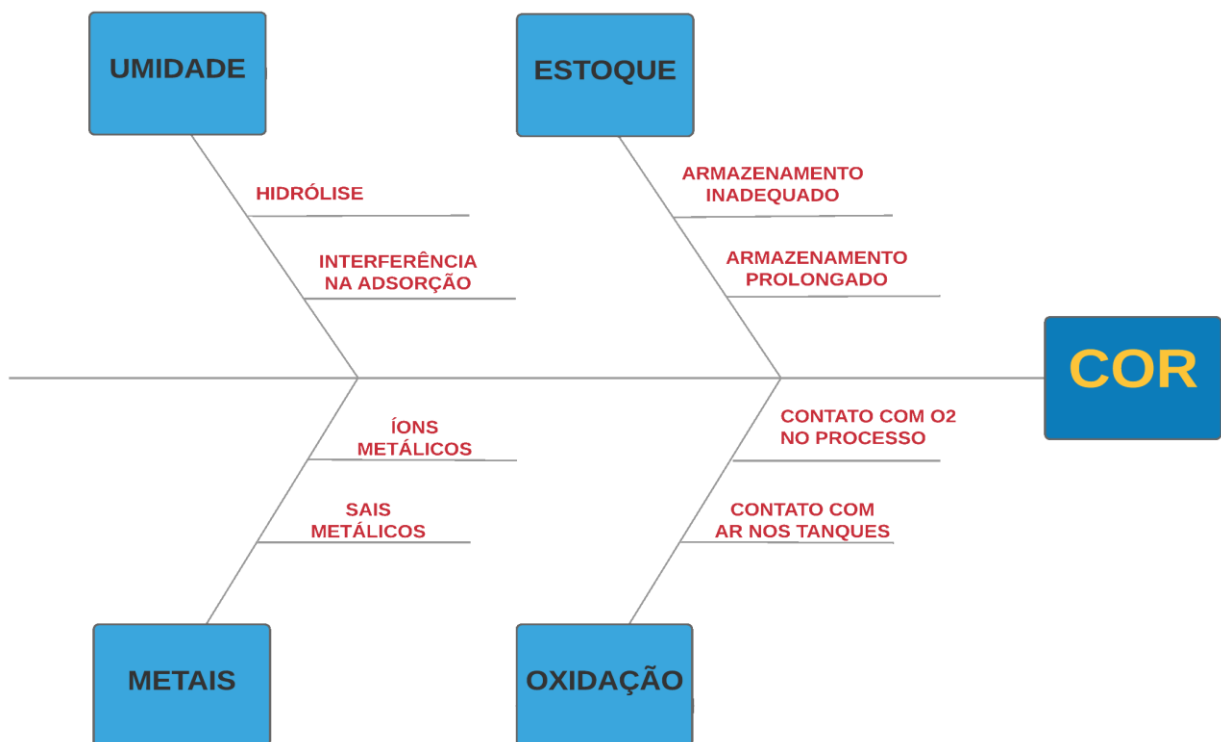
O principal problema em relação a cor da amostra do solvente é totalmente visual, uma vez que sua coloração pode dar a impressão de que o produto possui qualidade baixa.

Conforme é observado na figura, percebe-se que a adição do carvão ativado na amostra reduziu uma pequena quantidade da coloração amarela do solvente C. Em contrapartida, ela adquiriu uma coloração turva, proveniente do contato com o carvão ativado.

Embora o carvão ativado seja eficiente na redução de contaminantes orgânicos de uma solução, ele apresenta pouca eficácia na redução de certos minerais e de compostos metálicos. Dessa forma, o aspecto adquirido pelo solvente C após o contato com o carvão ativado pode ser o indicativo da presença de metais ou sais metálicos dissolvidos na solução, o que explicaria a baixa eficiência do processo de adsorção nesse caso. Outro fator que pode estar influenciando na adsorção é a possível presença de um alto teor de umidade na amostra.

A Figura 4 apresenta um diagrama de causa e efeito com os possíveis fatores que podem estar resultando na coloração do solvente na empresa.

Figura 4 - Possíveis causas da coloração do solvente recuperado.



Fonte: do autor, 2019.

4 CONCLUSÃO

Pode-se constatar que os agentes dessecantes cloreto de cálcio e sulfato de cobre (II) se mostraram ineficientes na redução da umidade das amostras de solvente A e B, dado o alto teor de umidade presente no solvente. Dessa forma, sugere-se a realização de testes com outras concentrações dos agentes dessecantes para as mesmas quantidades das amostras A e B, bem como a utilização de alternativas ao cloreto de cálcio e sulfato de cobre (II), como a sílica gel, por exemplo. Por fim aconselha-se a realização de um teste para avaliar a umidade dos dessecantes antes do teste de redução de umidade.

Conforme observado no teste de adsorção, pode-se constatar que o carvão ativado não se mostrou a melhor alternativa na redução da coloração do solvente, que provavelmente apresenta metais ou sais metálicos em sua composição, o que inviabiliza a implementação de um sistema de adsorção baseado em colunas de carvão ativado.

Em virtude disso, como sugestão, recomenda-se a realização de um teste de cromatografia com o solvente sujo antes da destilação e após o processo, a fim de identificar de maneira mais eficaz os possíveis agentes causadores da coloração amarelada do produto. Também recomenda-se a utilização de outros adsorventes comerciais, como as zeólitas, visando uma alternativa mais eficiente ao carvão ativado para reduzir a coloração do solvente. Também recomenda-se a realização de um teste de umidade na amostra C, a fim de constatar o teor de umidade da amostra.

REFERÊNCIAS

- AGRICULTURAL MARKETING SERVICE. **Technical Evaluation Report – Copper Sulfate**, 2015. Acesso no dia 16 de Outubro de 2019. Disponível em: <https://www.ams.usda.gov/sites/default/files/media/Copper%20Sulfate%203%20TR%202015.pdf>
- AID, J. R. III. **Construction of distillation solvent recovery system**. (1960) *Masters Theses*. 2673.
- AMERICAN SOCIETY OF HEATING, REFRIGERATING AND AIR-CONDITIONING ENGINEERING. **Ashrae Handbook Fundamentals**, 2005.
- BOWER, J. H. **Comparative Efficiencies of Various Dehydrating Agents Used dor Drying Gases (A Survey of Commercial Drying Agents)**. *Bureau of Standards Journal of Research*, Vol. 12, February 1934.
- ERTAS, A.; ANDERSON, E. E.; KIRIS, I. **Properties of a new liquid desiccant solution—Lithium chloride and calcium chloride mixture**. *Solar Energy*, 49, 3, 205-212, Sep. 1992.
- FLICK, E. W. **Industrial Solvents Handbook**. Fifth Edition. United States of America: Noyes Data Corporation, 1998.
- GARRET, D. E. **Handbook of Lithium and Natural Calcium Chloride**. Elsevier Ltd, 2004.
- GEANKOPLIS, C. J. **Procesos de transporte y operaciones unitarias**. 3ª Edición. Compañoa Editorial Continental, México, 1998.
- GORÁK, A.; SORENSEN, E. **Distillation: Fundamentals and Principles**. Elsevier Inc., 2014.
- JOSHI, D. R.; ADHIKARI, N. **An Overview on Common Organic Solvents and Their Toxicity**. *Journal of Pharmaceutical Research International*, 23, 8, 1-18, Jun. 2019.
- MARCUS, Y. **The Properties of Solvents – Wiley Series in Solution Chemistry: Volume 4**. Chichester, West Sussex, England: John Wiley & Sons Ltd, 1998. Reprinted October 1999.
- MCPARLAND, M.; BATES, N. **Toxicology of Solvents**. Rapra Technology Limited, 2002.
- PERRY, R. H. **Perry's Chemical Engineer's Handbook**. 7th ed. The McGraw-Hill Companies Inc., 1997.
- REICHARDT, C. **Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry**. Third, Updated and Unlarged Edition. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2003.
- ROHRSCHEIDER, L. **Anal. Chem**, 45 (1973) 1241.
- SENGUPTA, A. K.; MARCUS, Y. **Ion Exchange and Solvent Extraction: A Series of Advances, Volume 16**. 1st Edition. 2005.

SMALLWOOD, I. M. **Solvent Recovery Handbook**. Second Edition. Blackwell Science Ltd, 2002.

SNYDER, L. R. **Classification of the Solvent Properties of Commons Liquids**. *Journal of Chromatographic Science*, 16, 6, 223-234, Jun. 1978.

URBAN, P. Jr. **Removal of Color Impurities from Organic Compounds**. United States Patent Office, US2744938A. Patented May 8, 1956.

WILSON, R. E.; WYLDE, E. P. **The Vapor Pressure of Volatile Solvents**. *Industrial and Engineering Chemistry*, 15, 8, 801-809, Aug. 1923.

WYPYCH, G. **Handbook of Solvents**. Toronto, Canada: ChemTec Publishing, 2001.