

RECICLAGEM DE SOLVENTES: UTILIZAÇÃO EM ATIVIDADES DE ENSINO E PESQUISA

Graziela S. Almeida¹, Marcos P. A. Campos².

¹Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio de Janeiro. Aluna de graduação de bacharelado em Química e bolsista de Iniciação Científica.

² Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio de Janeiro. Professor de Química Orgânica e Orientador.

Palavras-Chave: Laboratórios de química, recuperação e sustentabilidade ambiental.

Introdução

Nos laboratórios de química todos os dias são utilizados solventes orgânicos, tanto nas aulas práticas quanto nos laboratórios de pesquisa. Associado a este uso, há um custo alto para compra de reagentes, como também para o descarte, que é feito por incineração. Atualmente há grande preocupação com a poluição do ar, uma vez que a incineração de solventes é feita a altas temperaturas, podendo gerar formação de substâncias tóxicas e nocivas (Latyki, 2017). Assim é importante a prática de recuperação e reciclagem desses solventes para promover e incentivar a sustentabilidade ambiental.

A principal técnica para recuperação de solventes orgânicos é a destilação fracionada, que consiste na separação de líquidos em função da diferença de seus pontos de ebulição. Combinações de tratamentos físicos (destilações) e químicos podem ser utilizados dependendo do nível de contaminação e pureza do solvente desejado (Armarego; Chai, 2009).

Para a análise dos solventes, quando não é conhecido o nível de contaminação, pode-se utilizar a cromatografia a gás (Latyki, 2017). A técnica servirá como ponto de partida para avaliar os resultados obtidos e o grau de contaminação dos solventes. A comparação dos cromatogramas de solventes novos com amostras de solventes usados e após os tratamentos, indica a eficiência do(s) processo(s). Os índices de refração de líquidos, medida que avalia a pureza de líquidos, também é uma ferramenta utilizada. Quando comparado o índice de refração experimental com o valor registrado na literatura podemos ter uma ideia da pureza daquele solvente (Engel et al., 2013). Assim, quanto mais próximo o valor medido experimentalmente daquele registrado na literatura, maior a pureza da amostra.

Este trabalho tem alguns objetivos. O primeiro é a identificação de qual o tratamento mais apropriado dos solventes identificados para descarte e utilizados no IFRJ. O segundo objetivo é que seja utilizado o melhor procedimento identificado para a recuperação dos solventes nas aulas experimentais, para orientar os alunos de como proceder a reciclagem destes solventes, contribuindo para a sustentabilidade ambiental e para a formação dos futuros profissionais da química. Finalmente o terceiro objetivo, é aplicar o procedimento desenvolvido neste trabalho à solventes industriais, muito mais baratos, e transformá-los em solventes de grau de pureza P.A. ou superior, para que sejam utilizados nos laboratórios de aulas experimentais e nos laboratórios de pesquisa.

Materiais e Métodos

Inicialmente foi feito um levantamento da quantidade de solventes prontos para descarte e foram selecionados para iniciar os tratamentos os seguintes solventes: acetato de etila, hexano, etanol, clorofórmio e diclorometano.

Na primeira etapa do tratamento, todos os solventes passaram pelo processo de destilação fracionada. Para isso, foram utilizadas colunas com 60 cm de comprimento, isoladas

à vácuo e com recheio de anéis de Raschig (feitos de vidro)(**Figura 1**). A aparelhagem de destilação foi montada e todos os solventes foram destilados no seu ponto de ebulição como mostrado na tabela 1.

Figura 1: Coluna com recheio.



Fonte: Autoria própria.

Tabela 1: Pontos de ebulição dos solventes (Morita; Assumpção, 2001).

Solvente	Acetato de etila	Hexano	Etanol	Clorofórmio	Diclorometano
Ponto de Ebulição	77,1°C	68,7 °C	78,4°C	61,2° C	40° C

Após a destilação, parte do volume do destilado foi utilizado para os tratamentos químicos de purificação, que constituem a segunda etapa do tratamento proposto.

A metodologia utilizada para cada tratamento químico é sumarizada a seguir: (Armarego; Chai, 2009; Morita; Assumpção, 2001; Neto et al., 2011; Oiano et al., 2014).

Acetato de Etila - Foi adicionado solução de carbonato de sódio 5%, seguida de lavagens com solução saturada de cloreto de cálcio (CaCl_2) por 2 vezes. O solvente é colocado em um frasco com adição de sulfato de sódio anidro por 4 horas ou por uma noite. A seguir, o sulfato de sódio é separado por filtração e o solvente é destilado com adição de óxido de cálcio (CaO) recolhendo a fração em seu ponto de ebulição.

Hexano - O solvente é colocado em um frasco e é agitado em placa de agitação com ácido sulfúrico concentrado por 20 min. Este processo é repetido por três vezes. Após separação da fase orgânica, o solvente retorna ao frasco para agitação com solução saturada de permanganato de potássio em 10% de ácido sulfúrico. Em seguida, a fase orgânica é tratada, ainda no funil de separação, com solução de carbonato de sódio a 10% por duas vezes. Por fim é feita a lavagem do solvente com água destilada. O solvente é colocado em um frasco com adição de sulfato de sódio anidro por 4 horas ou por uma noite e é destilado e recolhido a fração referente ao seu ponto de ebulição.

Etanol – Foi feita apenas sua destilação fracionada utilizando a mesma coluna de fracionamento (**figura 1**), recolhendo a fração em seu ponto de ebulição.

Diclorometano - No funil de separação, foram feitas sucessivas lavagens do solvente com ácido sulfúrico concentrado até que a camada do ácido permaneça incolor. Após separação das fases, o solvente foi lavado por duas vezes com água destilada seguido por lavagem com solução a 10% de carbonato de sódio e novamente com água. O solvente foi colocado em um frasco com adição de sulfato de sódio anidro por 4 horas ou por uma noite. Passado este tempo, o sulfato é filtrado e o solvente é destilado e recolhido a fração referente ao seu ponto de ebulição.

Clorofórmio - Foram feitas duas lavagens consecutivas com ácido sulfúrico concentrado e depois com água destilada. Para secagem é adicionado sulfato de sódio anidro e deixado em repouso por 4 horas. Após o período de secagem o sulfato é retirado por filtração e o solvente é destilado, recolhido a fração referente ao seu ponto de ebulição.

Para análises dos resultados foi utilizado cromatógrafo a gás (Shimadzu GC-2010 Plus). As amostras dos solventes foram acomodadas em vials de 1,5 ml. As amostras de referência consistiam em solvente grau HPLC e PA. Para análise de eficiência do tratamento foi utilizado amostras do solvente; destilado, destilado + tratamento químico e usado (antes dos tratamentos). O volume injetado foi de 1 uL para cada amostra de solvente. Foi utilizado o nitrogênio como gás de arraste a vazão de 1,0 ml min⁻¹.

Tabela 2: Dados do cromatógrafo a gás Shimadzu GC-2010 Plus.

Coluna	Detector	Temp. do injetor	Temp. do forno	Temp. da coluna	Gradiente de temperatura	Razão Split
95% polidimetil siloxano (PDMS), 5% fenil)	Ionização de chama (FID)	250°C	200°C	50°C	50°C em 1 min	1:50
					10°C/min até 80°C	
					20°C/min até 200°C	

Para medições dos índices de refração foi utilizado o refratômetro de bancada Abbé (marca Carl Zeiss), seguindo a técnica de medida descrita na literatura (Engel et al., 2013). As medidas foram feitas à 21°C, sendo feita correção de temperatura para ser possível comparação com os valores reportados na literatura que indicam medida realizada a 20°C.

Resultados e Discussão

Inicialmente foram utilizadas colunas de Vigreux nas destilações fracionadas, porém após análise dos cromatogramas foram observadas ineficiências nas destilações, uma vez que havia grande semelhança do cromatograma do solvente destilado com o cromatograma do solvente usado e sem tratamento. Por isso, foram utilizadas colunas de 60 cm de comprimento recheadas de anéis de Raschig, encamisadas a vácuo. Os anéis de Raschig aumentam a superfície de contato entre as fases líquido e vapor, aumentando assim a eficiência da separação de eventuais impurezas líquidas (Henley; Seader, 1981). O isolamento a vácuo contribui para um aquecimento mais uniforme e contínuo minimizando a interferência de correntes de ar na

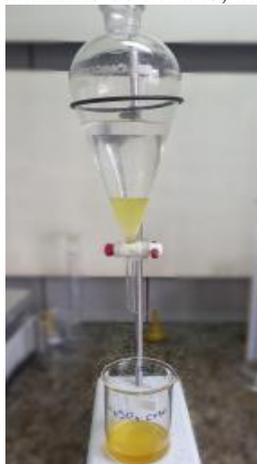
superfície da coluna. Para todos os solventes estocados não foi possível conhecimento da origem de seu uso, ou seja, os possíveis contaminantes não puderam ser especificados e consequentemente nenhum procedimento específico de purificação pode ser utilizado.

Independente do uso anterior dos solventes destinados ao descarte e agora recuperados, as contaminações mais comuns bem como os tratamentos utilizados neste trabalho para cada solvente são discutidos abaixo.

O Acetato de Etila pode se decompor em ácido acético e etanol, sendo os principais contaminantes presentes. Logo, com o destilado é feito o tratamento químico, adicionando carbonato de sódio que irá neutralizar o ácido acético que pode estar presente, e a solução de CaCl_2 atuará na separação do etanol. As duas fases aquosas contendo as impurezas são descartadas. Para a retirada da água foi utilizado o sulfato de sódio anidro que irá adsorver moléculas de água. Por fim para total eliminação de água, foi utilizado óxido de cálcio (CaO) que irá reagir com a água formando hidróxido de cálcio insolúvel no meio e que não destila (Armarego; Chai, 2009).

As principais impurezas do n-Hexano são hidrocarbonetos insaturados que podem ser tratados com agitação intensa do solvente com ácido sulfúrico concentrado. A agitação com H_2SO_4 concentrado tem por objetivo remover os insaturados e hidrocarbonetos aromáticos (promovendo a sua sulfonação), graxas, derivados sulfurados e ftalatos (Armarego; Chai, 2009; Oiano et al., 2014). O n-Hexano submetido a agitação com H_2SO_4 concentrado, indicou presença de contaminantes devido apresentar coloração amarelada (**Figura 2**). É recomendado agitação até o ácido ficar incolor, assim, foram feitas 3 lavagens com ácido. Após adição da solução saturada de permanganato com 10% ácido sulfúrico ao solvente, não ocorreu mudança de coloração, indicando não haver presença de contaminantes, já que não ocorreu a oxidação do permanganato que causaria mudança de sua coloração pelas impurezas presentes. Para neutralizar o ácido residual é adicionado à solução de carbonato de sódio a 10% e depois é feito lavagens com água para retirada de resíduo restante.

Figura 2: Tratamento do hexano, adição de H_2SO_4



Fonte: Autoria própria.

O Clorofórmio é um solvente que se decompõe na presença de luz, formando compostos como fosgênio (COCl_2). O ácido sulfúrico concentrado adicionado irá oxidar qualquer matéria orgânica presente no solvente (Neto et al., 2018). Geralmente levando os contaminantes a ácidos carboxílicos e lavagens com água eliminam os resíduos de fosgênio e ácidos presentes. Semelhante ao clorofórmio, o tratamento do Diclorometano consiste em lavagens com ácido até que a camada do ácido permaneça incolor, indicando o consumo prováveis de impurezas (Armarego; Chai, 2009). Nesta amostra de Diclorometano foi necessária apenas uma lavagem para o ácido permanecer incolor. O solvente foi então neutralizado com lavagem com carbonato de sódio e água

Para o tratamento do Etanol foi feita apenas a destilação, obtendo bons resultados com

os dados cromatográficos parecidos com a referência de grau PA. Não existe um processo químico genérico para purificação do etanol, a menos que se conheça os possíveis contaminantes. Assim, a destilação ainda é o melhor método genérico para sua purificação.

Análise dos cromatogramas.

Os cromatogramas obtidos para o Hexano destilado e tratado quimicamente mostraram que os tratamentos foram eficientes em comparação aos cromatogramas de referência das amostras de grau HPLC. (Figura 3)

O tratamento apenas com destilação do Acetato de Etila mostrou através de seu cromatograma uma boa eficiência de purificação quando comparado aos cromatogramas referências de pureza PA e HPLC. (Figura 4)

Figura 3: Cromatograma do Hexano.

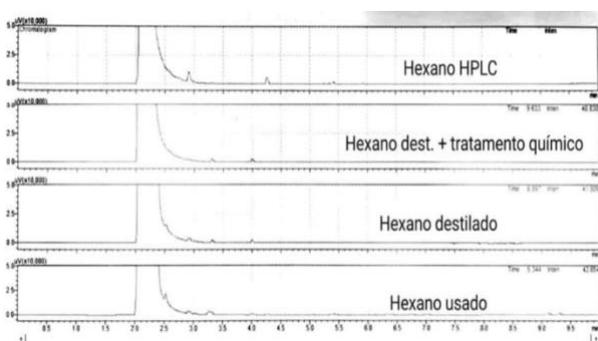
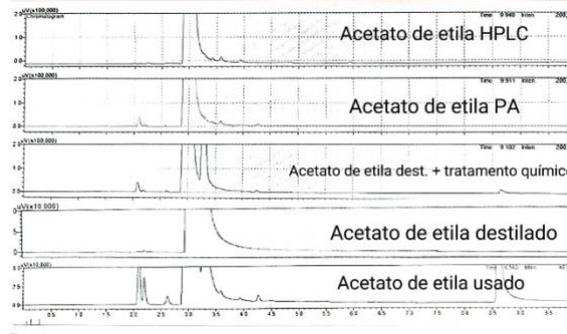


Figura 4: Cromatograma do Acetato de Etila.



Apenas com destilação do etanol obteve-se cromatograma semelhante e até melhor ao cromatograma da amostra de solvente grau PA (Figura 5)

Para o Diclorometano foram obtidos resultados positivos, com cromatogramas semelhantes ao cromatograma deste solvente de grau PA. (Figura 6)

Figura 5: Cromatograma do Etanol.

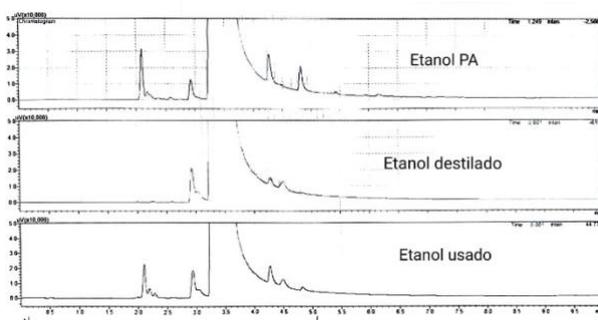
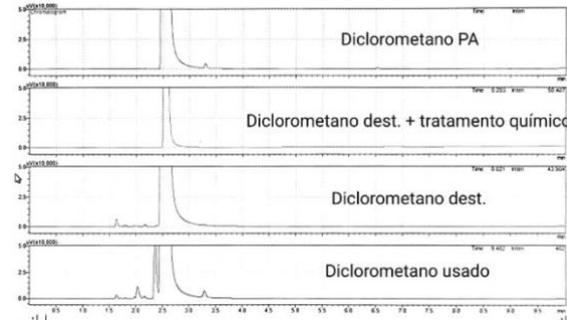


Figura 6: Cromatograma do Diclorometano.



Os resultados cromatográficos do clorofórmio mostraram que é necessário a repetição da análise devido à semelhança entre os cromatogramas do solvente usado e tratados, o que não foi possível devido a pouco volume do solvente usado. Repetição dos tratamentos com Clorofórmio serão feitos à medida que tenhamos maior volume desse solvente.

Análise dos resultados de índice de refração.

Os valores de índice de refração com a devida correção de temperatura, foram medidos nas amostras dos solventes com seu maior grau de pureza e também para amostras usadas, amostras destiladas e tratadas quimicamente. Os resultados obtidos das amostras de solventes destiladas e tratadas quimicamente apresentaram valor próximo a referência quando comparados aos valores obtidos nos solventes sem tratamento, como pode ser visto na tabela 3.

Tabela 3: Índices de refração medidos no refratômetro de Abbe e Índices de refração de acordo com Índice Merck (O'neil, 2013).

Índice de refração (n_D^{20})	Acetato de etila	n - Hexano	Etanol	Clorofórmio
Valor na literatura	1,3719	1,375	1,361	1,44845
Amostra solvente HPLC	1,37445	1,38145	1,36445	1,44645
Amostra solvente usado	1,36945	1,38045	1,36145	1,43645
Amostra solvente destilado	1,37345	1,3800	1,36545	1,44845
Amostra solvente tratado quimicamente	1,37445	1,37945	—	1,43645

Os resultados da tabela acima mostram que para todos os solventes tratados, os valores de índice de refração da amostra destilada e/ou tratada quimicamente mostraram resultados próximos ao valor de referência da literatura. Estes resultados indicam que os procedimentos utilizados neste trabalho cumpriram os objetivos propostos inicialmente.

Conclusões

Com os resultados obtidos é possível verificar que os métodos utilizados mostraram resultados rápidos e de fácil execução, permitindo a recuperação dos solventes em grau de pureza semelhante ou, em alguns casos, até melhor que os solventes comprados e utilizados no campus do IFRJ. Apesar de alguns resultados não esperados, havendo necessidade de repetição nas análises e até tratamentos para confirmação de resultados, pode-se concluir que a técnica funciona já que os resultados para a destilação do acetato de etila, n-hexano, etanol e diclorometano mostraram um resultado de semelhança para o solvente de grau PA. Adiante será possível seguir com o projeto com a compra de lotes de solvente industrial, para aplicação dos tratamentos testados em larga escala, contribuindo como uma alternativa de reuso destes solventes, evitando a formação de novos resíduos. Visto isso, a recuperação dos solventes contribui para a redução dos custos com a compra de lotes de solvente novos, além de proporcionar uma significativa redução dos gastos referentes ao descarte (transporte e incineração).

Referências

- 1) ARMAREGO, W. L. L.; CHAI C. L. L., **Purification of Laboratory Chemicals**, 6th edition, Elsevier 2009.
- 2) ENGEL, R.G., Kriz, G.S., LAMPAM, G.M., PAVIA, D.L., **Química Orgânica Experimental**, Cengage Learning, 2013. Refratometria, pg 297-301.
- 3) HENLEY, E. J.; SEADER, J. D. **Equilibrium-Stage Separation Operations in Chemical Engineering**, New York, John Wiley & Sons, 1981.



- 4) LATYKI, B. L. **Comparação entre os métodos de recuperação de solvente industrial por destilação simples e fracionada.** 2017. 57 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Engenharia Química) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Ponta Grossa, 2017.
- 5) MORITA, T. & ASSUMPCÃO, R. M. V. **Manual de soluções, reagentes e solventes: padronização, preparação, purificação.** 11ª ed., Edgard Blücher LTDA, São Paulo, 2001.
- 6) NETO, João O. et al. **Metodologias rápidas e de baixo custo para tratamento e recuperação de alguns solventes orgânicos, utilizados em separações cromatográficas.** Embrapa. Disponível em <<https://www.alice.cnptia.embrapa.br/alice/bitstream/doc/894736/1/2011025.pdf>>. Acesso em: 24 de agosto de 2024.
- 7) O'NEIL, M. J. **The Merck index: an encyclopedia of chemicals, drugs, and biologicals.** 15th edition Cambridge, MA: The Royal Society of Chemistry, 2013.
- 8) OIANO, N. J. et al. Repositório Embrapa de informação tecnológica. **Purificação do n-hexano comercial para aplicação em investigações fitoquímicas.** São Carlos, SP, 2014. Disponível em: <<https://www.embrapa.br/busca-de-publicacoes/-/publicacao/894736/metodologias-rapidas-e-de-baixo-custo-para-tratamento-e-recuperacao-de-alguns-solventes-organicos-utilizados-em-separacoes-cromatograficas>>. Acesso em: 24 de agosto de 2024.