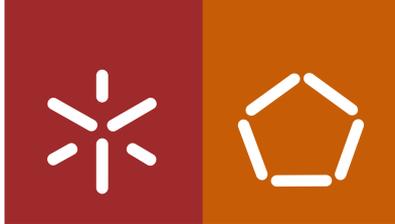


Universidade do Minho
Escola de Engenharia

Sílvia Paula Ferreira Bicudo da Ponte

**Reciclagem de Solventes Orgânicos não
Halogenados: Recuperação de Acetonitrilo
de Resíduos de HPLC**



Universidade do Minho

Escola de Engenharia

Sílvia Paula Ferreira Bicudo da Ponte

**Reciclagem de Solventes Orgânicos não
Halogenados: Recuperação de Acetonitrilo
de Resíduos de HPLC**

Dissertação de Mestrado
Mestrado Integrado em Engenharia Biológica
Ramo Tecnologia Química Alimentar

Trabalho realizado sob a orientação do
Professor Doutor João Peixoto

DECLARAÇÃO

Nome Sílvia Paula Ferreira Bicudo da Ponte

Endereço electrónico: sbicudo@portugalmail.com

Telefone: 925031052 / 919020091

Número do Bilhete de Identidade: 10855129

Título dissertação Reciclagem de Solventes Orgânicos não Halogenados: Recuperação de Acetonitrilo de Resíduos de HPLC

Orientador(es): Professor Doutor João Peixoto

Ano de conclusão: 2013

Designação do Mestrado: Engenharia Biológica – Ramo Tecnologia Química Alimentar

É AUTORIZADA A REPRODUÇÃO INTEGRAL DESTA DISSERTAÇÃO APENAS PARA EFEITOS DE INVESTIGAÇÃO, MEDIANTE DECLARAÇÃO ESCRITA DO INTERESSADO, QUE A TAL SE COMPROMETE;

Universidade do Minho, ___/___/_____

Assinatura: _____

*“Every great and deep difficulty bears in itself
its own solution. It forces us to change our thinking in order to find it.”*

Niels Bohr

Para os meus queridos pais.

Agradecimentos

A elaboração desta tese faz parte de um percurso permeado por diversos desafios, surpresas, incertezas, deceções e alegrias. Apesar do trabalho solitário, inerente ao processo, este reúne vários contributos, sem os quais esta investigação não teria sido possível.

O meu encarecido, profundo e sentido agradecimento é dirigido àqueles que contribuíram para a concretização desta dissertação, estimulando emocional e intelectualmente.

Ao meu Orientador, Professor Doutor João Peixoto, professor no Departamento de Engenharia Biologia (DEB) da Universidade do Minho, pela confiança, disponibilidade, orientação, conhecimentos transmitidos, paciência e encorajamento incondicional.

Um agradecimento especial ao Professor Doutor Armando Venâncio, professor no Departamento de Engenharia Biológica (DEB) da Universidade do Minho, pela sugestão do tema que foi aceite com muito gosto e responsabilidade.

Ao Professor Eugénio Ferreira, professor no Departamento de Engenharia Biologia (DEB) da Universidade do Minho, pela sua disponibilidade, conhecimentos, orientação nas atividades relativas ao programa *Super Pro Designer*.

À Engenheira Madalena Vieira, Técnica Superior no Departamento de Engenharia Biológica (DEB) da Universidade do Minho, pela disponibilidade das informações e dados cedidos.

À Dra. Lucília Pinto, Técnica Superior na Escola Ciências da Saúde da Universidade do Minho, pela disponibilidade, simpatia e dados fornecidos.

À Dra. Natércia Nunes, Técnica Superior no Departamento de Química e à Dra. Magda Graça, Técnica Superior no Departamento de Biologia pela disponibilidade e dados fornecidos.

À Dra. Maria Jorge pela sua simpatia, prontidão, disponibilidade e acessibilidade em informações relativas a processos de reciclagem efetuados em Portugal através da empresa, EGEO.

Ao Engenheiro Carlos Sousa pelo fornecimento de dados relativos aos preços efetuados em Portugal através da empresa JMGS, Lda.

Aos meus pais, José e Lúcia, que por uma vida de dedicação, amor, trabalho e muita paciência sempre possibilitaram aos seus filhos a oportunidade de realizar sonhos e conquistas. Obrigada por acreditarem.

Aos meus irmãos, Andréa, Nuno e Tiago, que mesmo à distância, incentivavam e motivavam dando força, amizade, carinho e alegria.

À minha querida madrinha Sra. D. Mercês Carreiro, pela amizade, carinho, motivação e entusiasmo.

Ao Engenheiro Alberto Gomes pela disponibilidade, amizade, força e conhecimentos transmitidos.

Ao meu pai e Dra. Ana Luísa Rodrigues por ajudar a relembrar conceitos e orientar na avaliação económica do processo.

Ao Engenheiro Cláudio Ferreira, Engenheiro Hélio Vilas, Engenheiro Domingos, à Dra. Ana Teixeira, à Dra. Maria Moreira na formatação e leituras e nos momentos difíceis.

Aos meus amigos que direta ou indiretamente estiveram relacionados nesta etapa.

A todos os meus familiares pelo incentivo recebido ao longo deste percurso.

À Sra. D. Eugénia e ao seu marido, pelo acolhimento, elevação de espírito e dos níveis de energia.

À Universidade do Minho, em especial aos Professores do Departamento de Engenharia Biológica, que ajudaram a crescer e a estimular o interesse pelo conhecimento e pela vida académica.

Resumo

A recuperação de solventes orgânicos não halogenados, é caracterizada como uma vantagem ambiental e económica. A sua aplicação no laboratório, para além de ser uma meta educacional, reduz os custos de compra de novos solventes, de transporte e eliminação, de volume de resíduos armazenados, e dos problemas de operação e manutenção.

De um modo geral, o processo é iniciado através da separação por decantação do hexano. Posteriormente segue-se o procedimento de destilação rigorosa, onde primeiramente obtém-se o metanol e depois o acetonitrilo. Para aumentar o grau de pureza do acetonitrilo, este passa por uma unidade de adsorção, onde é possível a consecução de um produto puro sem impurezas.

A grande limitação do processo, está diretamente ligada à separação do acetonitrilo/água devido à formação do um azeótropo.

Através da simulação do processo, no *Super Pro Designer*, foi possível obter um produto com elevado grau de pureza. A sua perda ao longo do processo foi residual. A escolha correta dos métodos é fundamental para que os resultados sejam os mais precisos possível.

Com um investimento inicial de 4000 €, obteve-se um retorno do investimento de 8272%, uma margem bruta de 99,98%, tempo de recuperação do investimento inferior a uma semana e um valor atual líquido, a uma taxa de 7%, de 2730500 €.

Palavras-chave: Acetonitrilo, Reciclagem, Destilação, Azeótropo, Purificação, Resíduos de HPLC.

Abstract

The recovery of organic solvents non-halogenated is characterized as an environmental and economic benefit. Its application in the laboratory, in addition, being an educational goal, reduces the cost of buying new solvents, transport and disposal of waste stored volume, and the problems of operation and maintenance.

In general, the process starts by separating the hexane by decantation. Subsequently, following the procedure of rigorous distillation, first obtains the methanol and then the acetonitrile. To increase the purity of acetonitrile, this goes through an adsorption unit, where it is possible to achieve a pure product without impurities.

The major limitation of the process is directly linked to the separation of acetonitrile/water due to the formation of an azeotrope.

Through the process simulation, the *Super Pro Designer* is possible to obtain a product with high purity. Its loss during the process was residual. The correct choice of methods is crucial for the results to be the most accurate as possible.

With an initial investment of 4,000 €, achieved a return on investment of 8272%, a gross margin of 99.98%, payback time less than 1 week and a net present value, at a rate of 7%, of 2730500 €.

Key Words: Acetonitrile, Recycling, Distillation, Azeotrope, Purification, *HPLC* waste.

Simbologia e Notações

ACN – Acetonitrilo.

APA – Agência Portuguesa do Ambiente.

DB - Departamento de Biologia.

DEB – Departamento de Engenharia Biológica.

ADN – Acido desoxirribonucleico

DQ – Departamento de Química.

ECS – Escola de Ciências da Saúde.

H₂O – Água.

HCN – Cianeto de hidrogénio.

Hex – Hexano.

HPLC – High Performance Liquid Chromatography, Cromatografia líquida de alta eficiência.

MeOH – Metanol.

NaAlg – Alginato de sódio.

Semi-IPNs - Semi-Interpenetrating Polymer Networks.

PANI – Polianilina.

PVA - Poli(vinil álcool).

CSTR – Continuous Stirred Tank Reactor, Reactor perfeitamente agitado.

Índice

Índice de Tabelas.....	xii
Índice de Figuras.....	xiii
Índice de Equações.....	xiv
1. Introdução.....	1
1.1. Contextualização do Problema.....	3
1.2. Objetivos/Problema de investigação.....	3
2. Revisão Bibliográfica.....	4
2.1. Numa evolução cronológica.....	6
3. Caracterização do Acetonitrilo.....	11
3.1. Definição.....	13
3.2. Tipos de ACN.....	13
3.3. Forma de Obtenção.....	14
3.4. Escassez de Acetonitrilo.....	14
3.5. Evolução de Preços em Portugal.....	15
3.6. Utilização do Acetonitrilo na Universidade do Minho.....	15
3.7. A solução em estudo.....	17
3.8. Separação de Misturas Líquidas.....	17
3.9. Decantação.....	18
3.10. Azeótropo.....	18
3.11. Destilação.....	19
4. Metodologias.....	22
4.1. <i>Super Pro Designer</i>	24
4.2. Descrição Geral do Processo.....	24
4.3. O modelo por estágio.....	26
4.4. Destilação Rigorosa.....	26
4.5. Modelos de energia de <i>Gibbs</i> de excesso.....	27
4.6. Considerações Utilizadas.....	29
4.7. Descrição da planta do processo.....	29

4.8. A simulação.....	30
5. Conclusão.....	34
Bibliografia.....	37

Índice de Tabelas

Tabela 1. Evolução de preços nos últimos anos na empresa JMGS, Lda.....	15
Tabela 2. Resíduos gerados pelos departamentos da Universidade do Minho.....	16
Tabela 3. Composição em percentagem mássica em massa do resíduo gerado.....	17

Índice de Figuras

Figura 1.- Resíduos gerados pelo departamento de Engenharia Biológica, Química, Escola de Ciências da Saúde e Biologia da Universidade do Minho.....	16
Figura 2 - Diagrama temperatura composição molar da mistura binária acetoneitrilo-água a uma pressão atmosférica.....	20
Figura 3 - Diagrama temperatura composição molar da mistura binária acetoneitrilo-água a uma pressão de 0,10 bar	21
Figura 4 - Diagrama temperatura composição molar da mistura binária acetoneitrilo-água a uma pressão de 0,001 bar.....	21
Figura 5 - Unidade de Decantação.....	30
Figura 6 - Unidade de Destilação	30
Figura 7 - Unidade de Absorção.....	31
Figura 8 - Fluxograma do processo de recuperação e purificação do acetoneitrilo.....	32

Índice de Equações

Equação 1.....	26
Equação 2.....	26
Equação 3.....	27
Equação 4.....	27
Equação 5.....	27
Equação 6.....	27
Equação 7.....	27
Equação 8.....	27

1. Introdução

1.1. Contextualização do Problema

Num ambiente académico, através de experiências práticas a produção de resíduos é notória. A aplicação de um sistema de reciclagem num laboratório, para além de ser uma vantagem educacional, reduz custos de compra de novos solventes, transporte e eliminação, o volume de resíduos armazenados, os problemas de operação e manutenção.

Tendo como solução base de estudo uma mistura constituída por acetonitrilo, hexano, metanol e água, a presença de impurezas impõe limitações à separação e à obtenção de ACN puro. A dificuldade mais relevante é a separação do ACN/H₂O devido a sua miscibilidade apresentando um elevado grau de afinidade e a formação de uma mistura com ponto de ebulição constante, azeótropo.

Pretende-se apresentar um processo relativamente simples, preciso, eficaz e principalmente a custos reduzidos. Estas considerações foram tidas em conta com o intuito de ser possível a implementação de um sistema de reciclagem e purificação no Departamento de Engenharia Biológica. Por hipótese, com os lucros obtidos do processo poderiam ser investidos em materiais como por exemplo em membranas e adsorventes, para melhorar e evoluir nas técnicas de purificação do acetonitrilo.

1.2. Objetivos

Com este trabalho pretende-se os seguintes objetivos específicos:

- Desenvolver um processo simples de recuperação e purificação para o acetonitrilo;
- Desenvolver uma simulação no *Super Pro Designer* capaz de satisfazer um elevado grau de pureza do produto final;
- Fazer um levantamento quantitativo e qualitativo dos resíduos gerados pelos Departamentos da Universidade do Minho.

2. Revisão Bibliográfica

2.1. Numa evolução cronológica

O Professor *Henry Reginald Clive Pratt* em 1940 na patente US 2305106 teve como meta de estudo a desidratação do acetonitrilo. Esta compreende a adição de hidrocarbonetos como o benzeno, tolueno, tricloroetileno, tetracloreto de carbono, dissulfeto de carbono, acetato de etilo, acetato de propilo e benzina. O ponto de ebulição destes componentes varia entre 60 °C e 145 °C. Com a adição do hidrocarboneto forma-se um azeótropo ternário de mínimo ponto de ebulição. O novo azeótropo formado é obtido no topo da coluna apresentando uma mistura com duas ou três camadas, conforme o agente utilizado e posteriormente obtido por decantação.

Em 1943, *Clark H. Dale*, para obter uma mistura com maior quantidade de ACN puro, concentrou a solução aquosa através dos processos de destilação e posteriormente de refrigeração. Numa primeira etapa, a solução é destilada através da pressão atmosférica, obtendo-se uma mistura contendo em peso 80 a 84% de acetonitrilo e 20 a 16% de água. Em seguida, a solução é submetida a uma diminuição de temperatura abaixo de zero, na qual resultam duas fases: uma na fase sólida e a outra fase em estado líquido. A fase líquida é rica no solvente desejado e a fase sólida rica em água e pobre em ACN.

O método de recuperação de quantidade substancial de acetonitrilo anidro, a partir de soluções aquosas contendo os mesmos, apresenta uma variedade de processos, tal como, a destilação a pressão atmosférica, congelamento e aquecimento das duas fases tanto rica em ACN como da fase rica em água, contendo uma percentagem de acetonitrilo presente. O reaproveitamento elaborado das fases tanto fase rica em ACN como na fase rica em água estão presentes nesta patente US 2417862.

Os tipos possíveis de operação para a desidratação do acetonitrilo referidos na patente U.S. 2,560,931 é *batch*, em contínuo ou semi-contínuo. Submetidos a uma temperatura de 86 F, durante um período de seis horas, a solução é adicionada à alumina ativada. A desidratação é efetuada proporcionando o contacto entre a mistura líquida e o dessecante escolhido, obtendo-se assim o produto puro.

Através de um processo de extração e de destilação foi possível obter um produto desejado com um grau de pureza de 99,6% em peso. Uma solução, contendo impurezas orgânicas com pontos de ebulição inferiores e superiores ao ponto de ebulição do acetonitrilo, é adicionada a um solvente orgânico, benzonitrilo. O agente extrator deve apresentar pouca miscibilidade com água e possuir um ponto de ebulição relativamente superior que o acetonitrilo.

A uma temperatura de 76 °C ocorre a destilação fracionada, recuperando assim o solvente orgânico, acetonitrilo. O processo descrito pode ser consultado através da patente US 3870746 A, emitida em 1972.

Na patente US 4119497 A de 1976, *Aguirre, Meza e Ocampo* estudaram a purificação do acetonitrilo a partir de uma solução de crude acetonitrilo ou contendo o mesmo solvente referido. O método de purificação consiste essencialmente na adição de amônia, aminas alifáticas à solução num reator, onde a uma temperatura entre 50 a 212 F, e pelo menos a pressão atmosférica, o cianeto de hidrogênio e o acrilonitrilo, são convertidos em componentes com peso molecular elevado. A mistura é submetida a uma destilação passando por duas colunas de retificação, resultando assim o acetonitrilo livre de impurezas.

Em 1981, *Robert Smiley* na patente US 4287134, debruçou-se no estudo da purificação de acetonitrilo através de uma extração caustica. A solução base é constituída maioritariamente por ACN e resíduos como a água e cianeto de hidrogênio. A mistura em contacto com hidróxido de sódio forma uma fase orgânica e uma fase aquosa, onde a recuperação da fase orgânica contém acetonitrilo e essencialmente nenhuma quantidade de cianeto de hidrogênio e uma redução na quantidade de água em relação à solução inicial.

O processo relata a purificação do acetonitrilo utilizando o ozono, com o propósito de tornar num processo, económico e a não utilização de materiais corrosivos como as aminas, utilizam membranas, alumínio ativado e carvão ou grafite. Até então, todos os processos de recuperação do solvente orgânico, tinham pelo menos um processo de destilação como etapa, sendo que a destilação tem um peso muito representativo no custo final do processo. Através da aplicação destes métodos foi possível um aumento de rendimento, a uma taxa de 25% em comparação com os melhores métodos relatados até à altura. Com os mesmos termos de comparação, o consumo de energia é de duas a três vezes inferior.

A fonte de ozono utilizada no processo é gerada através da alimentação de oxigênio ou de uma mistura de oxigênio-azoto, onde este é feito passar no reator contendo a solução. A concentração inicial de ozono está relacionada com o tempo necessário para oxidar as impurezas presentes. Um problema associado a este método é o de requerer uma alimentação com um grau de pureza muito elevado. O processo é descrito na patente US 5426208, por *Hilmes e Greenough* no ano de 1993.

A patente US 5472574 descreve uma banda giratória (*spinning band*), onde as aberturas circulares, dispostas sequencialmente ao longo da linha vertical e central da banda, adicionam eficiência à separação da mistura. É utilizada uma coluna de destilação fracionada com um dispositivo vertical rotativo onde está inserida a banda constituída por metal ou *teflon* numa forma helicoidal. Este tipo de ferramenta está associado a uma melhoria na eficiência do processo de separação. A patente US 5603509 também faz referência pormenorizada da constituição deste tipo de unidades, apresentando outras características na evolução da eficiência da separação dos compostos.

Purificação de acetonitrilo a partir de três fontes diferentes, de baixo grau, resíduos da síntese de *HPLC*, resíduos da síntese de ADN e resíduos da síntese de fármacos. O processo consiste em duas destilações consecutivas. Numa primeira destilação são retirados os componentes com ponto de ebulição inferior à temperatura de ebulição do acetonitrilo. Numa segunda destilação, a temperatura é superior ao ponto de ebulição do acetonitrilo do qual são retirados os componentes menos leves.

A aplicação dos métodos descritos nesta patente apresenta limitações, permitindo o tratamento de soluções com alto grau de pureza com impurezas que apresentem um ponto de ebulição inferior ao ponto de ebulição da mistura. A caracterização deste processo está disponível através da consulta da patente US 6395142 realizada por *Miles, Westermann e Cunningham* em 1999.

Esta patente também faz referência aos vários adsorventes para remover impurezas orgânicas como por exemplo, alumina ativada, bauxita ativada, carvão ativado, aluminossilicatos, zeólitos. Para a remoção da água apresentam os exemplos alumina ativada, dessecantes de cloreto de cálcio, sílica, aluminossilicato membranas e outros materiais inorgânicos, incluindo os carbonatos e os óxidos.

A obtenção de acetonitrilo para utilização de HPLC foi estudada através da recuperação de acetonitrilo por destilação e purificação, bem como através de um tratamento de troca iônica ácida em resina. O solvente orgânico nesta patente é contaminado na sua maioria por água, cianeto de hidrogênio e outras impurezas. As três destilações foram realizadas a várias pressões. A primeira a uma pressão de pelo menos uma atmosfera para remover o HCN, produzindo o segundo azeótropo ACN/H₂O, seguido de uma segunda destilação a uma pressão inferior a uma atmosfera na qual foi obtida uma maior concentração do azeótropo relativamente ao primeiro destilado. O último processo de separação da mistura, foi submetido a uma pressão acima de uma atmosfera, onde o ACN foi obtido com os compostos orgânicos pesados por um lado e por outro a água. Por fim, a última solução resultante é submetida a uma cama de resina, onde ocorre troca iônica ácida, eliminando as impurezas restantes e obtendo-se assim o acetonitrilo para utilização em processos de HPLC. Um processo muito semelhante a este, sem o tratamento com resina no final do processo, está documentado na patente US 4362603 é referenciada por *Presson, Sockell e Hsin-Chih Wu*.

Num estudo realizado na Índia em 2004 por *Naidu et al.*, *Comparison of the Pervaporation Separation of a Water–Acetonitrile Mixture with Zeolite-Filled Sodium Alginate and Poly(vinyl alcohol)–Polyaniline Semi-Interpenetrating Polymer Network Membranes* é apresentada uma investigação comparativa sobre as características do processo de separação, pervaporação do solvente orgânico e da água. Para tal usaram seis membranas, alginato de sódio (NaAlg) simples, três zeólitos, respetivamente Na-Y hidrofílica, ZSM-5 (40) hidrofílica e ZSM-5 (250) hidrofóbica, revestido com membranas de alginato de sódio e duas *semi-IPNs* (*semi-interpenetrating polymer networks*) de polianilina (PANI) com poli(vinil álcool) PVA. O resultado das várias experiências aplicadas às membranas são descritos como, um maior fluxo de permeado está relacionado com a natureza hidrofílica da membrana, cujos valores de fluxo aumentam em quase o dobro após a integração dos zeólitos hidrofílicos em alginato de sódio. O desempenho da pervaporação em relação à seletividade e ao fluxo de permeado foi melhor nas membranas *semi-IPN* tratadas com maior quantidade de anilina. Outro dos fatores avaliados, foi a seletividade da membrana em relação à água, em que uma percentagem de 30% em massa de água na alimentação foi evidente pela membrana de alginato de sódio simples em relação às restantes.

O processo de oxidação, em particular a epóxidação do propeno com peróxido de hidrogênio na presença do acetonitrilo é referido neste documento.

A partir de uma solução com 95% em peso de ACN em água é adicionado propeno e propano numa proporção em peso de 7:3 com o intuito de separar a mistura binária. Posteriormente submetidos a uma pressão, que varia entre os 15 e 25 bar, e a uma temperatura entre 25 e 45 °C, onde há formação de duas fases. Sujeita a uma destilação, a fase orgânica origina ACN puro. O processo descrito pode ser consultado através da patente US 2011 0065939 A1, emitida em 2010.

Romas Cesas, na patente US 2012 0073954 estudou o processo de recuperação de acetonitrilo a partir de uma corrente contendo resíduos de acetonitrilo e metanol, é adicionado hexano. Após a destilação, o produto de cauda apresenta pelo menos uma solução com 98% em peso de ACN. No produto obtido, após a condensação, este apresenta-se em duas camadas: a camada inferior, que apresenta uma composição em peso de 50 a 60% de metanol, 15 a 30% de acetonitrilo e 5 a 15% de hexano; e a camada superior, que compreende entre 90 a 100% de hexano.

Temos um bom exemplo de implementação de um sistema de recuperação de solventes orgânicos na Universidade de Bremen, na Alemanha. Onde a purificação, de resíduos obtidos através de processos cromatográficos foi realizada com sucesso. Num contexto de evitar outros tipos de contaminação, um coletor de resíduo de 25 L, está diretamente conectado à unidade cromatográfica.

O processo consiste em congelar a solução a uma temperatura negativa de 18 °C para desidratar as impurezas. Segue-se uma destilação e um processo de biodegradação num bioreator. A inoculação foi efetuada pela adição ao bioreator de *Methilobacterium*.

Os resultados obtidos da implantação deste processo, podem ser consultadas na referência bibliográfica de Stepnowski.

A Universidade Gdansk na Polónia é outro Instituto académico muito ativo no ramo de tratamento de resíduos químicos.

3. Caracterização do Acetonitrilo

3.1. Definição

Acetonitrilo é um solvente orgânico muito utilizado em diversos processos químicos, desde a escala laboratorial à industrial. É o solvente de eleição para a maioria das aplicações em cromatografia. Para muitos procedimentos, um alto grau de pureza do ACN é requerido, como por exemplo, em cromatografia em geral, espectrofotometria, extração de solventes, estudos electroanalíticos, síntese de ADN, produtos farmacêuticos e perfumes. E ainda como baterias, um intermediário na produção de pesticidas, extração de ácidos gordos e produtos de borracha. Devido às suas características termodinâmicas, químicas e físicas, é um solvente escolhido por excelência em combinação com um ou mais solventes. O acetonitrilo caracteriza-se por um líquido incolor, com baixa viscosidade, alta solubilidade em água e bom eluente. Esta molécula polar é miscível em água entre muitos solventes e imiscível com ciclohexano, heptano, hexano, pentano e 2,2,4-Trimetilpentano.

3.2. Tipos de ACN

Segundo a patente US 6395142 existem atualmente no mercado seis tipos de ACN relativamente ao seu tipo de pureza.

- **Bruto** - contém 50% por peso de ACN e 50% de água. É obtido através da produção de acrilonitrilo.
- **Grau baixo** - contém cerca de 35% a 85% do volume de acetonitrilo e menos que 40% de água. Este tipo de resíduos provém de processos de *HPLC*, síntese de ADN e fármacos.
- **Grau industrial** - contém pelo menos 99,75% por peso e aproximadamente 500 mg/l de água. O resíduo obtém-se através de aplicações de cromatografia gasosa e de resíduos produzidos pela manufatura de pesticidas agrícolas.
- **Grau *HPLC*** - com um grau de pureza elevado, apresenta pelo menos 99,9 % por peso de ACN, e mais de 100 mg/l de água.
- **Grau ADN** - com um grau de pureza elevado, apresenta pelo menos 99,9 % por peso de ACN, e aproximadamente ou menos de 50 mg/l de água.

- **Ultra-puro** - com um grau de pureza elevado, apresenta pelo menos 99,9 % por peso de ACN, e aproximadamente ou inferior a 20 mg/l de água.

3.3. Forma de Obtenção

Ao contrário de outros solventes o acetonitrilo não é resultado de uma síntese direta mas sim de um resultado colateral de outro elemento. Uma importante fonte de crude acetonitrilo, é o subproduto da manufatura do acrilonitrilo. Através da reação catalítica do propileno com amoníaco, a altas temperaturas, origina como produto o crude acrilonitrilo contendo como impurezas acetonitrilo, cianeto de hidrogénio, carbonos oxidados, água, oxazole, crononitrilo e metacrilonitrilo.

Outra proveniência deste produto diz respeito aos laboratórios das Universidades e Institutos académicos, aos centros de investigação, à indústria química, à indústria farmacêutica, e à indústria automóvel.

3.4. Escassez de Acetonitrilo

A escassez de acetonitrilo surgiu devido à desaceleração da economia global e a outros eventos que ocorreram em 2008 nomeadamente o fecho de algumas fábricas pelo governo chinês, com a finalidade de melhorar a qualidade do ar para a realização dos jogos Olímpicos em Pequim. A interrupção da produção de acetonitrilo, na Costa do Golfo dos Estados Unidos deve-se à passagem do furacão *Ike*. Estes eventos internacionais conduziram à falta de ACN no mercado, que trouxe como consequência a inevitável subida de preço deste solvente.

A falta do solvente, e a urgente necessidade da sua utilização, tornou se num desafio para os investigadores e os produtores.

Algumas das soluções desenvolvidas para colmatar a exiguidade do solvente, de uma forma mais simples, traduziram-se na redução de consumo ou na substituição do mesmo.

Outras alternativas possíveis são redução do diâmetro interno das colunas e das partículas constituintes do HPLC, não deixando de garantir um grau de eficiência de processo aceitável, no caso da substituição de outro solvente.

3.5. Evolução de preços em Portugal

A representação dos preços de acetonitrilo com pureza de utilização em processos de HPLC, durante os últimos anos, está apresentada na tabela 1.

Os preços foram obtidos através de uma estimativa média. Estes foram gentilmente fornecidos por uma empresa Portuguesa, JMGS- José Manuel Gomes dos Santos, Lda.

Tabela 1. Evolução de preços nos últimos anos na empresa JMGS, Lda.

Ano	Preço (euro)
2006	18,0
2007	21.5
2008	29,0
2009	48,0
2010	25,0
2011	22,0
2012	19,0
2013	19.40

É notória a elevação no preço do acetonitrilo no ano de 2009. A subida de preços, como referido anteriormente, deu-se devido ao encerramento das fábricas e a desaceleração da economia global. Retomando novamente a normalidade em 2012.

3.6. Utilização do Acetonitrilo na Universidade do Minho

Os resíduos considerados, solvente orgânico não halogenado, apresentam o código LER 070104* A proveniência de resíduos gerados em massa, corresponde aos Departamentos de Engenharia Biológica, Química, Biologia e da Escola de Ciências da Saúde.

Tabela 2. Resíduos gerados pelos departamentos da Universidade do Minho

Ano	DEB	DQ	ECS	DB	Total
	kg				
2004	100		130		230
2005	175		325		500
2006	175		475	36	650
2007	165	203	555	145,5	720
2008	160	630	805	145,5	965
2009	400	320	510	34	910
2010	179	405	580	41	759
2011	294	528	350	71	644
2012	179			98	179

Alguns valores estão em falta, não foi possível obtê-los pelas fontes. Mas através da amostra é possível ter uma ideia geral da produção de resíduos gerados pelos quatro Departamentos em questão.

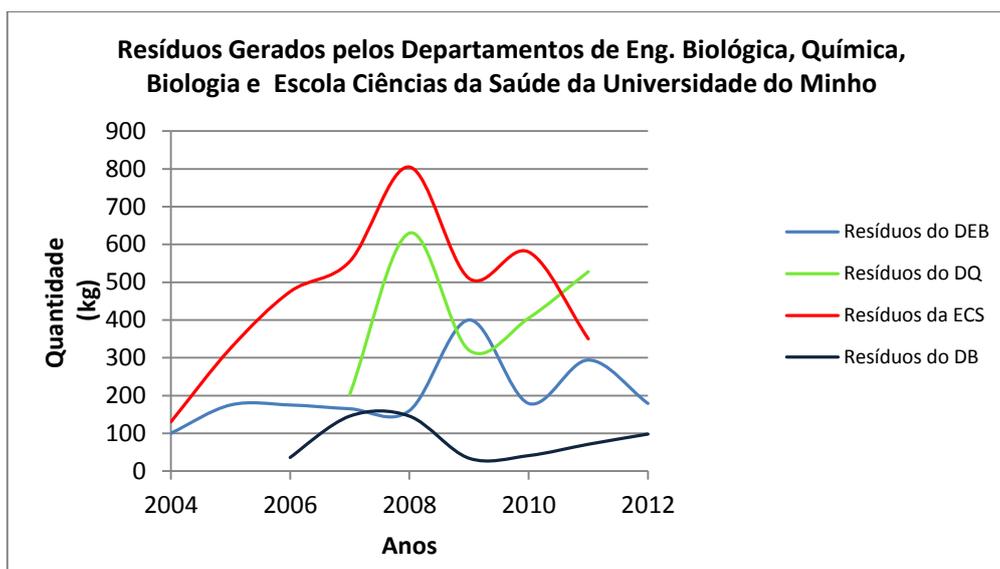


Figura 1. Representação gráfica dos resíduos gerados pelos quatro Departamentos.

3.7. A solução em estudo

Um dos resíduos gerados pelos Departamentos de Engenharia Biológica, Química, Biologia e Escola de Ciências de Saúde são os solventes orgânicos não halogenados (LER 070104*). A mistura tem como base de composição em percentagem mássica:

Tabela 3. Composição em percentagem mássica do resíduo gerado.

Componentes	Composição (%)
Acetonitrilo	56
Hexano	10
Metanol	10
Água	24

3.8. Separação de misturas líquidas

A crescente preocupação com questões ambientais tem direcionado nos últimos anos, a atenção da comunidade científica e os demais, para a recuperação e purificação de resíduos, de preferência, baseados em tecnologias verdes. A acumulação de misturas de solventes, é notória nas diversas áreas e a recuperação destas é vantajosa tanto para o meio ambiente como se pode tornar num processo lucrativo.

A maior parte dos processos químicos requer a separação de misturas nas suas espécies puras. Esta separação exige um conhecimento conciso e claro das propriedades e constantes físicas dos seus elementos.

A agregação de vários componentes puros numa solução, pode apresentar-se numa forma homogénea e/ou heterogénea. Uma mistura homogénea é aquela cujos elementos constituintes não são identificados nem são possíveis as distinções das fases. Por outro lado, quando uma mistura apresenta duas ou mais fases e são perceptíveis, considera-se heterogénea.

A solução em estudo, Acetonitrilo/Hexano/Metanol/Água apresenta-se como uma mistura heterogénea, onde a imiscibilidade do hexano faz-se notar por uma fase e a miscibilidade do ACN, MeOH e água, noutra fase.

De um modo geral, inicia-se o processo separando por decantação o hexano. Seguindo-se de uma destilação, onde primeiramente se obtêm o metanol e o acetonitrilo. Para melhorar o grau

de pureza do ACN, este passa por uma unidade de adsorção, onde é possível a consecução de um produto puro sem impurezas.

3.9. Decantação

A decantação é um processo simples de separação, utilizado em misturas líquidas heterogêneas, em que a separação acontece por gravidade. Normalmente é considerado um método rápido, mas também pode ser um processo lento quando a diferença de densidade das fases é muito pequena. Uma vez separados por meio de um funil, a fase leve é decantada deixando para trás o líquido da fase pesada. A fase leve é constituída por ACN/MeOH/água e a fase pesada pelo hexano. A decantação é um processo simples de implementar pois não requer equipamento especializado.

Concluída a decantação obtém-se uma solução constituída por acetonitrilo, metanol e água.

3.10. Azeótropo

A expressão azeótropo tem como significado “mistura com ebulição constante” e denota uma mistura de dois ou mais componentes. Quando aquecida a uma dada temperatura e pressão, a composição de vapor e líquido são iguais e portanto não podem ser desagregados por um mero processo de destilação simples. O termo azeótropo foi introduzido por *Wade* e *Merriman* em 1911. Este é uma consequência da não idealidade das soluções. As fases em equilíbrio físico vão ter o mesmo potencial químico, coeficiente de atividade e fugacidade.

Os azeótropos formam-se devido às interações entre as espécies. Onde a atração vai ser maior entre espécies diferentes.

A lei de *Raoult*, exprime a variação da pressão parcial de vapor que um solvente é diretamente proporcional à sua fração molar. Uma solução que obedece à lei de *Raoult* designa-se como solução ideal. Os desvios a esta lei, para misturas de líquidos provocam a formação de soluções azeotrópicas.

Quando a mistura apresenta um desvio positivo à lei de *Raoult* o azeótropo tem ponto de ebulição mínimo. Quando tem um desvio negativo, apresenta um ponto de ebulição máximo.

A mistura binária composta por acetonitrilo/água, forma um azeótropo que apresenta limitações na separação dos componentes em elementos puros. As razões associadas, são devidas à miscibilidade do acetonitrilo com a água, que apresentam grande afinidade entre os componentes e ao facto de formarem um azeótropo inviabilizando assim a separação direta nos seus elementos puros por meios destilativos. Numa destilação os dados da literatura remetem para uma separação de ACN/H₂O uma percentagem mássica de 84 e 16% respetivamente.

3.11. Destilação

A destilação é uma das operações unitárias mais antigas e muito utilizada atualmente para a purificar e separar misturas líquidas em componentes puros. O processo físico de separação de misturas ocorre pelas diferenças de volatilidade, fornecendo energia calorífica à solução. O componente volátil é vaporizado, condensado e posteriormente obtido na sua forma pura. Existem vários tipos de destilação, mas tendo em consideração a mistura azeotrópica menciona-se a destilação azeotrópica, extrativa e a vácuo. Devido à formação do azeótropo a destilação simples não é viável.

Na destilação azeotrópica é adicionado um agente de arraste à solução, formando uma mistura com duas fases. O novo azeótropo é retirado pelo topo da coluna, azeótropo de mínimo ponto de ebulição, e o azeótropo de fundo, é azeótropo de máximo. A desvantagem associada a este tipo de separação é que posteriormente o componente de arrasto tem que passar por um processo de destilação para ser recuperado.

Na destilação extrativa a adição de outro solvente também está presente mas com uma função diferente. O solvente adicionado vai mudar a volatilidade relativa dos componentes da mistura inicial, tornando a separação dos componentes mais fácil. É importante referir que o solvente escolhido deve ter um ponto de ebulição superior aos outros componentes e não devem formar um sistema bifásico. Na destilação o componente mais volátil é obtido no topo da coluna e com pureza considerável, enquanto os elementos menos voláteis saem com o agente extrator no fundo da coluna.

A diferença das duas destilações está relacionada com a função do agente adicionado.

A destilação a vácuo realiza-se a pressão atmosférica reduzida. Quando a pressão de vapor se iguala à pressão externa, a mistura atinge a temperatura de ebulição. Diminuindo a pressão é possível realizar a destilação a uma temperatura inferior ao ponto de ebulição normal.

A vantagem deste processo está associada à purificação de líquidos antes de entrarem em ebulição.

A EGEO, única empresa em Portugal, até à data, autorizada a tratar este tipo de solventes, utiliza a destilação a vácuo como o processo de recuperação do solvente.

Através de uma simulação no *Super Pro Designer* de um diagrama da temperatura-composição, é possível verificar facilmente essa variação. Para uma mistura binária, constituída por acetonitrilo e água, a três pressões diferentes, segue-se a representação.

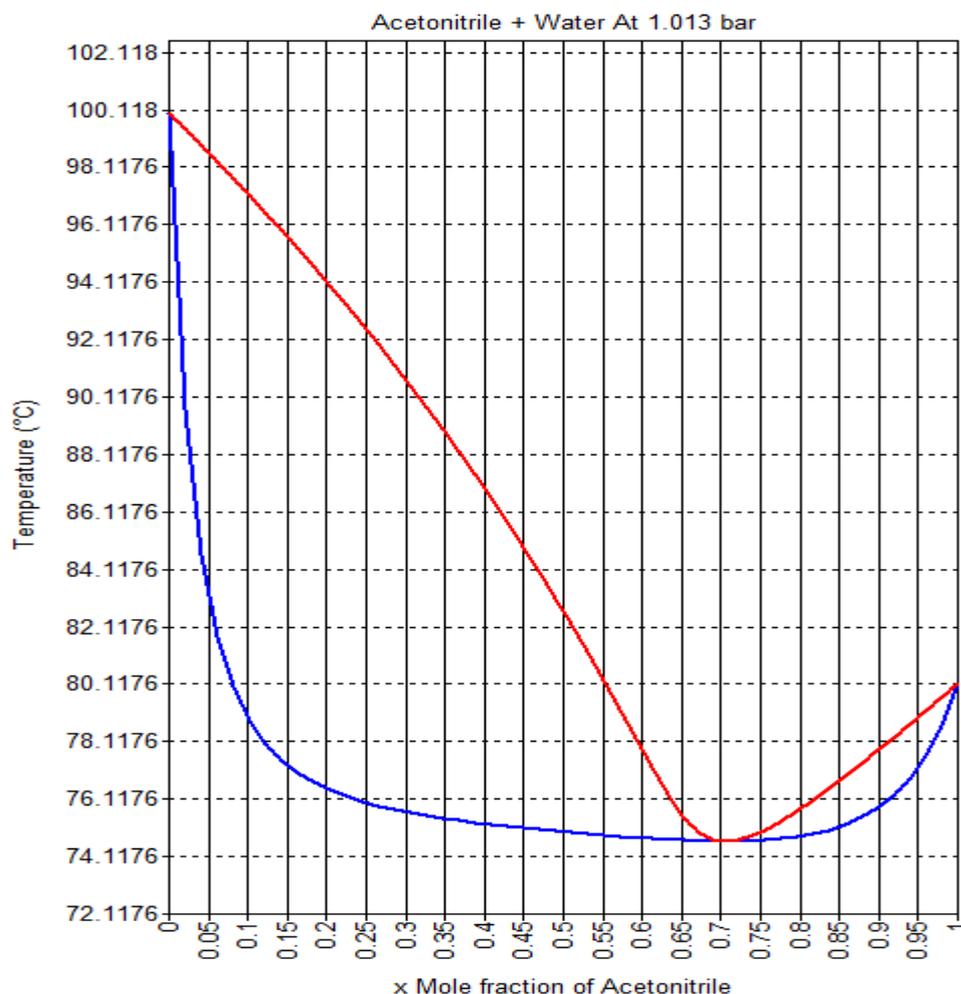


Figura 2 - Diagrama temperatura composição molar da mistura binária acetonitrilo-água a uma pressão atmosférica.

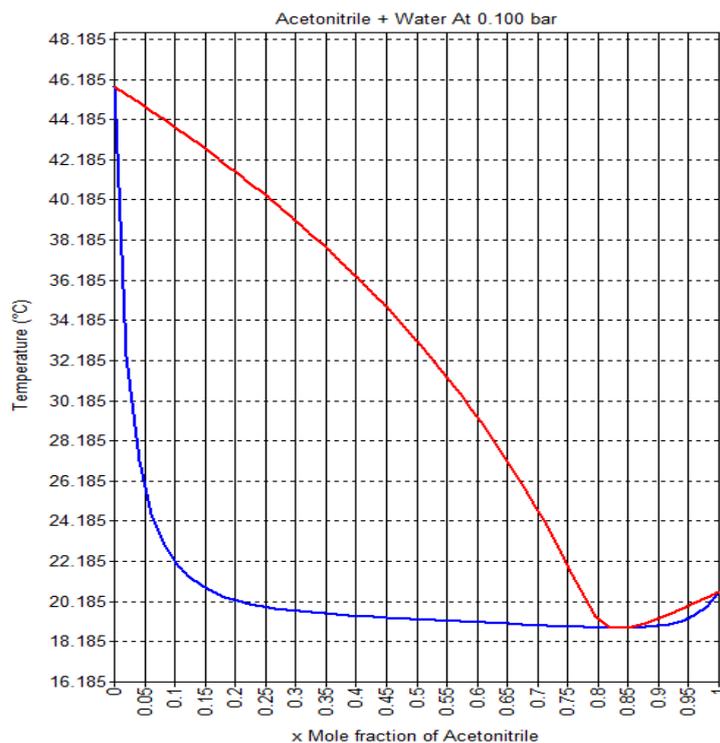


Figura 3 - Diagrama temperatura composição molar da mistura binária acetonitrilo-água a uma pressão de 0,10 bar

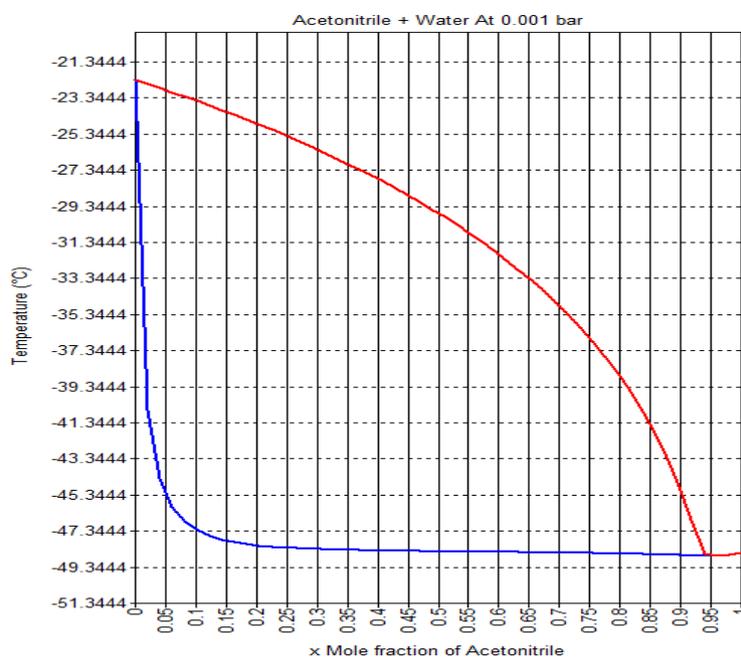


Figura 4 - Diagrama temperatura composição molar da mistura binária acetonitrilo-água a uma pressão de 0,001 bar.

4. Metodologias

Neste capítulo são apresentadas as metodologias utilizadas para o desenvolvimento da pesquisa. No presente estudo foi utilizada uma ferramenta computacional específica de processos químicos, denominada de *Super Pro Designer* na versão 8,5. Este versátil simulador de processos permite alcançar altos rendimentos com a aplicação correta dos métodos implícitos. É considerada uma escala de produção laboratorial.

4.1. *Super Pro Designer*

Este programa consiste num conjunto de ferramentas computacionais de projeto e de avaliação nas diversas áreas da indústria. É muito utilizado por especialistas e indústrias, uma vez que possibilita a simulação de vários processos, balanço de massa e energia, avaliação económica, escalonamento de atividades, relatórios e gráficos. Uma transcrição quase direta do processo é feita em seguida, com base na bibliografia inerente ao *software* utilizado.

4.2. Descrição Geral do Processo

A destilação é um dos processos mais utilizados na indústria química para separação e purificação de misturas líquidas. Este mecanismo baseia-se no processo físico de equilíbrio Líquido-Vapor que permite a separação dos componentes na mistura. A separação dos componentes de uma mistura requer um conhecimento profundo do comportamento das fases.

Numa unidade de destilação típica, a alimentação é fornecida perto do meio da coluna. Na entrada, parte da alimentação é vaporizada e move-se para cima com o líquido restante movendo-se para baixo. A unidade utiliza uma caldeira para vaporizar a porção do fluido líquido que deixa a coluna. Os vapores produzidos reintroduzidos no balão de destilação começam a mover-se novamente em movimento ascendente. Ao fazê-lo, o fluxo de líquido em movimento descendente, arrefece e perde os componentes pesados através de condensação. Quando os vapores chegam ao topo da coluna, ao sair tornam-se total ou parcialmente condensados. Parte dos vapores condensados, reinseridos na coluna, tornam-se em líquido em movimento descendente. A outra parte sai da coluna de destilação como um fluxo de produto. Dois fenómenos físicos, transferência de massa, realizam-se no interior da coluna, remoção dos

componentes leves da fase líquida e a condensação dos componentes pesados da fase de vapor. Ambos são necessários para a separação. Além disso, são reforçados através da utilização de um equipamento especial denominado, pratos. Os pratos são projetados para aumentar a eficiência da transferência de massa e o contacto das multifases. A eficiência de separação total da coluna depende da configuração do *hardware* e da volatilidade relativa das espécies.

Existem dois tipos principais de colunas de destilação, nomeadamente a simples e a complexa. Atualmente, o *Super Pro Designer* suporta a simulação de colunas simples. Em futuras versões, a simulação de colunas complexas serão incluídas. As colunas simples têm apenas uma alimentação, um produto de topo e um produto de fundo (sem produtos secundários). A coluna tem um condensador de topo e uma caldeira.

A conceção de uma coluna de destilação é um processo de tentativa e erro, tendo em vista a configuração de *hardware* para atingir a eficiência da separação pretendida. Dado o grande número de opções disponíveis, tipos caldeira, de condensadores, o número de pratos, pressão de operação, a taxa de reciclagem, alimentação de pré-aquecimento, é fundamental ter um modelo matemático capaz de prever com rigor a precisão e eficiência de separação de qualquer configuração de *hardware*. Existem vários modelos matemáticos disponíveis na literatura. Os modelos mais simples são os designados por modelos de atalho que são semi-empíricos e oferecem soluções fáceis com baixa precisão. Os modelos rigorosos e mais sofisticados proporcionam previsões de alta precisão e com maior complexidade.

O papel de uma coluna é a seleção da configuração (*hardware* + janela operacional) que maximiza os lucros e garante a unidade de operacionalidade com a perda mínima de qualidade do produto. Em princípio, este desafio pode ser satisfeito através da resolução de um problema de otimização de um modelo de destilação rigoroso, que trata todos os parâmetros do modelo como entradas independentes (número de estágios, local de alimentação). Como resultado, os engenheiros utilizam modelos simplificados rigorosos coluna de destilação, que fixam o valor de alguns parâmetros independentes (ou seja, número de estágios, condições de alimentação, pressão de operação) e resolve os restantes (eficiência de separação alcançada) por um modo de tentativa e erro.

Os modelos rigorosos adaptados consistem num grupo de equações com base no balanço de massa, energia e equilíbrio químico, que uma vez resolvidos especificam totalmente as condições de funcionamento da coluna.

Todos os modelos rigorosos têm como base o conceito de fase. Cada prato simula uma seção da coluna, que inclui uma superfície de separação com a entrada, associando vapor de saída e correntes líquidas. Existem duas categorias de modelos baseados em fase rigorosas. A primeira inclui os chamados modelos de equilíbrio que assumem que o vapor e as fases líquidas estão em equilíbrio. A segunda inclui os modelos de não-equilíbrio, que explicitamente representam a transferência de massa da espécie entre as duas fases de contacto.

As condições de estágio no prato são iguais às condições do fluxo de saída de vapor e líquido (pressão, temperatura, vapor e composição líquida). O modelo pode incluir uma fonte ou um dissipador de calor para compensar as perdas não-adiabática ou trocas de calor interno.

4.3. O modelo por estágio

O modelo de coluna de destilação tem como base um bloco elementar, que é constituído por vários pratos. A simulação do modelo de prato é aproximada a um modelo CSTR. O modelo de fase tem correntes de líquido e de vapor de saída com propriedades iguais às da etapa (pressão, temperatura, composição de líquido e vapor).

Para N componentes, existe um total de $2*N+4$ incógnitas e $2*N+3$ equações para cada estágio (N composições de vapor, N composições de líquido, dois caudais, o calor trocado e a temperatura). Para um estágio adiabático, o número de equações e o número de incógnitas são iguais a $2*N+3$.

4.4. Destilação Rigorosa

Em cada estágio são aplicadas as seguintes relações,

Balanço de Massa Total

$$F_n + V_{n+1} + L_{n-1} = V_n + L_n \quad (\text{Equação 1})$$

Balanço de Massa dos Componentes

$$F_n z_n + V_{n+1} y_{n+1} + L_{n-1} x_{n-1} = V_n y_n + L_n x_n \quad (\text{Equação 2})$$

Balanço de Energia

$$Q_n^{externo} + F_n h_{f,n} + V_{n+1} h_{V,n+1} + L_{n-1} h_{L,n-1} = V_n H_{V,n} + L_n h_{L,n} \quad (\text{Equação 3})$$

O modelo de soluções ideais é útil para prever uma primeira aproximação de referência, mas os desvios à idealidade são frequentes e significativos. Estes desvios são expressos por funções que dependem da quantidade presente dos componentes e da temperatura.

Com base em considerações moleculares, *Grant M. Wilson* em 1964 mostrou que o excesso de energia de *Gibbs* pode ser expressa por uma função algébrica.

Aplica-se a ambos os desvios, positivos e negativos, do comportamento de uma solução ideal. Em particular a equação de *Wilson* correlaciona com sucesso os coeficientes de atividade de soluções não ideais na fase líquida, em sistemas miscíveis.

4.5. Modelos de energia de *Gibbs* de excesso

O modelo de *Wilson* para misturas binárias é expresso,

$$\frac{G^E}{RT} = -x_1 * \ln(x_1 + \Lambda_{12} * x_2) - x_2 * \ln(x_2 + \Lambda_{21} * x_1) \quad (\text{Equação 4})$$

Onde, os parâmetros ajustáveis Λ_{12} e Λ_{21} são obtidos através:

$$\Lambda_{12} = \frac{V_2}{V_1} \exp\left(-\frac{\lambda_{12}}{RT}\right) \quad (\text{Equação 5})$$

$$\Lambda_{21} = \frac{V_1}{V_2} \exp\left(-\frac{\lambda_{21}}{RT}\right) \quad (\text{Equação 6})$$

Os coeficientes de atividade derivados da equação 4, dos dois componentes

$$\ln\gamma_1 = -\ln(x_1 + \Lambda_{12}x_2) + x_2\left(\frac{\Lambda_{12}}{x_1 + \Lambda_{12}x_2} - \frac{\Lambda_{21}}{x_2 + \Lambda_{21}x_1}\right) \quad (\text{Equação 7})$$

$$\ln\gamma_2 = -\ln(x_2 + \Lambda_{21}x_1) + x_1\left(\frac{\Lambda_{12}}{x_1 + \Lambda_{12}x_2} - \frac{\Lambda_{21}}{x_2 + \Lambda_{21}x_1}\right) \quad (\text{Equação 8})$$

4.6. Considerações utilizadas

As seguintes considerações foram tidas em conta na tentativa de obter um processo coerente, com rigor matemático e químico. Tendo em conta uma escala piloto, foram escolhidos os seguintes critérios:

- Um volume inicial de alimentação de 15 litros de uma mistura contendo acetonitrilo, hexano, metanol e água;
- Na avaliação económica, os preços dos produtos foram obtidos por estimativa numa data atual. Os restantes valores inerentes a custos foram fornecidos pelo próprio *Super Pro Designer* na versão utilizada v.8,5;
- Na tentativa de ser um processo relativamente simples de implementar a um menor custo possível, por hipótese, supõe-se que a maior parte dos equipamentos, à exceção da coluna de destilação, o departamento facultava. A parte processual seria atribuída a alunos, investigadores ou a funcionários.
- Nesta versão não é possível a simulação da operação em *batch*
- Alguns parâmetros adicionais escolhidos como:
 - Tempo de construção: inferior 1 mês
 - Tempo de vida do projeto 7 a 10 anos
 - Cálculo do NPV a 7%

4.7. Descrição da planta do processo

A construção do processo foi feita após uma análise muito cuidada do assunto, tendo como objetivo a criação de um modelo que simule a purificação da solução em questão, nos seus elementos puros. Iniciou-se a metodologias básica definindo e identificando o regime de condução do processo, entradas e saídas e a estrutura geral do sistema de separação.

O fluxograma baseia se na existência de três unidades diferentes, sendo as principais unidades definidas por (unidade 1) um decantador, (unidade 2) uma coluna de destilação rigorosa e uma última unidade de adsorção (unidade 3).

4.8. A simulação

O processo inicia com a alimentação de quinze litros de uma mistura com composição em massa de 8.4 kg de acetonitrilo, 1.5 kg de hexano, 1.5 kg de metanol e 3.6 kg de água.

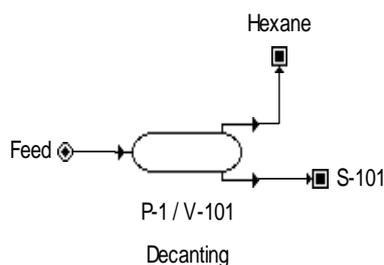


Figura 5 - Unidade de Decantação

A mistura em repouso no decantador separa-se em duas fases, por diferença de densidades. O hexano é menos denso que a água ficando numa fase e a fase pesada da mistura obtida constituída pela corrente S-101 com composição em massa de 8.4 kg de acetonitrilo, 1.5 kg de metanol e 3.6 kg de água. Passando assim para a unidade seguinte que é a destilação.

Nesta etapa, ocorre a destilação dos dois componentes mais voláteis da solução, o metanol e o acetonitrilo. A entrada na coluna de destilação rigorosa, ocorre através da corrente S-101, onde a separação do metanol acontece. À pressão atmosférica e a uma temperatura aproximada de 65°C, obtém-se o metanol, após passar por um processo de evaporação e condensação. Aumentando a temperatura até à de ebulição do acetonitrilo, este também vai passar por um processo de evaporação e condensação.

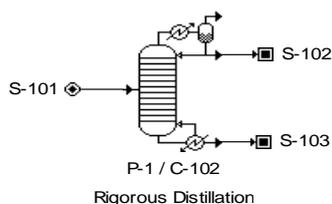


Figura 6 - Unidade de Destilação

Os modelos de equilíbrio líquido vapor aplicados a esta unidade tão particular foram escolhidos tendo presente as propriedades dos componentes que se traduz numa mistura não ideal:

- O método K-Value: Gamma-Phi;
Este método não deve ser aplicado para destilações a pressões elevadas.
- Fugacidade: o modelo de Wilson;

A corrente de saída S-102, fase leve, é constituída por duas saídas, uma com 0,88215 kg de metanol e outra com o azeótropo acetonitrilo/água numa proporção em massa de 5,1886 kg e 1,2918 kg respetivamente. A fase pesada é constituída pela mistura dos três componentes referidos acima numa composição de 3,2113 kg de ACN, 0,61785 kg de MeOH e 2,30815 kg de água. As duas correntes de saída tanto S-102 e S-103 são direcionadas para a unidade de adsorção. Os processos são realizados em etapas diferentes, ou seja, entra uma corrente e só depois de este processo acabar é que inicia a segunda operação de adsorção.

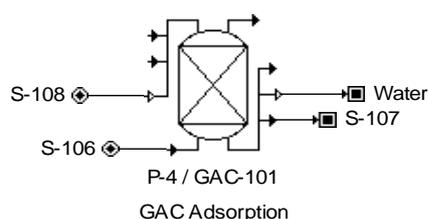


Figura 7 Unidade de Adsorção

Na unidade de adsorção contendo o carvão ativado, existe duas entradas, uma corresponde à S-108 nas quantidades mencionadas acima e a outra entrada representa a corrente S-106 que é azoto. O fluido constituído por elementos orgânicos entra em contato com o agente adsorvente. O acetonitrilo e a quantidade residual de metanol ficam retidos no carvão ativado onde o restante fluido constituído na sua maioria de água. E por fim na corrente de saída S-107 obtém-se duas correntes, uma de azoto e a outra de acetonitrilo puro.

O Processo com todas as suas unidades é apresentado na forma de fluxograma.

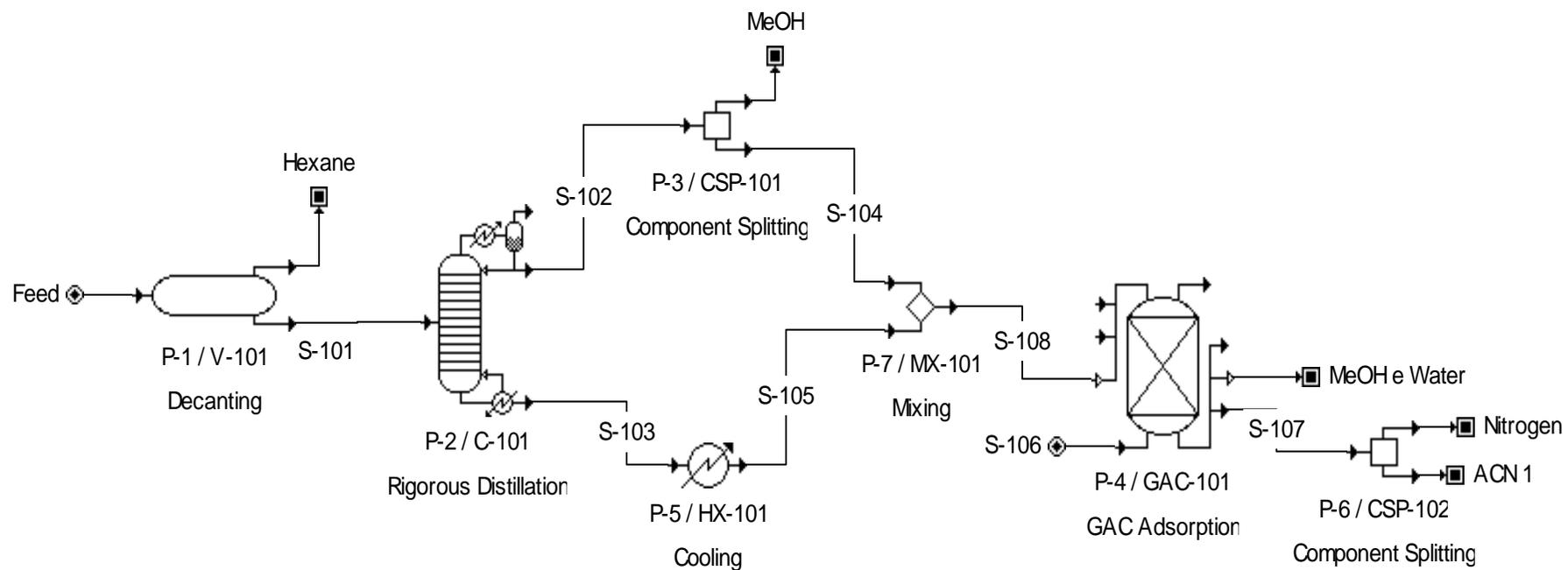


Figura 8 - Fluxograma do processo de recuperação e purificação do acetonitrilo.

5. Conclusões:

Perante as pesquisas realizadas, dos critérios adotados na simulação e os resultados obtidos pode concluir-se que:

- Tecnicamente o processo de reciclagem e purificação do acetonitrilo para posterior reutilização é possível e rentável;
- A purificação dos resíduos obtidos num ambiente académico, torna-se uma necessidade cada vez mais presente a nível educacional, ambiental e económico;
- Numa avaliação económica:
 - Investimento inicial de 4000 €;
 - Retorno do investimento de 8272%;
 - Margem bruta de 99,98%;
 - Tempo de recuperação do investimento inferior a uma semana;
 - Valor atual líquido, a uma taxa de 7%, de 2730500 €.
- A quantidade de impurezas presentes numa solução de estudo tem influência na escolha do método a aplicar;
- O ciclo de vida do processo é limitado pelas utilizações de carvão ativado.
- A quantidade de acetonitrilo perdido ao longo do processo de recuperação é muito pequena;
- As simulações conduzidas no *Super Pro Designer* em relação à estimação dos parâmetros de modelo de energia de *Gibbs*, particularmente para o modelo de *Wilson* foram corretas. Dada a mistura em questão, uma solução não ideal contendo compostos polares, o modelo de *Wilson* aplica-se para estimar coeficientes de atividade, volume e entalpia e excesso de entropia.

Bibliografia

Aburjai, T. (2011). *Temperature and Pressure Behaviours of Methanol, Acetonitrile/Water Mixtures on Chromatographic Systems*. American Journal of Analytical Chemistry, 02(08), 934–937.

Acosta-Esquivarosa, J., Rodríguez-Donis, I., Jáuregui-Haza, U., Nuevas-Paz, L., & Pardillo-Fontdevila, E. (2006). *Recovery of acetonitrile from aqueous waste by a combined process: Solvent extraction and batch distillation*. Separation and Purification Technology, 52(1), 95–101.

Attig, G., BLACKMAN W. Mark, Cesa, C. M. (1995). *Acetonitrile purification via an adsorption-based process*, 1–5.

August Van, G. (n.d.). *Acetonitrile recycling Process*.

Bernardo, P., Drioli, E., & Golemme, G. (2009). *Membrane Gas Separation: A Review/State of the Art*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 48(10), 4638–4663.

Bin, R., & Lee, R. J. (1960). *Separation of azeotropic mixtures*.

Bolto, B., Hoang, M., & Xie, Z. (2012). *A review of water recovery by vapour permeation through membranes*. Water research, 46(2), 259–66.

Bowen, T. C., Noble, R. D., & Falconer, J. L. (2004). *Fundamentals and applications of pervaporation through zeolite membranes*. Journal of Membrane Science, 245(1-2), 1–33.

Burfield, D. R., Lee, K.-H., & Smithers, R. H. (1977). *Desiccant efficiency in solvent drying. A reappraisal by application of a novel method for solvent water assay*. The Journal of Organic Chemistry, 42(18), 3060–3065.

Caro, J., & Noack, M. (2008). *Zeolite membranes – Recent developments and progress*. Microporous and Mesoporous Materials, 115(3), 215–233.

Cedex, B. (1995). *Marked Differences between Acetonitrile/Water and Methanol / Water Mobile Phase Systems on the Thermodynamic Behavior of Benzodiazepines in Reversed Phase Liquid Chromatography*, 41(1), 8–11.

Cesas, R. (2012). *Recovery of acetonitrile from a waste stream*.

Christy, J. (n.d.). *Chemical Engineering - Separations v5*.

- Cited, R., Euclid, S., Jacobson, P. A., Wappelhorst, R. L., Wilson, P. E. O., & Sackey, A. E. (2009). (12) United States Patent US . Patent, 2(12).
- Corker, E. C., Mentzel, U. V., Mielby, J., Riisager, A., & Fehrmann, R. (2013). *An alternative pathway for production of acetonitrile: ruthenium catalysed aerobic dehydrogenation of ethylamine*. *Green Chemistry*, 15(4), 928.
- D, S. A. C. I. (1969). *Purification of acetonitrile by an azeotropic distillation method*.
- Dale, C. H. (n.d.). *DEHYDRATION OF ACETONITRILE BY DEcantation and distillation*.
- Dhamole, P. B., Mahajan, P., & Feng, H. (2010). *Phase Separation Conditions for Sugaring-Out in Acetonitrile - Water Systems*, 999, 3803–3806.
- Dos Santos Pereira, A., David, F., Vanhoenacker, G., & Sandra, P. (2009). *The acetonitrile shortage: is reversed HILIC with water an alternative for the analysis of highly polar ionizable solutes*, *Journal of separation science*, 32(12), 2001–7. doi:10.1002/jssc.200900272
- Downes, K., & Terry, L. a. (2010). *A new acetonitrile-free mobile phase method for LC-ELSD quantification of fructooligosaccharides in onion (Allium cepa L.)*. *Talanta*, 82(1), 118–24.
- Felipe, Ocampo, Meza Francisco, A. F. (n.d.). *Process for the purification of acetonitrile*.
- Frank, C. (1994). *Method of purification of acetonitrile*.
- Gałaszka, A., Migaszewski, Z., & Namieśnik, J. (2013). *The 12 principles of green analytical chemistry and the SIGNIFICANCE mnemonic of green analytical practices*. *Trends in Analytical Chemistry*, 50, 78–84.
- Godbole, S. P. (2004). *Process for the purification and recovery of acetonitrile*, 2(16).
- Godino, P., Pefia, L., & Mengual, J. I. (1996). *Membrane distillation : theory and experiments*, 121, 83–93.
- Gu, T., Gu, Y., Zheng, Y., Wiehl, P. E., & Kopchick, J. J. (1994). *Phase separation of acetonitrile-water mixture in protein purification*, 4(January 1993), 1993–1995.
- Gysel, A. Van. (n.d.). *Acetonitrile Ricycle Process*.
- Harnett, R. L. (n.d.). *Method for the purification of acetonitrile by low temperature phase separation*.

Hilmen, E. (2000). *Separation of Azeotropic Mixtures : Tools for Analysis and Studies on Batch Distillation Operation*, (November).

Himes, H. B. (1995). *Method of purification of acetonitrile*.

Idol, J. D., Heights, S., Greene, J. L., Heights, W., Company, O., & Nostrand, V. (1965). United States Patent, 1–2.

Idol, James D., Heitghts Shaker, G. L. J. (n.d.). *Purification of acetonitrile*.

Ingenieurwissenschaften, D. Der. (2008). *Distillation*, (April).

J.F., C. (n.d.). *Purification of acetonitrile and tests for Impurities*.

Khayet, M., Cojocar, C., & Zakrzewska-Trznadel, G. (2008). *Studies on pervaporation separation of acetone, acetonitrile and ethanol from aqueous solutions*. Separation and Purification Technology, 63(2), 303–310.

Laboratories, B. (2008). *Acetonitrile shortage* information.

Lee, R. (2003). *Improved purification and recovery of acetonitrile*.

Lewis, R. J. (2007). *Liquid-liquid Extraction*, 73–92.

Long, W. J., & Mack, A. E. (n.d.). Comparison of Selectivity Differences Among Different Agilent ZORBAX Phenyl Columns using Acetonitrile or Application Note.

Mandal, M. K., Sant, S. B., & Bhattacharya, P. K. (2011). *Dehydration of aqueous acetonitrile solution by pervaporation using PVA–iron oxide nanocomposite membrane*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 373(1-3), 11–21.

Miles, Heather K., Westermann, Donald H. (1997). *Method and apparatus for purifying low grade acetonitrile and other constituents from Hazardous waste*.

Modla, G., & Lang, P. (2008). *Feasibility of new pressure swing batch distillation methods*. Chemical Engineering Science, 63(11), 2856–2874.

Naidu, B. V. K., Bhat, S. D., Sairam, M., Wali, a. C., Sawant, D. P., Halligudi, S. B., ... Aminabhavi, T. M. (2005). *Comparison of the pervaporation separation of a water-acetonitrile mixture with zeolite-filled sodium alginate and poly(vinyl alcohol)-polyaniline semi-interpenetrating polymer network membranes*. Journal of Applied Polymer Science, 96(5), 1968–1978.

Perry, E. (n.d.). *Membrane separation of organics from aqueous solutions*.

- Pombeiro, Armando J. Latourrette O.(1991) *Técnicas e operações unitarias em química laboratorial* (2ª ed.) Lisboa Fundação Calouste Gulbenkian
- Pratt R. C. Henry. (1942). *Acetonitrile, Manufacture* .
- Prime, N. S. (1953). *Method and apparatus for the purification of liquids*.
- Ri, U., Vwuhdpv, Z., Qrz, L. V, Lwxh, D. P., Prww, L. Q., Dqg, S., & Fkhplfdo, V. (2012). *Batch solvent recovery by hybrid separation processes*.
- Roark, R. R. (1995). *Spinning Band*.
- Robert, Presson D., Wu, H.-C. (n.d.). *Continuous acetonitrile recovery process*.
- Rodriguez-donis, I., Gerbaud, V., Arias-barreto, A., & Joulia, X. (n.d.). *Heterogeneous batch distillation processes for waste solvent recovery in pharmaceutical industry*.
- Seider Warren D., Seader, J.D. & Lewin Daniel R.(2004) *Product & Process Design Principles-Synthesis, Analysis and Evaluation*(2nd) Wiley
- Series, M. Z. A. (n.d.). *Zeolite membrane*.
- Smiley, A. R. (n.d.). *Purification of Acetonitrile by Caustic Extration*.
- Smiley, R. A. (1981). United States Patent [19], 19–21.
- Smith L. Cecil. (n.d.). *CONTROL DISTILLATION*. Wiley.
- Smitha, B. (2004). *Separation of organic organic mixtures by pervaporation a review**1. *Journal of Membrane Science*, 241(1), 1–21.
- Szydłowski, J., & Szykuła, M. (1999). *Isotope effect on miscibility of acetonitrile and water*. *Fluid Phase Equilibria*, 154(1), 79–87.
- Takamuku, T., Noguchi, Y., Yoshikawa, E., Kawaguchi, T., Matsugami, M., & Otomo, T. (2007). *Alkali chlorides-induced phase separation of acetonitrile–water mixtures studied by small-angle neutron scattering*. *Journal of Molecular Liquids*, 131-132, 131–138.
- The Mendeley Support Team. (2011). *Getting Started with Mendeley. Mendeley Desktop*. London: Mendeley Ltd. Retrieved from <http://www.mendeley.com>
- Tsuru, T., Sudoh, T., Yoshioka, T., & Asaeda, M. (2001). *Nanofiltration in non-aqueous solutions by porous silica – zirconia membranes*, 185, 253–261.

Van Dyk, B., & Nieuwoudt, I. (2000). *Design of Solvents for Extractive Distillation*. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 39(5), 1423–1429.

Van Kaam, R., Rodríguez-Donis, I., & Gerbaud, V. (2008). *Heterogeneous extractive batch distillation of chloroform–methanol–water: Feasibility and experiments*. *Chemical Engineering Science*, 63(1), 78–94.