

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO

CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS

Departamento de Engenharia Química

G

E

Q



Trabalho de Conclusão de Curso

**ANÁLISE DA ESTABILIDADE DO HIPOCLORITO DE
SÓDIO EM FUNÇÃO DO EXCESSO DE HIDRÓXIDO DE
SÓDIO, NÍQUEL E FERRO**

Lucas Bernardo da Costa

Nome do Orientador

Prof. Dr. Antônio Carlos Duarte Coelho

DEQ –Departamento de Engenharia
Química

Cidade Universitária- Recife – PE

CEP. 50640-901

Recife/PE

10/2022

LUCAS BERNARDO DA COSTA

**ANÁLISE DA ESTABILIDADE DO HIPOCLORITO DE SÓDIO EM FUNÇÃO
DO EXCESSO DE HIDRÓXIDO DE SÓDIO, NÍQUEL E FERRO**

Trabalho de conclusão de curso
apresentado à Coordenação do Curso de
Graduação em Engenharia Química da
Universidade Federal de Pernambuco,
como requisito parcial à obtenção do grau
de Engenheiro Químico.

Orientador: Prof. Dr. Antônio Carlos Duarte Coelho.

Recife

2022

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do programa de geração automática do SIB/UFPE

Costa, Lucas Bernardo da.

Análise da estabilidade do hipoclorito de sódio em função do excesso de hidróxido de sódio, níquel e ferro. / Lucas Bernardo da Costa. - Recife, 2022.
39

Orientador(a): Antônio Carlos Coêlho

Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) - Universidade Federal de Pernambuco, Centro de Tecnologia e Geociências, Engenharia Química - Bacharelado, 2022.

1. Hipoclorito de sódio. 2. Indústria cloro-álcalis. 3. Processo químico. I. Coêlho, Antônio Carlos. (Orientação). II. Título.

660 CDD (22.ed.)

LUCAS BERNARDO DA COSTA

**ANÁLISE DA ESTABILIDADE DO HIPOCLORITO DE SÓDIO EM FUNÇÃO
DO EXCESSO DE HIDRÓXIDO DE SÓDIO, NÍQUEL E FERRO**

Trabalho de conclusão de curso
apresentado à Coordenação do Curso de
Graduação em Engenharia Química da
Universidade Federal de Pernambuco,
como requisito parcial à obtenção do grau
de Engenheiro Químico.

Aprovado em: 03/10/2022

BANCA EXAMINADORA

Documento assinado digitalmente
 ANTONIO CARLOS DUARTE COELHO
Data: 08/10/2022 13:10:00-0300
Verifique em <https://verificador.iti.br>

Prof. Dr. Antônio Carlos Duarte Coêlho (Orientador)
Universidade Federal de Pernambuco

Documento assinado digitalmente
 MARIA DE LOS ANGELES PEREZ FERNANDES
Data: 07/10/2022 11:14:49-0300
Verifique em <https://verificador.iti.br>

Prof. Dr^a. Maria de Los Angeles Perez Fernandes (Examinadora Interna)
Universidade Federal de Pernambuco

Documento assinado digitalmente
 CRESCENCIO ANDRADE SILVA FILHO
Data: 07/10/2022 13:29:17-0300
Verifique em <https://verificador.iti.br>

Dr. Crescêncio Andrade Silva Filho (Examinador Interno)
Universidade Federal de Pernambuco

Dedico esta obra a todas as vítimas que
morreram em decorrência da pandemia
de covid-19.

AGRADECIMENTOS

À minha mãe Fabiana, que sempre acreditou em mim e na minha capacidade de mudar de realidade, e incentivou a seguir este caminho.

À minha avó Amara, que me ajudou em muitos dos momentos mais difíceis financeiramente.

Ao meu pai Clóvis, que não pôde me ver crescer nem chegar nesse momento de consolidação.

À minha irmã Laissa, que sempre me deu apoio e afeto e sempre serviu de inspiração para buscar o melhor para mim e minha família.

Aos meus amigos da universidade Felipe, Jefferson, Élide, Yan, Manoel, Matheus, Maynara e Margareth, por estarem dividindo tantos momentos intensos durante o dia a dia na academia, fornecendo o apoio que eu precisava.

Às minhas amigas do colegial Alice, Juliane e Karol, que me acompanharam desde cedo no meu amadurecimento até este momento, me apoiando nos momentos mais cruciais da minha vida.

À Danúbia, Darly, e Rayane do laboratório do trabalho, que me auxiliaram com os dados experimentais e me ajudavam com dúvidas recorrentes do trabalho.

Aos amigos da minha vizinha, que vibraram e me apoiaram nos momentos mais decisivos dessa caminhada; Thiago, Diane, Gabriela e Nalva.

Aos meus novos amigos de estágio Alice, Jackson, Lucas, Pedro e Rayane por estarem nessa caminhada comigo dia a dia, compartilhando das novas experiências juntos.

À minha madrinha Luciana, que investiu nos meus estudos quando ninguém mais podia, e acreditou no meu potencial quando nem eu mesmo acreditava.

À Universidade Federal de Pernambuco e seus professores, por todo o aprendizado conquistado nestes anos. Em especial ao professor Antônio Carlos Duarte Coelho, que me orientou nos momentos finais deste trabalho.

*“Educação não transforma o mundo.
Educação muda as pessoas.
Pessoas transformam o mundo.”
(Paulo Freire)*

RESUMO

Um dos grandes infortúnios enfrentados pelas indústrias produtoras de hipoclorito de sódio é devido a sua limitação física de mercado. Essa adversidade ocorre por causa da degradação natural do hipoclorito que, com o passar do tempo, vai perdendo seu teor de cloro ativo, deixando o lote do produto fora da especificação que gira em torno de 12% de percentual de cloro ativo. Alguns outros fatores podem influenciar a velocidade de decomposição do hipoclorito de sódio, como contaminantes metálicos, pH, incidência de luz solar, ou até mesmo a temperatura de estocagem e transporte. Dessa forma é importantíssimo o devido controle acerca das condições de armazenamento e de transporte do produto, pois podem causar uma catálise inesperada, trazendo prejuízos com reprocessamento de material, ou até mesmo um fretamento indevido. Neste trabalho foram feitos testes de estabilidade em condições de contaminação com níquel e ferro, e com excesso de hidróxido de sódio, a fim de analisar quais condições afetam mais ou menos a catálise da degradação do hipoclorito de sódio. Os parâmetros para verificação da estabilidade do hipoclorito foram medidos em função da taxa de degradação e do tempo de meia vida de cada lote contaminado. Os resultados indicaram que tanto o ferro quanto o hidróxido de sódio não surtem efeito significativo na estabilidade do hipoclorito, porém o níquel atuava como grande catalisador da reação de decomposição.

Palavras-chave: estabilidade hipoclorito de sódio; indústria cloro-álcalis; processo químico.

ABSTRACT

One of the great misfortunes faced by the industries producing sodium hypochlorite is due to its physical limitation of the market. This adversity occurs because of the natural degradation of hypochlorite, which, over time, loses its active chlorine content, leaving the product batch out of specification, which is around 12% active chlorine percentage. Some other factors can influence the rate of decomposition of sodium hypochlorite, such as metallic contaminant levels, pH, incidence of sunlight, or even storage and transport temperature. Therefore, proper control over the storage and transport conditions of the product is very important, as they can cause unexpected catalysis, causing damage with material reprocessing, or even improper chartering. In this work, stability tests were carried out under conditions of contamination with nickel and iron, and with excess sodium hydroxide, in order to analyze which conditions more or less affect the catalysis of sodium hypochlorite degradation. The parameters for verifying the stability of hypochlorite were measured as a function of the rate of degradation and the half-life of each contaminated lot. The results indicated that both iron and sodium hydroxide did not have a significant effect on the stability of hypochlorite, but nickel acted as a major catalyst for the decomposition reaction.

Keywords: sodium hypochlorite stability; chlor-alkali industry; chemical process.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 -	Esquema representativo de uma coluna de absorção de Cloro.....	15
Figura 2 -	Esquema de produção do hipoclorito de sódio.....	16
Figura 3 -	Teste de Estabilidade do hipoclorito com diferentes contaminantes.....	20
Figura 4 -	Fluxograma do preparo de amostras.....	22
Figura 5 -	Curva de degradação do hipoclorito de sódio da Amostra A.....	30
Figura 6 -	Curva de degradação do hipoclorito de sódio da Amostra B.....	30
Figura 7 -	Curva de degradação do hipoclorito de sódio da Amostra C.....	31
Figura 8 -	Curva de degradação do hipoclorito de sódio da Amostra D.....	31
Figura 9 -	Curva de degradação do hipoclorito de sódio da Amostra E e F.....	32
Figura 10 -	Curvas de degradação do hipoclorito das amostras 5 g.L ⁻¹ de soda.....	34
Figura 11 -	Comparação do modelo teórico com valor da amostra E.....	36

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 –	Parâmetros comerciais do hipoclorito.....	18
Tabela 2 –	Reagentes e vidrarias usados na volumetria de cloro ativo.....	23
Tabela 3 –	Reagentes e vidrarias usados na determinação da soda	25
Tabela 4 –	Caracterização das amostras de hipoclorito de sódio.....	28
Tabela 5 –	Percentual de cloro ativo no teste de degradação das amostras de hipoclorito.....	29
Tabela 6 –	Taxa de degradação do hipoclorito das amostras.....	33
Tabela 7 –	Comparação do modelo teórico com valor da amostra E.....	35
Tabela 8 –	Extrapolção do lote E de hipoclorito.....	37

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABICLOR	Associação Brasileira da Indústria de Álcalis, Cloro e Derivados
Soda	Hidróxido de sódio a 32%
Ni	Níquel Metálico
Fe	Ferro Metálico
Co	Cobalto Metálico
Cu	Cobre Metálico
C	Concentração Final
C ₀	Concentração Inicial
K	Taxa de decomposição
θ	Tempo de degradação
T	Temperatura de armazenamento/atuação em graus Rankine.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	12
1.1	OBJETIVO GERAL.....	13
1.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	13
2	ESTADO DA ARTE.....	14
2.1	A INDÚSTRIA DO HIPOCLORITO DE SÓDIO.....	14
2.2	PROCESSO DE PRODUÇÃO DO HIPOCLORITO DE SÓDIO.....	15
2.3	DEFINIÇÃO DO PODER OXIDANTE DO HIPOCLORITO DE SÓDIO.....	17
2.4	ESPECIFICAÇÃO DO HIPOCLORITO E SUA DECOMPOSIÇÃO.....	18
2.5	FATORES QUE INFLUENCIAM A ESTABILIDADE DO HIPOCLORITO.....	19
2.5.1	Efeitos de Contaminantes Metálicos na Estabilidade.....	20
3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	22
3.1	METODOLOGIA EXPERIMENTAL.....	22
3.1.1	Preparação de Amostras.....	22
3.1.2	Volúmetria do Cloro Ativo.....	23
3.1.3	Determinação de Soda Residual.....	25
3.2	METODOLOGIA ANALÍTICA PARA DETERMINAR TAXA DE DECOMPOSIÇÃO E O RAIO DE ATUAÇÃO MÁXIMO.....	26
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	28
4.1	ESTABILIDADE DO HIPOCLORITO EM FUNÇÃO DA SODA RESIDUAL E CONTAMINAÇÕES POR NÍQUEL E FERRO.....	28
4.2	DETERMINAÇÃO DE MODELO CINÉTICO E EXTRAPOLAÇÃO DE RAIO DE MERCADO.....	35
5	CONCLUSÃO.....	38
	REFERÊNCIAS.....	39

1 INTRODUÇÃO

O hipoclorito de sódio é um composto altamente oxidante e bastante instável, sendo muito utilizado principalmente no tratamento de água, atividades odontológicas e farmacológicas, na desinfecção de ambientes contaminados, e muitos outros setores. Sua coloração é amarelada e tem um odor bastante característico, sendo ele considerado o ouro das indústrias de desinfetantes (PÉCORA, 2002).

Em meio a Primeira Guerra Mundial, o hipoclorito foi bastante utilizado no tratamento de ferimentos, como solução isotônica estabilizada por possuir um alto volume de cloro ativo dissolvido em solução (LUCCA, 2006).

O maior problema que acomete as indústrias produtoras de hipoclorito de sódio é a limitação física do seu mercado consumidor. Isso acontece porque esse composto é bastante instável, sendo degradada com o passar do tempo de transporte e armazenamento de estoque (ALMEIDA, 2014).

Segundo a ABICLOR (1974), essa degradação pode ser também catalisada em função de alguns parâmetros, como a concentração do hipoclorito, o pH da solução, contaminação com metais, a temperatura elevada de produção ou estocagem, exposição a luz solar, força iônica da solução.

Com a globalização da economia, o transporte de produtos passou a ser um tema de bastante relevância dentro dos mais diversos ramos da indústria e, estudos relacionados à logística são atualmente imprescindíveis no que envolve a tomada de decisões para uma comercialização de produtos eficiente (RODRIGUES, 2014).

Sendo assim, imprescindível o estudo cinético acerca desses parâmetros dentro deste tipo de indústria, pois essas questões logísticas podem interferir diretamente nas especificações de um determinado lote de hipoclorito de sódio. Por exemplo, se o transporte de um lote de hipoclorito ocorrer sob contaminação de níquel, residual das tubulações do processo, é bastante provável que esse lote não atenda às especificações do consumidor devido à catálise que foi favorecida (LOPES, 2006).

Portanto, é bastante relevante o estudo cinético acerca das condições em que um determinado lote é submetido, como também, criar condições e análises de controle acerca dos parâmetros que possam causar variações na velocidade da decomposição do hipoclorito.

1.1 OBJETIVO GERAL

Este trabalho tem como objetivo geral avaliar quais as condições que podem influenciar a degradação do hipoclorito de sódio.

1.1.1 Objetivos Específicos

- Avaliar a decomposição do hipoclorito de sódio em função da contaminação dos metais de ferro e níquel.
- Analisar a influência do excesso de hidróxido de sódio na estabilidade do hipoclorito de sódio.
- Estimar o raio de mercado de uma indústria fictícia de hipoclorito de sódio em função do seu tempo de decomposição natural, usando a cinética química para prever seu comportamento.

2 ESTADO DA ARTE

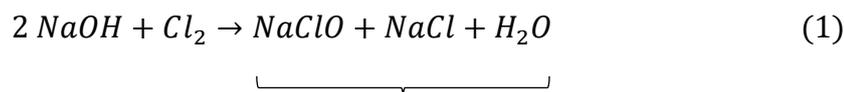
2.1 A INDÚSTRIA DO HIPOCLORITO DE SÓDIO

O processo de fabricação de Cloro-Soda é um dos segmentos industriais mais populares no mundo. Ele destaca-se principalmente pelos mais diferentes tipos de tecnologia de produção (PHABYANNO, 2006). Esse tipo de indústria tem como principais produtos o cloro liquefeito, soda cáustica (hidróxido de sódio) e hidrogênio. Porém, todas essas fábricas compartilham de uma mesma etapa: o abatimento de cloro.

Esse procedimento, na verdade, utiliza o cloro gás que não foi liquefeito na etapa de liquefação do cloro para a produção de um outro coproduto: Hipoclorito de sódio. Esse processo é rentável tanto por não haver liberação do cloro gasoso na atmosfera, como também para transformar os resíduos do processo em um outro produto de grande interesse comercial (LOPES, 2006).

Além disso, a depender também de condições de mercado, é possível utilizar gás cloro na produção de hipoclorito, sendo capaz de ajustar essa oferta de acordo com a demanda entre os produtos: cloro liquefeito ou hipoclorito de sódio (LOPES, 2006).

Para isso, um sistema que utiliza o próprio hidróxido de sódio da planta, com o gás cloro, é modelado de forma que a reação da Equação 1 abaixo ocorra:



Vale destacar que apesar da fórmula química do hipoclorito de sódio ser NaClO, sua denominação comercial baseia-se numa solução aquosa em que há presença de água e sal, como evidenciado na equação acima (ROCHA, 2019).

2.2 PROCESSO DE PRODUÇÃO DO HIPOCLORITO DE SÓDIO

Segundo Lopes (2006), a produção de hipoclorito é usada dentro das plantas de cloro como seção de abatimento dos possíveis pontos de vazamento de cloro, para que não haja armazenamento. Dessa forma, dependendo se há ou não mercado dentro do raio de localização de uma determinada fábrica, o hipoclorito produzido pode ser decomposto com o auxílio de um catalisador, ou vendido.

Para o caso da produção em batelada do hipoclorito para venda, é necessária uma corrente de gás de cloro, que advém do processo de produção de gás cloro, e outra corrente de hidróxido de sódio diluída, que fica sob circulação em um tanque recheado com anéis de rashing. O esquema pode ser visto na Figura 1.

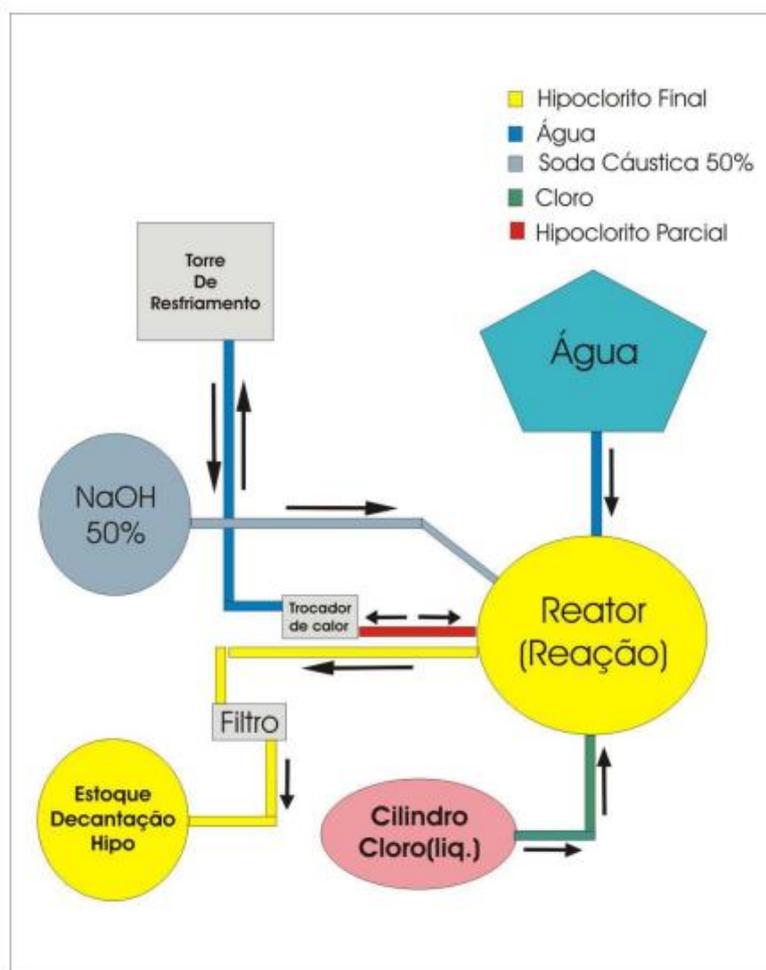
Figura 1 - Esquema representativo de uma coluna de absorção de Cloro



Fonte: Rodrigues, 2016.

Além disso, é necessário dosar com água para diluir a solução do hipoclorito e deixar o produto passando em um trocador de calor, pois a reação é extremamente exotérmica. O esquema pode ser visualizado na Figura 2 (Lucca 2006).

Figura 2 - Esquema de produção do hipoclorito de sódio



Fonte: Lucca (2006)

No início da batelada, o tanque tem uma concentração alta de hidróxido de sódio, que vai decaindo com a quantidade de fluxo de cloro que entra por baixo do tanque recheado, reagindo e formando o hipoclorito de sódio. Já o trocador é necessário para que o processo não ocorra em altas temperaturas, favorecendo a decomposição do hipoclorito de sódio (SHREVE, 1980).

O processo termina quando a concentração do hidróxido de sódio no reator chega aos limites mínimos requisitados pelo consumidor. Assim, o hipoclorito é armazenado em um tanque para expedição e o processo recomeça (Lucca, 2006).

2.3 DEFINIÇÃO DO PODER OXIDANTE DO HIPOCLORITO DE SÓDIO

Estudos da Powell (2009) demonstraram que o hipoclorito possui a mesma força oxidativa que uma solução de cloro, com a mesma quantidade de matéria. O estudo

baseou-se no seguinte experimento oxidativo: Usou-se uma solução de hipoclorito de sódio numa solução de ácido acético com iodeto de potássio e o resultado obtido foi a reação da Equação 2:



Usando-se uma solução de cloro obteve-se a mesma oxidação de iodeto de potássio em iodo, na mesma quantidade em matéria, segundo a reação da Equação 3:



Assim sendo, é possível estabelecer uma interpretação do poder oxidativo de uma solução de hipoclorito de sódio com base na quantidade de cloro ativo presente nessa solução, que será igual ao de uma solução contendo gás cloro (ABICLOR, 1993).

Um dos parâmetros usados na especificação de um lote de hipoclorito é a sua força oxidativa, ou simplesmente teor de cloro ativo. Dessa forma, sua concentração reflete no seu poder oxidativo e pode ser expresso relacionando as seguintes unidades:

- Percentual de peso de cloro ativo (g de cloro ativo em 100 g de solução);
- Percentual de volume de cloro ativo (g de cloro ativo em 100 ml de solução);
- Gramas de cloro ativo (g de cloro ativo por 1 L de solução).

2.4 ESPECIFICAÇÃO DO HIPOCLORITO E SUA DECOMPOSIÇÃO

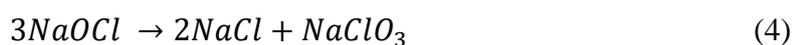
Dependendo do tipo de indústria, e qual a aplicabilidade do hipoclorito de sódio, ele tem uma especificação pré-determinada para suas características comerciais. Segundo a ABICLOR (2020), a média dessas características podem ser visualizadas na Tabela 1 abaixo:

Tabela 1 - Parâmetros comerciais do hipoclorito de sódio

Aspecto	Und.	Qnt.
Cloro Ativo	% em Peso	12,0
Densidade (20 °C)	kg.L ⁻¹	1,2
Cloro como Cloreto	g.kg ⁻¹	13,0
Cloro como Clorato	g.kg ⁻¹	2,5
Hidróxido de Sódio Livre	g.kg ⁻¹	5,0
Carbonato de Sódio	g.kg ⁻¹	8,0
Ferro	mg/kg ⁻¹	5,0

Fonte: ABICLOR, 2020.

As determinações dos parâmetros acima são apenas indicadas para um lote de hipoclorito recém produzido, pois devido a sua alta instabilidade, suas características químicas mudam em função do tempo. Essa degradação ocorre naturalmente em função de dois tipos de mecanismos, que podem ser visualizados nas Equações 4 e 5 abaixo:



Segundo Almeida (2013), a reação da Equação 4 ocorre em sua grande maioria dos casos, cerca de 90% das vezes. Nessa via, o hipoclorito de sódio decompõe-se em clorato de sódio e sal, reduzindo sua força oxidativa, uma vez que o cloro ativo é diminuído. Já a reação da Equação 5 ocorre de forma secundária, e sua principal característica é a formação de bolhas de oxigênio dentro do tanque de hipoclorito.

Desta forma é possível verificar no laboratório, de forma precisa, se um determinado lote de hipoclorito está sofrendo degradação acentuada. Alguns fatores que podem ser vistos nesses casos são (OLIN, 2016):

- Redução constante no teor de hipoclorito/cloro ativo;
- Aumento nos teores de clorato e cloreto de sódio;
- Bolhas de oxigênio;
- Densidade variável;
- Teor de alcalinidade residual constante.

2.5 FATORES QUE INFLUENCIAM A ESTABILIDADE DO HIPOCLORITO

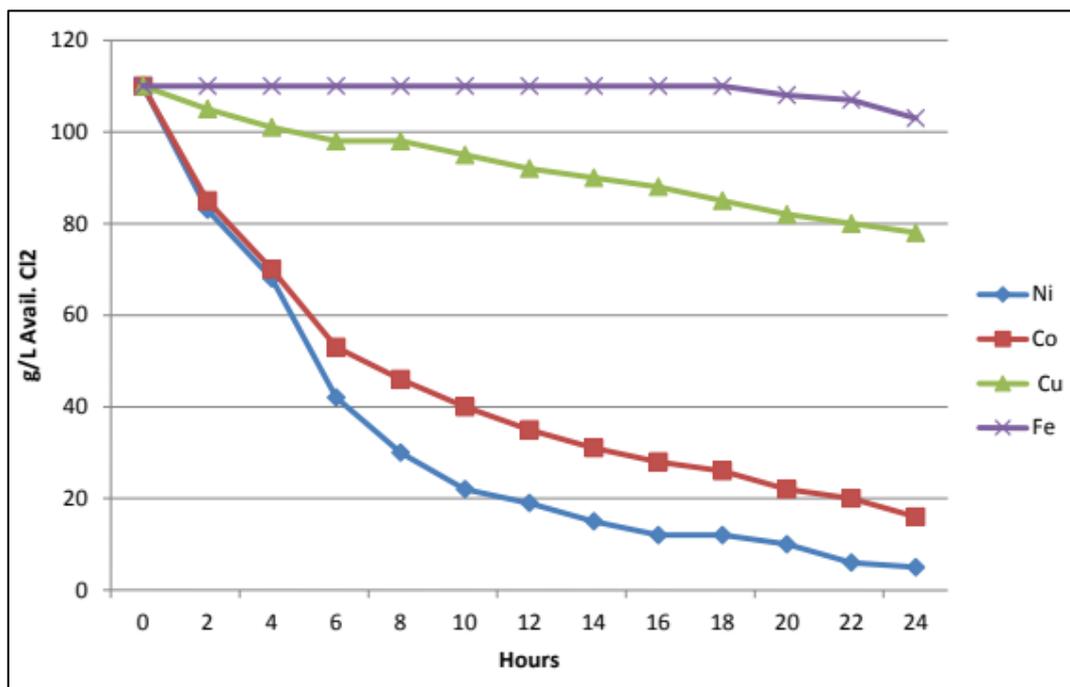
Como visto, o hipoclorito de sódio tende a se decompor naturalmente. Porém, a sua taxa de decomposição pode ser influenciada dependendo de uma série de fatores. Segundo King (1996) são eles:

- Diluição:** Soluções contendo concentrações mais baixas de hipoclorito se decompõem mais lentamente.
- Alcalinidade:** O valor do pH tem efeito direto na durabilidade de soluções de hipoclorito, favorecendo sua estabilidade entre 9,5 a 10,5.
- Temperatura:** Tanto na estocagem, como na produção, temperaturas mais baixas, próximas a 10 °C, favorecem a estabilidade do hipoclorito.
- Contaminação:** Quase todos os sais metálicos e óxidos catalisam a decomposição do hipoclorito. Em ordem crescente os que mais influenciam são: Níquel, Cobre, Ferro, Chumbo, Alumínio e Zinco.
- Luz Solar:** A radiação UV e luz visível acelera a taxa de decomposição do hipoclorito de sódio.

2.5.1 Efeitos de Contaminantes Metálicos na Estabilidade

Os metais afetam de forma significativa a estabilidade do hipoclorito, e dentre eles, o níquel é o mais agressivo. As suas influências podem ser classificadas da maior para a menor: Níquel, Cobalto, Cobre e Ferro, de acordo com as curvas de estabilidades no ensaio de estabilidade da Figura 3 abaixo (OLIN, 2016).

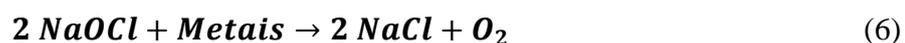
Figura 3 - Teste de estabilidade do hipoclorito com diferentes contaminantes



Fonte: Olin, 2016.

O níquel ocorre com alta frequência como contaminante do hipoclorito de sódio, pois ele é encontrado principalmente nas tubulações de aço inoxidável das plantas industriais de soda cáustica. O desprendimento deste metal nesses materiais depende de alguns fatores presentes na soda, como temperatura, pH, e principalmente concentração. Como forma de evitar esse infortúnio, é bastante comum alocar filtros moleculares ou peneiras absorptivas nas saídas do trocador de calor das tubulações de hipoclorito de sódio, pois assim é possível retirar contaminações que possam ser arrastadas (SANDIN, 2015).

De forma geral, os metais afetam a estabilidade do hipoclorito de sódio de acordo com a reação da Equação 6 abaixo, usando o mecanismo comentado na equação 5, liberando bolhas de oxigênio e cloreto de sódio na solução (LOPES, 2006).



3 MATERIAIS E MÉTODOS

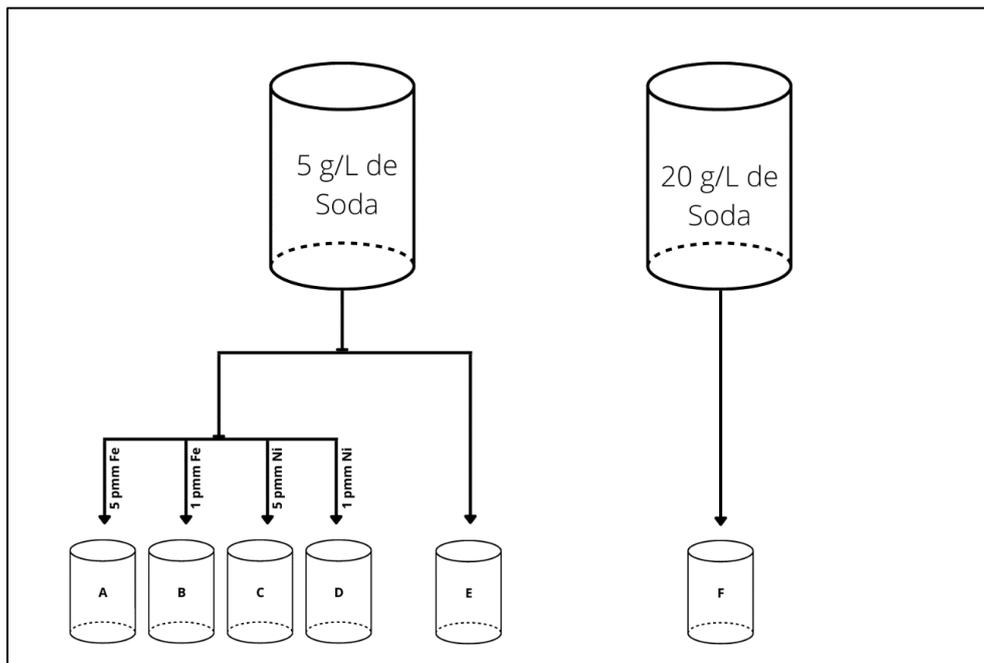
3.1 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Todos os procedimentos experimentais foram tomados de acordo com a as normas técnicas da ABNT (2005) e seguindo o manual do hipoclorito de sódio da ABICLOR (2022).

3.1.1 Preparação De Amostras

Para o preparo de amostras foram tomadas duas porções representativas do processo de produção do hipoclorito logo após o reator. O primeiro foi de um volume de 1 L de hipoclorito de sódio com a especificação de excesso de soda em torno de 5 g.L^{-1} , já o segundo foi tomado com um valor na faixa de 20 g.L^{-1} de excesso de soda. Nas porções representativas foram realizadas análises de metais, do teor de excesso de soda e da densidade: pois esses parâmetros não mudam com a degradação do hipoclorito. A partir desses volumes, foram preparadas 6 amostras, como descreve o fluxograma da Figura 4:

Figura 4 - Fluxograma do preparo de amostras



Fonte: Autor (2022).

Onde as amostras serão:

- a) Hipoclorito de sódio com 5 g.L⁻¹ de soda e contaminada com 5 ppm de Fe;
- b) Hipoclorito de sódio com 5 g.L⁻¹ de soda e contaminada com 1 ppm de Fe;
- c) Hipoclorito de sódio com 5 g.L⁻¹ de soda e contaminada com 5 ppm de Ni;
- d) Hipoclorito de sódio com 5 g.L⁻¹ de soda e contaminada com 1 ppm de Ni;
- e) Hipoclorito de sódio com 5 g.L⁻¹ de soda;
- f) Hipoclorito de sódio com 20 g.L⁻¹ de soda;

3.1.2 Volumetria do Cloro Ativo

Os reagentes e equipamentos usados para a prática da análise do teor de cloro ativo estão descritos encontrados na Tabela 2:

Reagentes	Vidrarias
Solução de iodeto de potássio (KI) a 5% (m/m);	Pipetas volumétricas (1 mL);
Solução de ácido acético 1:3 (v/v);	Balão volumétrico (10 mL);
Solução de tiosulfato de sódio 0,1 N padronizada;	Proveta graduada (5 mL);
Indicador de solução de amido em frasco conta gotas;	Bureta de 5 mL (classe A);
Água destilada;	Frasco de Erlenmeyer (25 mL).

Fonte: ABICLOR (2022)

As análises foram realizadas a cada 3 dias nas amostras de A até a F com o procedimento a seguir:

1. Pipetou-se 1 mL de amostra para um balão volumétrico de 10 mL, a completar o volume com água destilada e homogeneizou-se a solução;
2. Pipetou-se 1 mL de solução de iodeto de potássio a 5% (m/m) para um frasco de Erlenmeyer de 250 mL;
3. Pipetou-se 1 mL da solução preparada em 1 para o frasco Erlenmeyer contendo a solução de iodeto de potássio;
4. Adicionou-se 20 mL da solução de ácido acético a 33% e titulou-se, rapidamente, com a solução de tiosulfato de sódio 0,1 N contida na bureta até atingir a cor amarelo claro;

5. Colocou-se 3 gotas de indicador de amido e prosseguiu-se a titulação até que desapareça a cor azul.
6. Foi anotado o volume gasto (V2).

Para os cálculos as Equações 7, 8 e 9 abaixo foram usadas:

$$\%NaClO = \frac{V2 \times N \times f \times 37,22}{V1} \quad (7)$$

$$Cloro \text{ Ativo} = NaClO \times 0,952 \quad (8)$$

$$NaClO = \frac{V2 \times N \times f \times 3,722}{V1 \times D} \quad (9)$$

Onde:

V1 = Volume de amostra (mL);

V2 = Volume de tiosulfato de sódio;

N = Normalidade de solução de tiosulfato de sódio;

f = Fato de correção da normalidade;

D = Densidade da solução de hipoclorito de sódio.

%NaClO = Percentagem em m/m

NaClO = Concentração em g.L⁻¹ de solução

Cloro Ativo = Concentração em g.L⁻¹ de solução

3.1.3 Determinação de soda residual

Os reagentes e equipamentos usados para a prática da análise do teor de soda em excesso estão descritos na encontrados na Tabela 3 abaixo:

Tabela 3 - Reagentes e vidrarias usados na determinação do teor de excesso de soda

Reagentes	Vidrarias
Solução de ácido clorídrico 1,0 N padronizada	Pipetas volumétricas (5 mL);
Solução de peróxido de hidrogênio a 3%	Frasco de Erlenmeyer (25 mL).
Indicador fenolftaleína a 1%	Proveta graduada (5 mL);
Indicador alaranjado de metila 0,1%;	Bureta de 5 mL (classe A);
Água destilada;	

Fonte: ABICLOR (2022)

Essa determinação foi feita nas primeiras amostras para quantificar o teor de soda em excesso nas amostras representativas;

1. Pipetou-se 5 mL de amostra para um frasco de Erlenmeyer de 25 mL. Juntou-se 50 mL de água destilada;
2. Adicionou-se solução de peróxido de hidrogênio a 3% gota-a-gota até cessar a efervescência;
3. Colocou-se duas gotas de indicador fenolftaleína e titulou-se como HCl 1,0 N até o ponto de viragem incolor. Anotou-se o volume gasto (A);
4. Colocou-se duas gotas de indicador alaranjado de metila e continuou-se a titulação até o ponto de viragem (ligeiramente avermelhado). Anotou-se o volume gasto (B);

Para os cálculos as Equações 10 e 11 foram usadas:

$$NaOH = \frac{(2A-B) \times N \times f \times 40}{Volume\ amostra\ (mL)} \quad (10)$$

$$\%NaOH = \frac{(2A-B) \times N \times f \times 40}{Volume\ amostra\ (mL) \times D} \quad (11)$$

Onde:

A = Volume de ácido gasto na 1º titulação (mL);

B = Volume de ácido gasto na 2º titulação (mL);

N = normalidade de solução de ácido clorídrico;

f = Fator de correção de normalidade;

D = Densidade da solução de hipoclorito de sódio (g.mL^{-1})

%NaClO = Percentagem em massa/massa

NaClO = Concentração em g.L^{-1} de solução

3.2 METODOLOGIA ANALÍTICA PARA DETERMINAR A TAXA DE DECOMPOSIÇÃO E O RAIOS DE ATUAÇÃO MÁXIMO

Foram tomados os valores das concentrações de cloro ativo com o passar do tempo, e será montada uma tabela com todos os dados indicados. Com estes números serão determinados a taxa de degradação e os modelos cinéticos da degradação do hipoclorito de sódio. Esses modelos podem ser descritos de acordo com as Equações 12,13, e 14 respectivamente abaixo:

$$\text{Taxa de Redução (\%)} = \frac{C_0 - C_n}{C_0} \quad (12)$$

$$\ln k = 18,56 \cdot \ln T - 129,65 \quad (13)$$

$$\ln C = \ln C_0 - K \cdot C_0^3 \cdot \theta \quad (14)$$

Onde:

C = Concentração Final;

C_0 = Concentração Inicial;

k = Taxa de decomposição;

θ = Tempo de degradação;

T = Temperatura de armazenamento em graus Rankine.

Inicialmente foi calculado a taxa de degradação pela Equação 12 de cada uma das amostras, e com essas informações foi indicado em quais condições puderam ser minimizadas os efeitos de catálise da degradação do hipoclorito. Assim, foi ponderado quais metais influenciam mais no aumento da velocidade de degradação do hipoclorito, e se a hidróxido de sódio possuía algum efeito interferente.

Depois, foi determinado o valor de k usando a temperatura ambiente do experimento (25 °C) para a taxa de degradação do hipoclorito pela equação 13, para assim formular o modelo cinético da equação 14 (Sodium Hypochlorite Manual, 2017). Com esses valores foi possível estimar qual o raio de atuação máximo que uma indústria pode ter em um determinado mercado local de hipoclorito de sódio.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 ESTABILIDADE DO HIPOCLORITO EM FUNÇÃO DA SODA RESIDUAL, E CONTAMINAÇÕES POR NÍQUEL E FERRO

Os lotes foram coletados na saída dos tanques de produção para minimizar a contaminação de níquel e ferro no restante das tubulações industriais. As amostras de hipoclorito de 5 e 20 g.L⁻¹ de hidróxido de sódio foram caracterizadas e os seus resultados podem ser visualizados abaixo na Tabela 4.

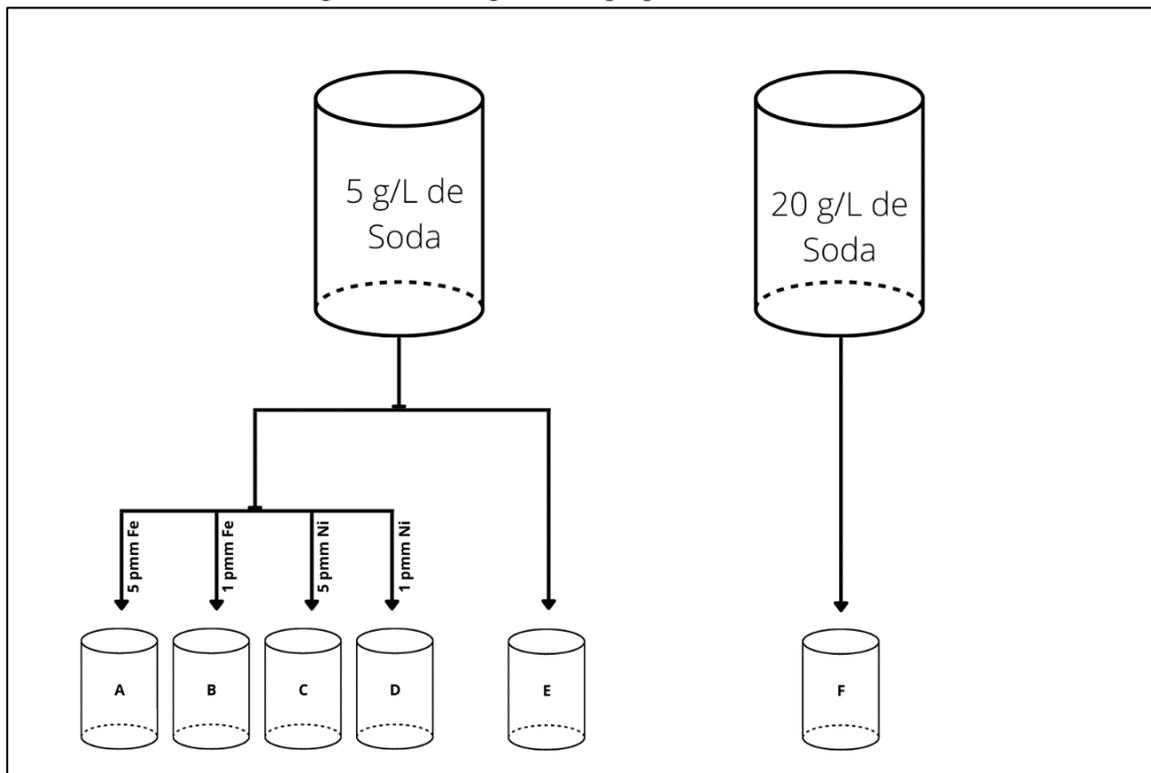
Tabela 4 - Caracterização das amostras de hipoclorito de sódio

	Amostra de 5 g.L⁻¹ de hidróxido de sódio	Amostra de 20 g.L⁻¹ de hidróxido de sódio
Níquel (mg.L⁻¹)	0,01	0,01
Ferro (mg.L⁻¹)	0,1	0,2
Densidade (g.cm⁻³)	1,23	1,23
Soda (g.L⁻¹)	4,98	20,83

Fonte: Autor, 2022.

A primeira amostra de 5 g.L⁻¹ de hidróxido de sódio não poderia ser contaminada com mais hidróxido de sódio, pois esse procedimento turva a amostra e impossibilita a continuidade do teste do efeito do composto. Devido a isso, foi necessário realizar a coleta do lote com a concentração de hidróxido de sódio de 20 g.L⁻¹, como explicado no capítulo 3. Como as amostras eram similares, o teste pôde ser validado e seguido, e assim foram preparadas as amostras conforme demonstrado na Figura 4.

Figura 4 - Fluxograma do preparo de amostras



Fonte: Autor (2022).

O teste teve duração de 15 dias corridos, e os seus resultados na análise de percentual de cloro ativo podem ser visualizados na Tabela 5.

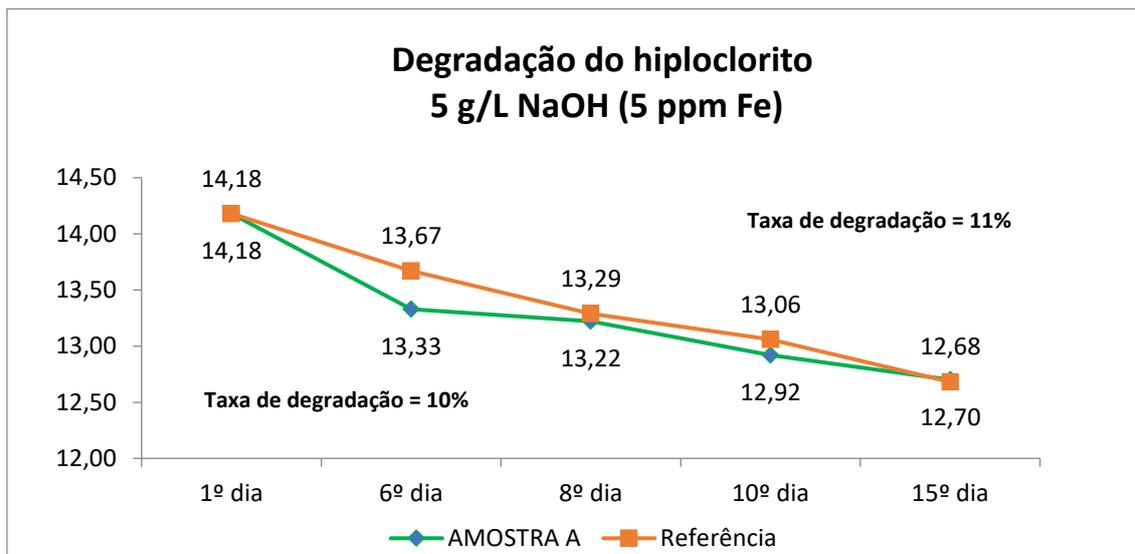
Tabela 5 - Percentual de cloro ativo no teste de degradação das amostras de hipoclorito

Dia	Amostra A	Amostra B	Amostra C	Amostra D	Amostra F	Amostra F
1° dia	14,18%	14,18%	14,18%	14,18%	14,18%	13,45%
6° dia	13,33%	13,29%	13,09%	13,45%	13,67%	12,83%
8° dia	13,22%	13,16%	12,52%	13,05%	13,29%	12,51%
10° dia	12,92%	12,91%	11,98%	12,74%	13,06%	12,32%
15° dia	12,70%	12,60%	11,12%	12,29%	12,68%	11,93%

Fonte: Autor, 2022.

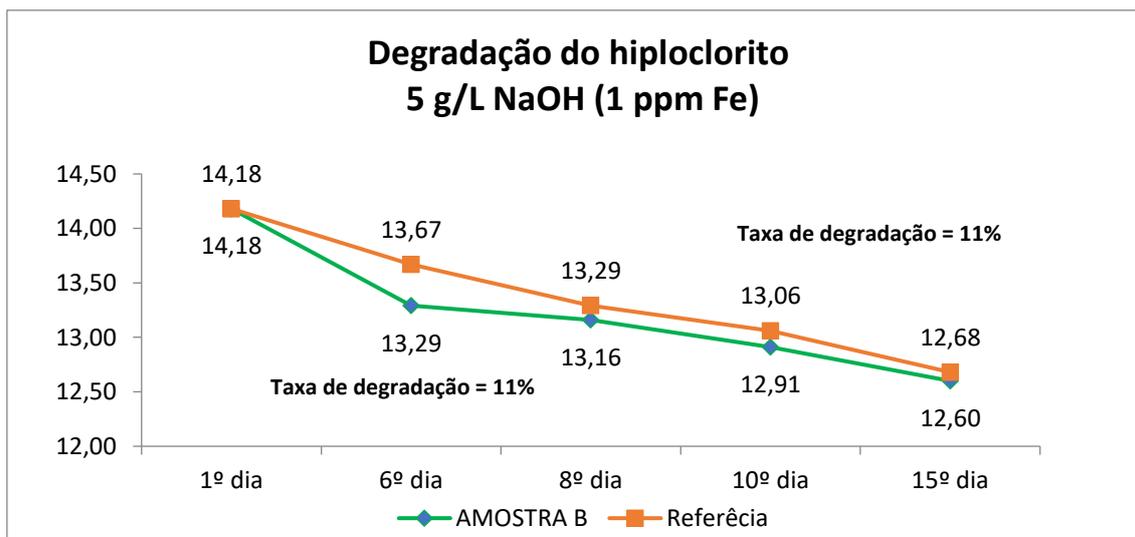
Com os resultados da Tabela 5, foram construídos os gráficos com a degradação do hipoclorito de sódio (percentual de cloro ativo) em função do tempo, juntamente com a sua taxa de degradação calculadas com a Equação 12. Dessa forma, tem-se os gráficos das amostras A e B representados na Figura 5 e 6 respectivamente.

Figura 5 - Curva de degradação do hipoclorito de sódio da amostra A



Fonte: Autor, 2022.

Figura 6 - Curva de degradação do hipoclorito de sódio da amostra B

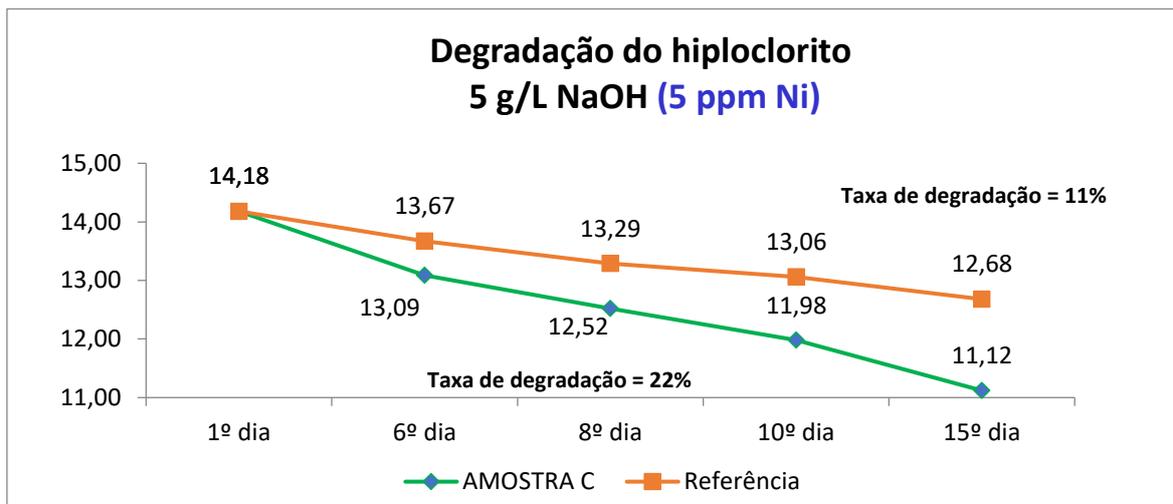


Fonte: Autor, 2022.

Com esses resultados é possível dizer que o ferro, apesar de ser um elemento metálico, não surte efeito significativo na degradação do hipoclorito de sódio. Esse efeito pode ser observado tanto nos valores das taxas de degradação de 11% para 10% para as amostras contaminadas com 1 ppm e 5 ppm respectivamente. Além disso, pela Tabela 5 é visto que ambas amostras A e B finalizaram o 15º dia com a diferença de 0,10 de percentual de cloro ativo.

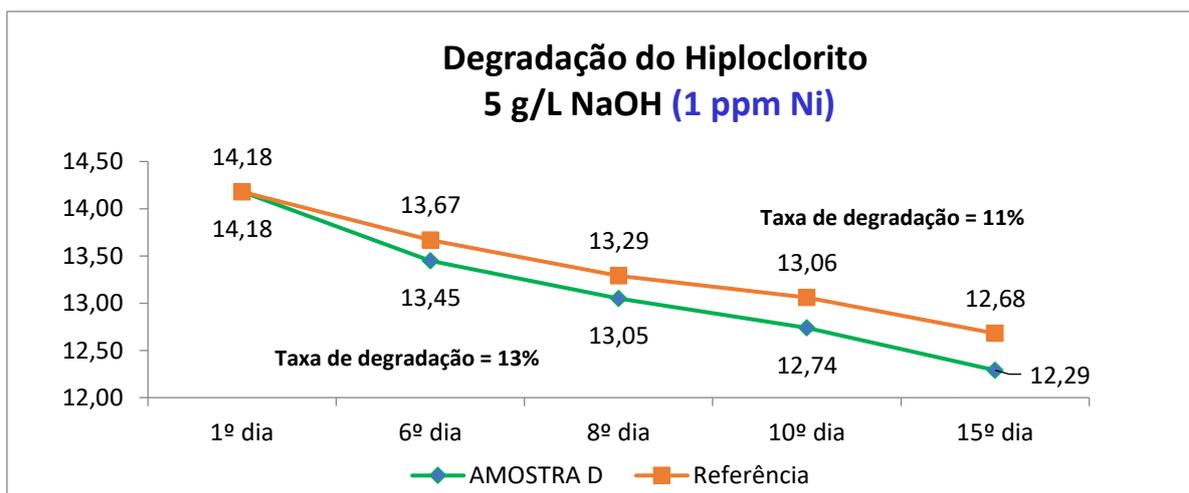
Já nas amostras C e D tem-se as seguintes Figura 7 e 8 abaixo.

Figura 7 - Curva de degradação do hipoclorito de sódio da amostra C



Fonte: Autor, 2022.

Figura 8 - Curva de degradação do hipoclorito de sódio da amostra D

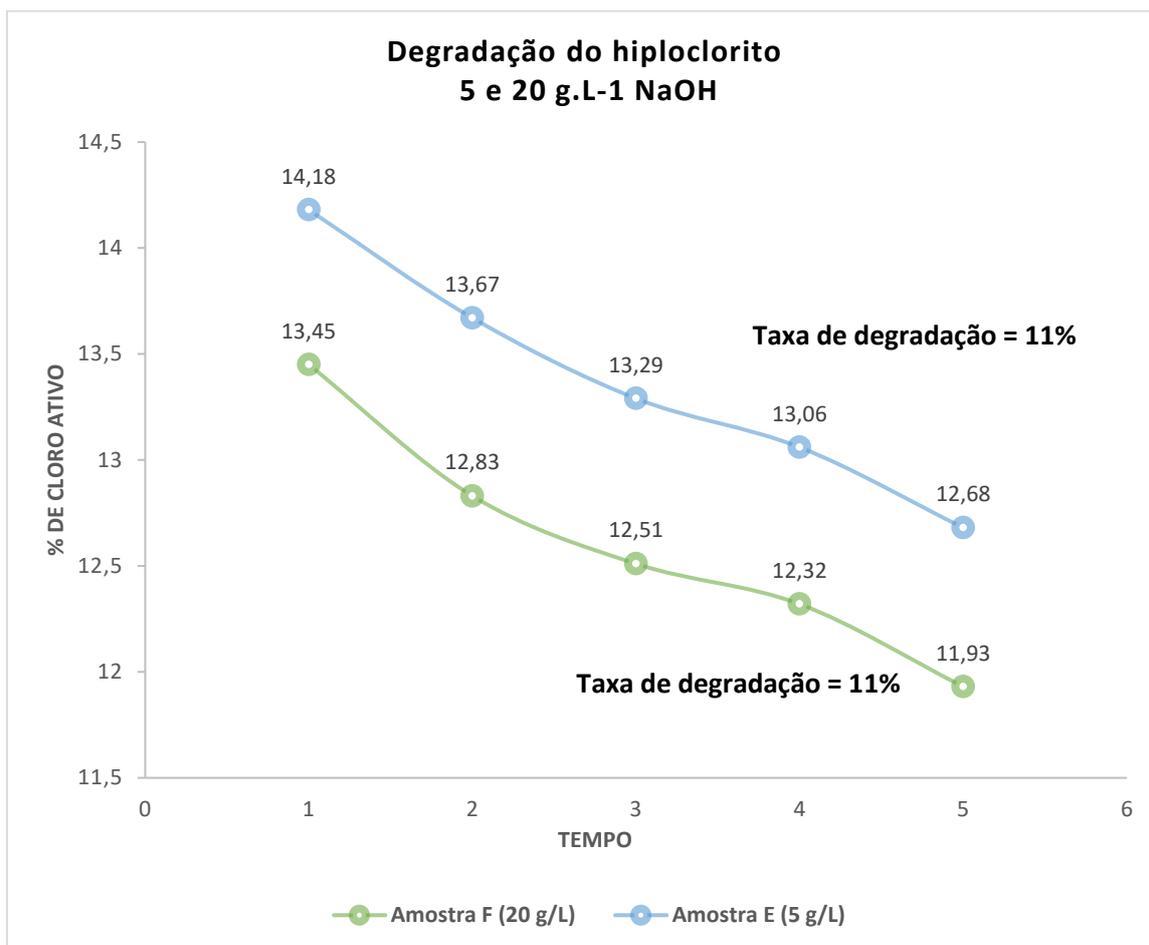


Fonte: Autor, 2022.

Com os resultados acima, foi visto que o níquel é um grande agente catalisador na degradação do hipoclorito de sódio, tendo em vista que a amostra com 5 ppm degradou 22%, ao mesmo tempo que a amostra de 1 ppm degradou apenas 13%.

Já na análise do efeito da soda cáustica na estabilidade do hipoclorito, amostras F e E, tem-se a Figura 9 abaixo.

Figura 9 - Curvas de degradação do hipoclorito de sódio das amostras E e F



Fonte: Autor, 2022.

Observando as curvas da Figura 9, e se atentando aos valores iguais das taxas de degradação do hipoclorito, é visto que o hidróxido de sódio não aumentou a sua estabilidade. Geralmente, os valores residuais de soda que ficam retidos no hipoclorito de sódio que vai ser vendido às indústrias de saponificação são contabilizados também como produto. Ou seja, acredita-se que quanto maior a quantidade de hidróxido de sódio residual, maior a estabilidade daquele lote de hipoclorito de sódio.

Contudo, foi visto que um maior valor na concentração de soda residual no hipoclorito não aumenta a sua estabilidade, portanto é um custo de produção que deve ser repassado ao consumidor final, uma vez que ele não agrega valor ao produto em forma de estabilizante.

Na Tabela 6 está esquematizado em ordem decrescente os efeitos que mais catalisam a reação do hipoclorito de sódio.

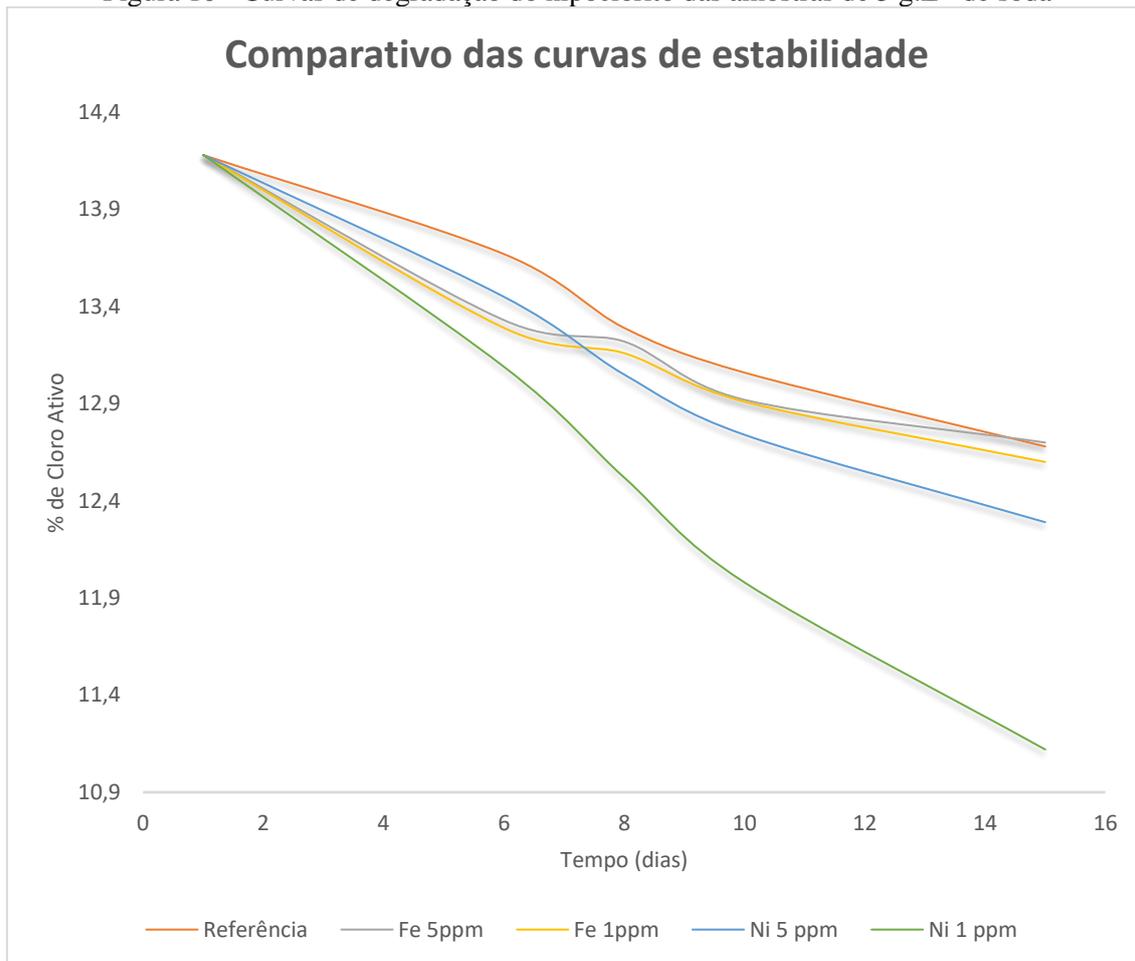
Tabela 6 - Taxa de degradação do hipoclorito das amostras

Amostras	Taxa de degradação
C (1 ppm de Ni)	22%
D (5 ppm de Ni)	13%
B (1 ppm de Fe)	11%
E (5 g.L⁻¹ de soda)	11%
F (20 g.L⁻¹ de soda)	11%
A (5 ppm de Fe)	10%

Fonte: Autor, 2022.

É possível também visualizar esses efeitos de forma gráfica comparando as curvas das mesmas amostras de 5 g.L⁻¹ como referência para os demais efeitos de metais contaminantes, como pode ser visto na Figura 10 abaixo.

Figura 10 - Curvas de degradação do hipoclorito das amostras de 5 g.L⁻¹ de soda



Fonte: Autor, 2022.

Assim sendo, a contaminação com níquel representa um grande problema para este tipo de seguimento fabril, visto que ele atua como forte agente catalisador. Dessa forma é preferível que, dentro de uma indústria de hipoclorito de sódio, o seu produto final mantenha o mínimo de soda caustica residual possível, uma vez que ele representa excesso no custo de produção e não estabilidade do produto. Além disso, o material das suas tubulações industriais também deve ser livre de metais como níquel, para não haver uma maior degradação do seu produto. Um exemplo de materiais compatíveis são as de aço carbono do tipo A709, A573, ou A284, que são livres do níquel.

4.2 DETERMINAÇÃO DE MODELO CINÉTICO E EXTRAPOLAÇÃO DE RAIOS DE MERCADO

Inicialmente foi determinado o valor de k (taxa de reação do modelo cinético) por meio da Equação 13, na qual a temperatura da amostra foi de 25 °C (537 °R).

$$\ln k = 18,56 \cdot \ln T - 129,65$$

$$\ln k = 18,56 \cdot \ln(537) - 129,65$$

$$k = 0,000002301671$$

Com esse valor de k acima, foi usado no modelo cinético da Equação 14 para determinar a equação de degradação natural do hipoclorito de sódio. Para tal, foi usado o lote da amostra E para realizar a comparação, onde $C_0 = 14,18$. Com esses dados, tem-se a Equação 15 abaixo:

$$\ln C = \ln C_0 - K \cdot C_0^3 \cdot \theta \quad (14)$$

$$C = e^{\ln(14,18) - 0,000002301671 \cdot (14,18)^3 \cdot \theta} \quad (15)$$

Tendo-se domínio da equação 15, foi montada a Tabela 7 para comparar se os valores do modelo teórico possuem similaridade com a realidade.

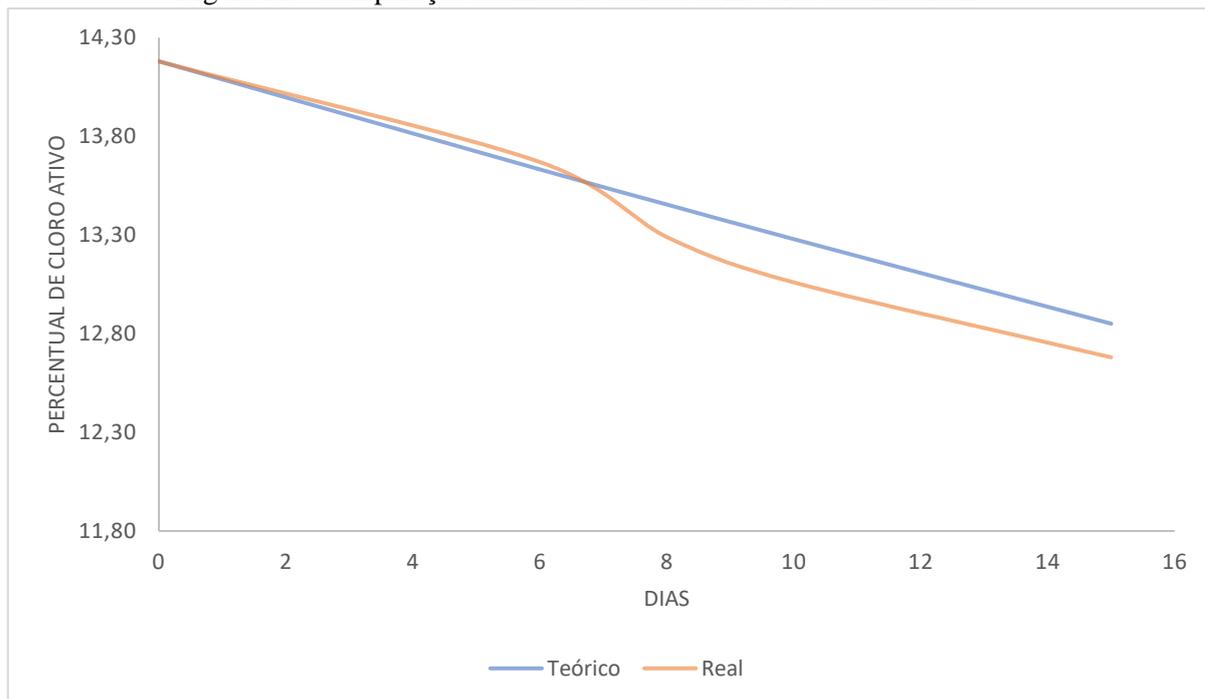
Tabela 7 - Comparação do modelo teórico com valor da amostra E

Dias	Teórico	Real	Erro
0	14,18	14,18	0,0%
6	13,63	13,67	0,3%
8	13,45	13,29	1,2%
10	13,28	13,06	1,7%
15	12,85	12,68	1,3%

Fonte: Autor, 2022.

Com a Tabela 7 foi montado um Gráfico na Figura 11 comparando o modelo teórico com os dados obtidos do laboratório.

Figura 11 - Comparação do modelo teórico com valor da amostra E



Fonte: Autor, 2022.

Diante do baixo erro percentual, visto na Tabela 7, e da semelhança gráfica na Figura 11, o modelo pôde ser validado para realização da extrapolação do raio de mercado máximo de uma indústria arbitrária de hipoclorito de sódio. Para isto foi tomado o valor mínimo da porcentagem de cloro ativo exigido pelo mercado de um lote de hipoclorito, com base na tabela 1 da própria ABICLOR, onde a mesma sugere um limite inferior de 12,0 % de cloro ativo. Considerando que seja este o valor final do lote, foi criada a Tabela 8 com base na extrapolação da Equação 14.

Tabela 8 - Extrapolação do lote E de hipoclorito

Número de dias	% Teórico
0	14,18
5	13,72
10	13,28
15	12,85
20	12,44
21	12,35
22	12,27
23	12,19
24	12,11
25	12,03
26	11,96

Fonte: Autor, 2022.

Com os valores na Tabela 8, foi verificado que até 25 dias após produzido, um lote a partir de inicialmente 14,18% de cloro ativo, pode se manter dentro das especificações de mercado, com no mínimo 12% de cloro ativo. Desta forma, cabe ao setor de logística realizar as devidas intervenções necessárias para que o fretamento cumpra esse prazo.

Além disso também é necessário que, tanto o caminhão de transporte, como também as tubulações industriais estejam livres de contaminantes como níquel, pois eles podem favorecer a decomposição natural do lote de hipoclorito de sódio.

5 CONCLUSÃO

A primeira análise constatou que de fato o níquel atua como catalisador na decomposição do hipoclorito de sódio, favorecendo a reação de formação de cloreto de sódio e oxigênio. Durante os dias analisados, a solução contaminada com a maior concentração de níquel degradou-se 11% mais que a solução sem contaminação.

O ferro mesmo sendo um metal não teve influência significativa na estabilidade do hipoclorito de sódio. Mesmo a solução com 5 ppm de contaminação não apresentou relevância maior que 1% na estabilidade da solução sem contaminantes.

O hidróxido de sódio em excesso, não teve nenhuma influência, também, na estabilidade do hipoclorito de sódio. Dessa forma é importante que se tenha um controle acurado e devido acerca da soda caustica residual do processo, para evitar desperdícios no custo de produção. Assim sendo, é importante avaliar a concentração de soda residual no final da batelada da produção de hipoclorito, para forçar o consumo ao máximo de hidróxido de sódio e evitar que o lote de hipoclorito permaneça com grandes volumes residuais de soda.

Outro fator investigado também foi acerca do raio de atuação de uma indústria de hipoclorito, usando o modelo cinético de degradação encontrado do hipoclorito de sódio. Para o caso deste trabalho, com um lote de hipoclorito recém produzido com 14,18 % de cloro ativo, e mantendo-se todas as precauções citadas para manter a estabilidade do lote, esse produto pode ser estocado por até 25 dias, até chegar ao limite de 12% de cloro ativo. Com esta informação o setor de logística pode atuar de forma a minimizar problemas de reprocesso para uma determinada indústria.

REFERÊNCIAS

- ABICLOR, **Manual de Hipoclorito de Sódio**. Associação Brasileira da Indústria de Álcalis, Cloro e Derivados. Disponível em <http://www.abiclor.com.br> Acesso em 05/06/2022.
- ABICLOR, **Relatório Anual 2020**. Associação Brasileira da Indústria de Álcalis, Cloro e Derivados. Disponível em < <http://www.abiclor.com.br> > Acesso em 05/05/2022.
- ALMEIDA, R. L. Estudo Do Efeito De Contaminante Níquel No Processo De Degradação Do Hipoclorito De Sódio. **Blucher Chemical Engineering Proceedings**, Vassouras - RJ - Brasil, Volume 1, Número 1, p 2. dezembro de 2014.
- LOPES, Adriana Carla de Oliveira. **Estudo da degradação do hipoclorito de sódio com o níquel metálico**. 2006. 58 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Centro de Ciências e Tecnologia, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2006. Cap. 2.
- LUCCA, Lourenço. **Controle de qualidade do hipoclorito de sódio no processo de produção**. TCC (graduação) - Universidade Federal de Santa Catarina. Centro de Ciências Físicas e Matemáticas. Curso de Química - UFSG, 2006.
- KING, F.; HANCOCK, F.E. **Catalysis and pollution abatement: the removal of hypochlorite from waste chlorine/caustic effluent**, Catalysis Today 27 (1996) 203-207.
- Olin, **Sodium Hypochlorite Manual**, Missouri - USA, janeiro de 2016, Ed 1, Rev 0. Disponível em < https://olinchloralkali.com/wp-content/uploads/2016/11/102-00553-0619_Olin-Sodium-Hypochlorite-Manual.pdf > Acesso em 08/08/2022.
- PÉCORA, Jesus Djalma; ESTRELA, Carlos; LEITE, Alexandre Carvalo. **Controle microbiano e químico de diferentes soluções de hipoclorito de sódio**. ROBRAC, v. 11, n. 31, p. 16-21, 2002. Acesso em: 25 set. 2022.
- PHABYANNO, Rodrigues Lima. **Investigação da formação e efeitos do clorato sobre a reação de desprendimento de hidrogênio no processo de cloro-soda**. Orientador: Dr. Josealdo Tonholo. 2006. 93. Dissertação (Mestrado) - Engenharia Química, instituto de química e biotecnologia, Universidade Federal de Alagoas, 2006.
- Powell, **Sodium Hypochlorite General Information Handbook**, Missouri - USA. 12 de outubro de 2006. Disponível em < https://olinchloralkali.com/wp-content/uploads/2016/11/102-00553-0619_Olin-Sodium-Hypochlorite-Manual.pdf > Acesso em 08/08/2022
- ROCHA, Laís Ferreira de Melo. **Modelo matemático de otimização para o problema de roteirização associado à degradabilidade do hipoclorito de sódio**. 2020. 81 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Centro de Tecnologia, Programa de Pós Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Alagoas, Maceió, 2019.

RODRIGUES, V. P. **Uma abordagem de otimização para programação e roteirização de navios: um estudo de caso na indústria petrolífera.** Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Produção, UFSCar, São Carlos, 2014.

RODRIGUES, Rodolfo. **Dimensionamento de Coluna Recheada** - Operações Unitárias II. Curso de Engenharia Química - Campus Bagé - UNIPAMPA. 2016.

SANDIN, Staffam. Catalyzed and Uncatalyzed decomposition of hypochlorite in dilute solutions, **Industrial & Engineering Chemistry Reserach**, Stockholm, Sweden, n 1, p. 3, julho de 2015.

SHREVE, R.N; BRINK Jr, J.A. **Indústrias de Processos Químicos** - 4ª ed. Guanabara Koogan, S.A. Rio de Janeiro, 1980.

SILVA JÚNIOR, José de Arimatéa da. **Análise de um trocador de calor tipo serpentina de uma planta de hipoclorito de sódio.** 2015. 49 f. Trabalho de conclusão de curso (Bacharelado - Engenharia Mecânica) - Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, 2015. Disponível em: <<http://hdl.handle.net/11449/139259>>. Acessado em 12 de agosto de 2022.

Sodium Hypochlorite Manual, The Chlorine Institute, Virginia - USA, setembro de 2017. Pamphlet 96, 5 edição. Disponível em https://bookstore.chlorineinstitute.org/pamphlet-96-sodium-hypochlorite-manual.html?Session_ID=3d8f40182c854da5f6ab7b4d20fd33ed . Acessado em 25 de setembro de 2022.