

DETERMINAÇÃO DE TAMANHO DE PARTÍCULA DE RESÍDUOS E SEPARAÇÃO POR FILTRAÇÃO NA PRODUÇÃO DE HERBICIDAS

D. T. CHAVES¹, J. R. D. FINZER²

^{1,2} Universidade de Uberaba, Departamento de Engenharia Química

RESUMO – O comércio mundial de defensivos agrícolas cresce a cada ano de acordo com a necessidade do mercado. O glifosato, herbicida sistêmico utilizado para controlar ervas daninhas perenes, é o agroquímico mais comercializado no mundo. Na produção de herbicidas a base de glifosato, é necessário realizar a filtração para a retirada de impurezas provenientes de matérias primas do processo. O filtro tipo bag ou bolsa possui um mecanismo simples, de baixo custo e de fácil acesso para limpeza. Através de dados colhidos em um filtro do tipo bag, utilizando a metodologia de Svarovsky e um medidor de partículas de difração a laser, o tamanho das partículas a serem retiradas do processo foi determinado e o elemento filtrante foi selecionado. Com estes dados e de acordo com a visualização do filtrado, sem resíduos, comprovou-se a viabilidade do sistema de filtração na remoção de particulados de herbicidas a base de glifosato técnico.

1. INTRODUÇÃO

O glifosato, herbicida sistêmico utilizado para controlar ervas daninhas perenes, é o agroquímico mais vendido no mundo. Mesmo após vários anos de comercialização, ainda há interesse na molécula, no desenvolvimento de novas formulações com diferentes adjuvantes ou misturas com outros herbicidas para melhorar o desempenho de um produto (BAYLIS, 2000).

Existem diferentes rotas para a obtenção do glifosato técnico, sendo as principais metodologias as que utilizam o ácido cianídrico, glicina e dietanolamina como matérias-primas para obter o ácido iminodiacético (MONSANTO COMPANY, 1998).

A síntese do glifosato técnico, ingrediente ativo utilizado para a produção de herbicidas a base de glifosato, segundo Hershman (U.S.Pat. N° 3,969,398) pode ser realizada com ácido aminodiacético, formaldeído e ácido fosforoso, que por sua vez darão origem ao N-fosfonometiliminodiacético (PIA), que é oxidado com oxigênio molecular em presença de catalisador de carvão ativado (Figura 1).

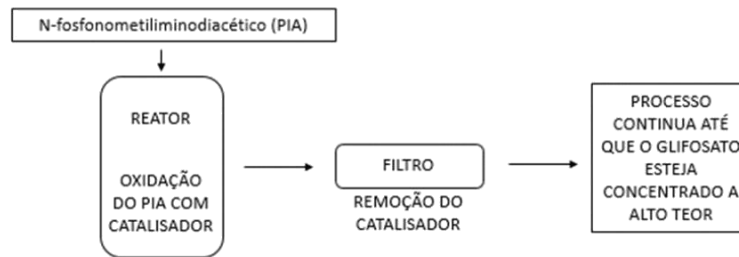


Figura 1 - Fluxograma Produção Glifosato Técnico

O carvão ativado utilizado como catalisador na síntese é retirado por questões de aparência do produto. Essa retirada do catalisador, com retorno ao processo se dá por de filtração. Alguns fabricantes não conseguem retirar eficientemente o catalisador do processo e com isso fazendo com que o glifosato técnico produzido contenha o carvão ativado misturado.

A produção de herbicidas líquidos do tipo concentrado solúvel se dá conforme indicado na Figura 2. As matérias-primas são adicionadas em um reator onde ocorre uma reação ácido base. Após esta reação, o produto semiacabado é transferido para um tanque formulador onde o restante das matérias primas são adicionadas e misturadas e após a completa mistura e pré-filtragem, o produto acabado é transferido para o envase.

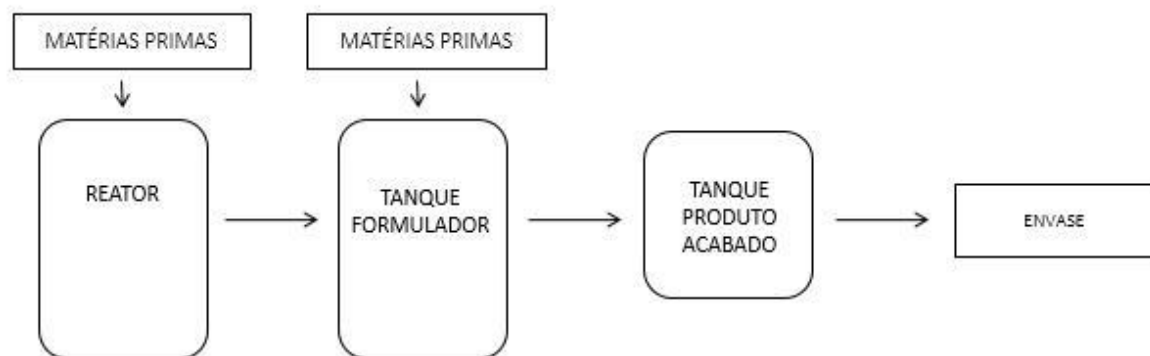


Figura 2 - Fluxograma de Produção de Herbicidas

É necessário realizar a filtração para a retirada de impurezas provenientes do processamento, sendo a principal o carvão ativado, catalisador utilizado na síntese e que não é retirado totalmente do produto. A filtração deve ser eficaz de forma a não permitir que partículas visíveis a olho nu e que possam interferir visualmente no aspecto do produto acabado cheguem ao consumidor final. A bomba utilizada para a transferência é uma bomba do tipo centrífuga, sendo assim, na filtração, há variação de vazão e pressão com o tempo.

As impurezas mais encontradas neste estudo são provenientes da síntese do ingrediente ativo

utilizado para a formulação. O fornecedor, ao realizar a síntese, com as limitações de processo que possui, não retira totalmente o catalisador. No ingrediente ativo não é possível notar visualmente estas partículas de catalisador, mas ao realizar a formulação de glifosato, o catalisador forma um resíduo visível a olho nu.

Entende-se por filtração a separação de partículas sólidas presentes em um fluido que atravessa um meio filtrante onde estas partículas sólidas ficam retidas. O escoamento do fluido através do meio filtrante se dá devido a uma diferença de pressão no meio (SVAROVSKY, 2000).

Este trabalho tem como objetivo estudar os aspectos da filtração sólido-líquido na remoção de partículas não reativas em herbicidas, bem como os fatores que influenciam na filtração.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

O processo produtivo de herbicidas se dá por bateladas. Nestas bateladas, são utilizados diferentes lotes de matérias primas e os experimentos feitos em triplicata. Todos os equipamentos utilizados neste estudo são calibrados e possuem certificados comprobatórios.

Para determinação granulométrica do material a ser filtrado, foram coletadas amostragens em triplicata do resíduo e realizado estudo no equipamento de medição de partículas Cilas 1190. O medidor de partículas Cilas 1190 possui tecnologia de lasers múltiplos, que funcionam através de difração oferecendo medição de uma ampla variedade de tamanhos de partículas

A realização dos testes de filtração se deu com o auxílio de um filtro instalado para a realização do estudo de eficiência de remoção de particulados de herbicidas (Figura 3), foi efetuada a seleção do elemento filtrante utilizado e da abertura da malha (CHAVES, 2018).



Figura 3 - Filtro Tipo Bag

O elemento filtrante de poliéster selecionado foi fabricado com fibras sintéticas de estrutura tridimensional de alta porosidade, formando assim vias micrônicas que retêm grandes quantidades de partículas sólidas e/ou gelatinosas. Esse elemento filtrante é utilizado em temperaturas ambientes (TECHNICAL FILTER, 2018). Para verificar a operação deste elemento, mediu-se a temperatura do produto acabado antes do envase. Os testes foram realizados em triplicata.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para determinar o tamanho de partícula no equipamento medidor de partículas Cilas 1190, foram coletados 200 mL de uma amostra do resíduo úmido a ser filtrado e adicionados 2 mL de copolímero de bloco em sistema agitado, de acordo com a metodologia de utilização do equipamento.

De acordo com as características deste herbicida, o resíduo tem a tendência de permanecer com suas partículas aglomeradas, por isso, ao realizar a medição, utiliza-se o copolímero de bloco com o intuito de realizar a medição com o tamanho real de cada partícula a ser retida.

Para o modelo do equipamento usado, tem-se a medição de acordo com a porcentagem do diâmetro das partículas descritas na (Tabela 1). O D10 ou diâmetro a 10% indica o diâmetro máximo apresentado por 10% das partículas. Já o D50 ou diâmetro a 50% corresponde ao diâmetro máximo apresentado por 50% das partículas. O D90 ou diâmetro a 90% corresponde ao diâmetro máximo apresentado por 90% das partículas.

Tabela 1 - Distribuição granulométrica do resíduo

<i>Medição</i>	<i>Resultado</i>
D10	2,49 μm
D50	4,09 μm
D90	6,39 μm
Diâmetro Médio	4,24 μm

De acordo com a distribuição granulométrica realizada (Tabela 2), onde x refere-se ao diâmetro (μm), Q3 ao valor cumulativo da fração mássica da amostra (%) e q3 a distribuição de densidade populacional (por exemplo, nas três primeiras linhas, quando q3 é igual a 0,07, significa que 0,07% das partículas possuem tamanho máximo de 0,10 μm), tem-se que de todas as partículas analisadas, o



diâmetro máximo encontrado foi de 10 μm , que se refere a 0,68% das partículas. Portanto, 100% das partículas possuem tamanho menor do que 10 μm .

Tabela 2 - Distribuição granulométrica detalhada do resíduo

X (μm)	0,04	0,07	0,10	0,20	0,30	0,40	0,50	0,60	0,70	0,80
Q3 (%)	0,39	0,48	0,63	1,78	3,18	3,87	3,87	3,87	3,87	3,87
q3 (%)	0,01	0,03	0,07	0,26	0,55	0,38	0,00	0,00	0,00	0,00
X (μm)	0,90	1,00	1,10	1,20	1,30	1,40	1,60	1,80	2,00	2,20
Q3 (%)	3,87	3,87	3,87	3,87	3,87	3,87	3,87	4,05	4,69	6,21
q3 (%)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
X (μm)	2,40	2,60	3,00	4,00	5,00	6,00	6,50	7,00	7,50	8,00
Q3 (%)	8,52	11,63	19,25	47,74	71,13	86,30	91,00	94,31	96,58	98,09
q3 (%)	4,22	6,18	9,25	15,37	16,68	13,24	9,34	7,11	5,24	3,72
X (μm)	8,50	9,00	10,00	11,00	12,00	13,00	14,00	15,00	16,00	17,00
Q3 (%)	99,00	99,55	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
q3 (%)	2,39	1,53	0,68	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
X (μm)	18,00	19,00	20,00	22,00	25,00	28,00	32,00	36,00	38,00	40,00
Q3 (%)	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
q3 (%)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
X (μm)	45,00	50,00	53,00	56,00	63,00	71,00	75,00	80,00	85,00	90,00
Q3 (%)	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
q3 (%)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
X (μm)	95,00	100,00	106,00	112,00	125,00	130,00	140,00	145,00	150,00	160,00
Q3 (%)	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
q3 (%)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
X (μm)	170,00	180,00	190,00	200,00	212,00	242,00	250,00	300,00	400,00	500,00
Q3 (%)	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
q3 (%)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
X (μm)	600,0	700,0	800,0	900,0	1000,0	1100,0	1200,0	1300,0	1400,0	1500,0
Q3 (%)	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
q3 (%)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
X (μm)	1600,0	1700,0	1800,0	1900,0	2000,0	2100,0	2200,0	2300,0	2400,0	2500,0
Q3 (%)	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
q3 (%)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00

Como o resíduo a ser retirado não possui interação quimicamente prejudicial aos herbicidas, o papel principal do elemento filtrante neste sistema é atuar na retenção das partículas indesejadas presentes na suspensão que são visíveis a olho nu.

De acordo com as medições realizadas é elaborada a Figura 5, com os dados do diâmetro máximo apresentado por 10% das partículas de (2,49 μm), o apresentado por 50% das partículas (4,09 μm) e o apresentado por 90% das partículas (6,39 μm).

Na maior parte dos estudos para determinação de tamanho de partículas o D90 é utilizado. Neste estudo, que tem o objetivo inicial de retirar todas as partículas da suspensão, considera-se o diâmetro máximo de 10% das partículas, D10, que corresponde a 2,49 μm . De acordo com as medições realizadas é elaborada a Figura 4, com os dados do diâmetro máximo apresentado por 10% das partículas de (2,49 μm), o apresentado por 50% das partículas (4,09 μm) e o apresentado por 90% das partículas (6,39 μm).

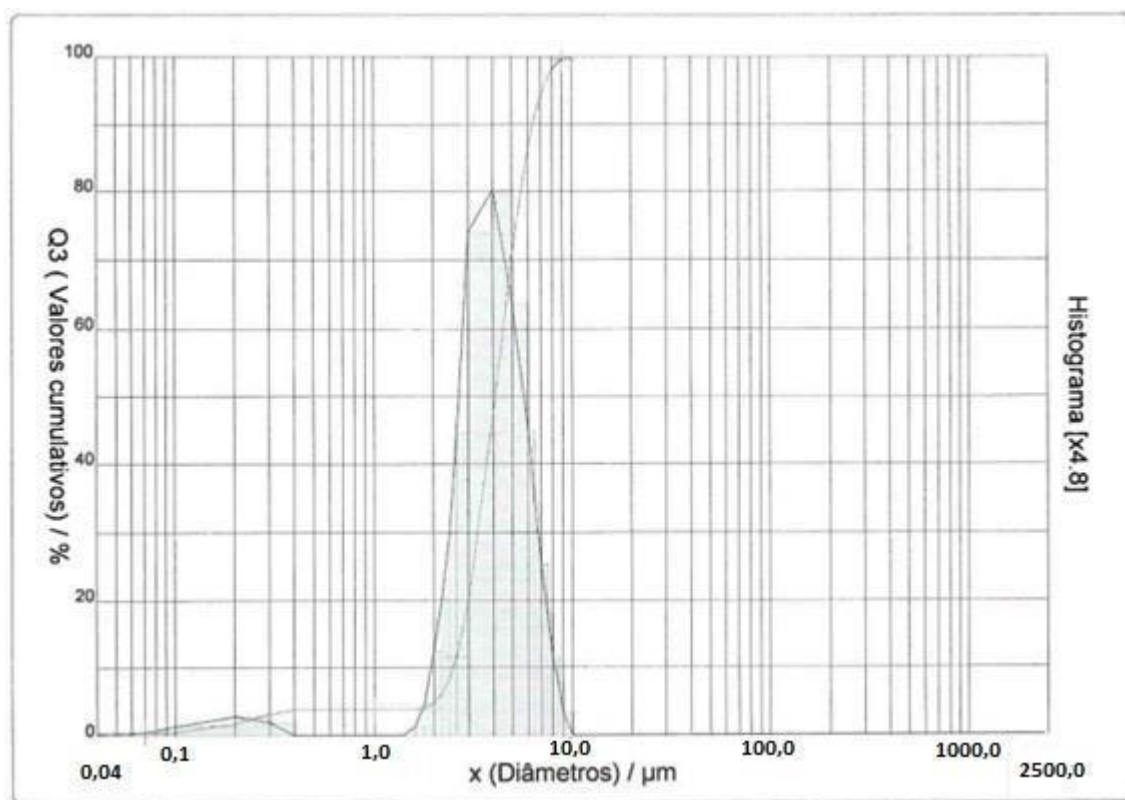


Figura 4 - Gráfico da Distribuição granulométrica

De acordo com o diâmetro máximo de 10% das partículas (D10), o elemento filtrante a ser utilizado deve retirar partículas de diâmetro 2,49 μm , ou seja, deve possuir aberturas menores que este valor. Os bags disponíveis no mercado com essa abertura são de poliéster. Estes bags têm a exigência de que o fluido a ser filtrado esteja em temperatura próxima à do ambiente.

A temperatura média foi determinada por medição em triplicata em 31°C (Tabela 3). A exigência para utilização do filtro em poliéster, segundo o fabricante, é que o fluido esteja a temperatura ambiente. Assim, confirmou-se a viabilidade do elemento filtrante em poliéster.

Tabela 3 - Determinação Temperatura Média

<i>Lote</i>	<i>Temperatura (°C)</i>
01	32
02	30
03	32
Temperatura Média	31

Ao realizar o teste de filtração com o elemento filtrante de poliéster de 1 μm , verificou-se que a pressão do filtro no instante inicial da filtração estava a 6 kg/cm^2 , causando vibrações nas tubulações utilizadas para transporte do fluido. Por questões de segurança de processo, identificou-se que o filtro com a abertura de 1 μm não poderia ser utilizado.

Através das restrições do processo para utilização de um elemento filtrante de 1 μm , como as partículas a serem retiradas do processo produtivo não são quimicamente prejudiciais ao mesmo, verificou-se o interesse de retirar apenas as partículas visíveis a olho nu.

Na formulação do herbicida, verificou-se que as partículas a serem retiradas do processo produtivo se aglomeravam. Com isso, verificou-se que o elemento filtrante de poliéster com aberturas de 25 μm era adequado para retirar as partículas visíveis a olho nu da suspensão, conforme discutido anteriormente, o qual não causava vibração no sistema, como exemplo relatado.

Sendo a densidade dos resíduos (torta) calculada em $0,99 \text{ g. cm}^{-3}$ e a densidade dos herbicidas sendo em média de $1,20 \text{ g. cm}^{-3}$, o resíduo a ser retirado pelo sistema de filtração, permanece sobrenadante na suspensão (Figura 5). Com a instalação do filtro tipo *bag*, notou-se que o particulado, antes encontrado sobrenadante, ficava de fato retido no sistema de filtração (Figura 6), comprovando assim visualmente a eficiência deste sistema.



Figura 5: Tanque de armazenamento com resíduos.



Figura 6: Tanque de armazenamento sem resíduos.

4. CONCLUSÃO

Para a modelagem de sistemas de filtração é necessário a realização de testes piloto para que se possa observar o comportamento da operação do sistema de retirada de partículas. Os cálculos que determinam a eficiência do sistema são dependentes de dados do sistema em funcionamento. Este modelo de filtração, de acordo com as análises visuais, se mostrou totalmente eficiente na remoção de partículas de herbicidas. Com os dados deste estudo, é possível modelar e realizar mudança de escala de sistemas de filtração a serem instalados no processo de produção de herbicidas.

5. REFERÊNCIAS

- BAYLIS, Alan D. **Why glyphosate is a global herbicide: strengths, weaknesses and prospects.** Pest Management Science. March. 2000.
- CHAVES, D. T. Desempenho de filtro tipo bolsa para separação de resíduos de herbicidas. **Dissertação de Mestrado.** UNIUBE. 2018. 59 p.
- HERSHMAN, A. Monsanto Company, St. Louis – 1976. Process for producing N-phosphonomethylglycine. **USA Patent n.: 3,969,398.**
- MONSANTO COMPANY. **United State Patent** Franczyk T. S. et al, “Process to prepare amino carboxylic acid salts”, issued 1998-04-14, Assigned to Monsanto Company.
- SVAROVSKY, Ladislav. et.al. **Solid-Liquid Separation.** 4. ed. United States of America: Butterworth Heinemann, 2000.
- TECHNICAL FILTER. **Filtração por Bolsa. Produtos e Soluções.** Disponível em: <<http://technicalfilter.com.br/produtos/filtracao-por-bolsa/>>. Acesso em: jan. 2018.

6. AGRADECIMENTOS

OS AUTORES AGRADECEM À FAPEMIG PELO APOIO PRESTADO

Uberaba, 31 de Novembro e 01 de Dezembro de 2018