



Liliana Lopes Pedrosa

Efeito de Condições Processuais na Extração Líquido-Líquido do Processo de Produção Nitrobenzeno

Dissertação de Mestrado Integrado em Engenharia Química orientada pela Professora Doutora Cristina Maria dos Santos Gaudêncio Baptista e pelo Doutor Alejandro França Gomes Ribeiro e apresentada ao Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra

julho 2016



UNIVERSIDADE DE COIMBRA



UNIVERSIDADE DE COIMBRA

Efeito de Condições Processuais na Extração Líquido-Líquido do Processo de Produção Nitrobenzeno

Dissertação de Mestrado Integrado em Engenharia Química orientada pela Professora Doutora Cristina Maria dos Santos Gaudêncio Baptista e pelo Doutor Alejandro França Gomes Ribeiro, apresentada ao Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra

Liliana Lopes Pedrosa

Instituições:

CUF-Químicos Industriais, S.A.

Departamento de Engenharia Química

Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra

Coimbra, 2016

Ao meu querido Saúl.

Agradecimentos

Ao encerrar mais um capítulo da minha vida é tempo de agradecer aos que me acompanharam e apoiaram nesta jornada.

Em primeiro lugar agradeço à CUF-QI pela oportunidade de realizar o meu trabalho de dissertação em meio industrial, pelas excelentes condições de trabalho e por me proporcionarem o primeiro contacto com a indústria. Foi um projeto curto, mas muito enriquecedor! Agradeço a todas as pessoas com quem me cruzei nesta empresa e que deixaram comigo um pouco do seu conhecimento e da sua amizade.

Agradeço ao meu orientador, Doutor Alejandro Ribeiro, que incansavelmente me acompanhou durante este trabalho. Obrigada pela paciência, dedicação, excelente orientação, pela ajuda no trabalho laboratorial e escrito, por todas as críticas e ensinamentos transmitidos.

Para Coimbra, um obrigado à minha orientadora e professora Doutora Cristina Gaudêncio. Agradeço todo o apoio desde que embarquei este projeto, pelos esclarecimentos nas minhas incertezas e motivação para esta caminhada. Agradeço o empenho, a disponibilidade, os conselhos e a exigência.

Ao departamento de desenvolvimento da CUF-QI, obrigada pelo acolhimento e simpatia com que me trataram durante a minha estadia. Agradeço à Doutora Dulce Silva e ao Engenheiro Sérgio Terras pela ajuda e disponibilidade na compreensão do processo.

Devo uma palavra aos operadores da adiabática, nomeadamente ao Sr. Victor, ao Sr. Rosas e ao Sr. João pelo seu tempo e auxílio na recolha das amostras. Deixo outra para os analistas do laboratório de análises da PAD, particularmente ao Sr. Valente, por todas as vezes que me ajudou com o funcionamento dos equipamentos ou com algum reagente que precisava.

Agradeço às minhas famílias:

À do palacete: Pedro Gonçalves, Joana Duarte, Clara Sá Couto, Diogo Afonso e Filipa Franco. Obrigada pelo apoio, pela amizade e pelas incontáveis gargalhadas. Ao Diogo agradeço também todo o companheirismo neste percurso. E claro, obrigada à D. Emília!

À de Coimbra: à minha madrinha Raquel e à minha caloirinha Mónica, não poderia ter tido mais sorte por vos conhecer. Agradeço à Isabel por estar comigo desde o primeiro dia, à Vera e à Jessica que viveram comigo todos os momentos importantes. Agradeço à Diana, ao Jorge e ao Luís. Obrigada também às minhas amigas e colegas de casa: Joana, Rita e Laura que tornaram cada dia difícil melhor quando chegava a casa.

À de Leiria: Mãe e Pai, obrigada pelo esforço de todos os dias, pelo acompanhamento do meu percurso académico e por sempre colocarem a minha educação em primeiro lugar. Ao meu irmão, aos meus avós e a toda a família. Ao Saúl agradeço estes 6 anos, todas as lágrimas que limpou e todos os sorrisos que na minha cara deixou. Tenho a certeza que continuarás a cuidar de mim. E aos meus amigos de sempre, agradeço todos os dias que me tiraram de casa para me darem força para mais uma semana. Obrigada por acreditarem mais que eu!

Nota

Por questões de confidencialidade as variáveis apresentadas neste trabalho encontram-se normalizadas.

Resumo

O mononitrobenzeno (MNB) é produzido pela da nitração adiabática do benzeno com o ácido nítrico e por intermédio de um catalisador, o ácido sulfúrico. Desta reação resultam compostos secundários como os nitrofenóis que devem ser removidos, nomeadamente o 2, 4 – dinitrofenol e o 2, 4, 6 – trinitrofenol. A remoção destes compostos é efetuada num processo de purificação com três etapas de lavagem (ácida, básica e neutra) e ainda uma etapa para remoção do benzeno não convertido durante a reação.

A extração dos NFs ocorre durante a lavagem alcalina que consiste numa extração líquido-líquido reativa e durante a lavagem neutra. Os processos de extração podem ser conduzidos em fase dispersa (promovendo a dispersão do MNB no solvente de lavagem) ou em fase contínua (promovendo a dispersão da água na fase orgânica). Os mononitrobenzeno e o solvente de lavagem são introduzidos nos equipamentos, geralmente em contracorrente para minimizar a quantidade de efluente gerado, pois a operação em contracorrente é mais eficiente que em cocorrente. Este trabalho, que decorreu na empresa CUF-QI, analisou a lavagem alcalina e neutra em contracorrente, em particular os estágios que operam em fase contínua.

A qualidade do agente alcalino, amónia (NH_4^+), foi avaliada tendo-se concluído que as impurezas que nele estão presentes não influenciam a lavagem do mononitrobenzeno nem a qualidade do produto final. Verificou-se que impurezas como a anilina e o ciclohexanol (CHOL) sofrem diluição e não são detetadas nas correntes à saída dos lavadores, devido às concentrações serem inferiores ao limite de deteção dos equipamentos utilizados para caracterizar dessas correntes.

A possibilidade de diminuir a quantidade de amónia utilizada na lavagem alcalina foi averiguada. Para estes ensaios manipulou-se a corrente A5 que introduz a solução de amónia num extrator alcalino, E1, que opera em fase contínua. Os resultados mostraram ser possível reduzir o caudal da corrente A5 para 30% de Q_{A5} inicial, ou seja, o que era praticado na instalação industrial antes deste estudo. Contudo, o agente alcalino não é alimentado apenas nesta unidade, sendo necessário analisar todo o processo de purificação para quantificar a redução efetiva do consumo de amónia. Assim, confirmou-se ser possível operar o sistema com uma redução de 26% do caudal de solução de amónia alimentada ao processo de lavagem, o que corresponde a uma diminuição de 28% no caudal de amoníaco utilizado na preparação dessa solução. Este decréscimo traduz-se numa

redução no consumo anual de amoníaco em algumas dezenas de toneladas, o que corresponde a uma economia na ordem das dezenas de milhar €.ano⁻¹.

Estudou-se também a influência do pH na extração dos nitrofenóis do mononitrobenzeno, em particular no último estágio de lavagem que opera em fase contínua e a um pH ligeiramente alcalino. Os resultados permitiram concluir que a extração dos NFs nas concentrações praticadas neste extrator não é influenciada pelo pH, na gama entre 3,5 e 8,5, não havendo vantagem em acidificar a água utilizada neste estágio. Contudo, verificou-se que a pH igual a 3,08 a eficiência de extração dos nitrofenóis decai abruptamente. A justificação reside na influência do pH no equilíbrio de ionização destes ácidos orgânicos que só reagem com o agente alcalino se estiverem na forma ionizada. Verificou-se ainda que usar água desmineralizada em substituição de água de processo não melhora a lavagem do MNB, o que se mostrou interessante do ponto de vista económico.

A última etapa deste trabalho consistiu em avaliar a possibilidade de diminuir o caudal de efluente gerado durante o processo de purificação do mononitrobenzeno. Num estudo de carácter introdutório foi manipulado o caudal da corrente A4 de forma brusca. Este conjunto de ensaios permitiu concluir que a redução de Q_A4 aumenta a quantidade de NFs no produto final, mas que existe espaço para otimizar esta variável, podendo-se combinar o caudal desta corrente com o caudal de A5 de forma a minimizar os custos da lavagem do MNB, sem prejuízo da qualidade do produto final.

Palavras-Chave: Mononitrobenzeno, Dinitrofenol, Trinitrofenol, Extração líquido-líquido, Fase contínua, Amónia, pH, Caudal de efluente.

Abstract

Mononitrobenzene (MNB) is produced by the adiabatic nitration of benzene with nitric acid and sulphuric acid as catalyst. Side reactions lead to by-products mainly nitrophenols (NPs) that must be removed, in particular the 2, 4 – dinitrophenol and the 2, 4, 6 – trinitrophenol. The removal of these compounds is carried out in a purification process with three washing stages (acid, alkaline and neutral) and a separation unit where the remaining benzene is removed.

The extraction of NPs happens during the alkaline washing that consists in a reactive liquid-liquid extraction which is followed by a neutral washing stage. Extraction processes can be carried out in dispersed phase (promoting the dispersion of the MNB in the washing solvent) or in continuous phase (promoting the dispersion of water in organic phase). The liquids, MNB and ammonium solution, are usually fed to the washers in countercurrent flow, in order to minimize the amount of wastewater produced. This work focused on the countercurrent operation of alkaline and neutral washing stages, in particular those carried out in a continuous phase.

The quality of alkaline agent, ammonium (NH_4^+), was assessed in this work and it was thus concluded that impurities in the ammonium solution are not influencing the mononitrobenzene washing or the quality of final product. Impurities such as aniline and cyclohexanol (CHOL) are not detected in the effluent currents of the washer and this may be a consequence of their dilution during the washing process.

The possibility of reducing the amount of ammonium used in the alkaline washing was examined. In a set of experiments, the flowrate of the current A5 which feeds ammonium solution to an alkaline extractor that operates in continuous phase was reduced step by step. The results showed that one can carry on out alkaline washing reducing the flowrate of A5 to 30% of the initial value, meaning the A5 flowrate in practice in plant before this study. Thus, it is possible to operate the extraction process with 26% less of the ammonium flowrate, decreasing by this way 28% of the ammonia fed to the washing system. This reduction allows savings of several tens of tons of ammonia per year, which represents approximately ten thousands of euro per year.

The influence of pH in nitrophenols extraction was also studied, particularly in the last washing stage which operates in continuous phase and normally with a slightly alkaline pH. The results showed that NPs extraction in this washer was not influenced by pH in the range of 3,5 - 8,5. So,

there is no advantage in acidifying the water used in this stage. However, at pH value of 3,08 the extraction efficiency of nitrophenols sharply decreased. As nitrophenols are organic acids ionization equilibrium depends on pH. When ionization does not occur, they do not react with ammonium to form soluble salts in the aqueous phase. Furthermore, it was concluded that the use of desmineralized water instead of process water does not improve MNB washing.

The last stage of this work was to assess the possibility of decreasing wastewater flowrate during mononitrobenzene purification process. A preliminary study was carried out by reducing abruptly the flowrate of process water, A4. This set of tests showed that the Q_{A4} reduction increases the amount of NPs in the final product, but that there is margin to optimize this variable, which can be combined with A5 to minimize the MNB washing costs.

Keywords: Mononitrobenzene, Dinitrophenol, Trinitrophenol, Liquid-liquid extraction, Continuous phase, Ammonium, pH, Wastewater flow.

Conteúdos

Agradecimentos	i
Nota	iv
Resumo.....	vi
Abstract	viii
Conteúdos.....	x
Lista de Figuras	xiv
Lista de Tabelas.....	xviii
Nomenclatura.....	xx
1. Introdução	1
1.1. Motivação do estudo	1
1.2. Objetivos do trabalho.....	2
1.3. Organização da tese	3
2. Estado de Arte	5
2.1. Mononitrobenzeno (MNB)	5
2.2. Processo de produção de mononitrobenzeno	5
2.3. Processo de purificação.....	10
2.3.1. Lavagem do mononitrobenzeno em fase dispersa e em fase contínua.....	11
2.3.2. Configurações de lavagem.....	13
3. Descrição Técnica	23
3.1. Processo de extração de nitrofenóis.....	23
3.1.1. Avaliação da qualidade da solução de amónia.....	23

3.1.2.	Consumo de amónia.....	24
3.1.3.	Influência do pH na etapa de retificação.....	26
3.1.4.	Redução do efluente que contém nitrofenóis.....	28
3.2.	Métodos e procedimentos analíticos.....	29
3.2.1.	Amostragem.....	29
3.2.2.	Preparação das amostras.....	30
3.2.3.	Métodos analíticos.....	33
3.2.3.1.	Cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC).....	33
3.2.3.2.	Cromatografia gasosa (GC).....	34
3.2.3.3.	Titulação ácido-base.....	35
4.	Resultados e Discussão.....	37
4.1.	Avaliação da qualidade da solução de amónia e repercussões no processo de extração.....	37
4.2.	Consumo de amónia.....	41
4.3.	Influência do pH na etapa de retificação.....	54
4.4.	Redução do caudal de efluente que contém nitrofenóis.....	56
5.	Conclusões e Trabalho Futuro.....	63
5.1.	Conclusões.....	63
5.2.	Trabalho futuro.....	65
6.	Bibliografia.....	67
	Anexos.....	71
A.	Ensaios.....	73
a.	Avaliação da qualidade da solução de amónia.....	73
b.	Consumo de amónia.....	73
c.	Influência do pH na etapa de retificação.....	75
d.	Redução do caudal de efluente que contém nitrofenóis.....	75
B.	Curvas de calibração.....	76
a.	Cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC).....	76

b. Cromatografia gasosa (GC)	79
C. Reagentes	80
D. Determinação do tempo de retenção da anilina nas análises por GC	
81	
E. Balanços mássicos ao primeiro lavador alcalino, Al1	81
F. Razão de distribuição dos NFs (K)	82

Lista de Figuras

Figura 2.1: Reações secundárias que levam à formação de NFs. Adaptado de Dummann et al., 2003.....	8
Figura 2.2: Diagrama de uma fábrica de produção de mononitrobenzeno.....	8
Figura 2.3: Múltiplas etapas de lavagem, sendo o solvente de lavagem misturado num injetor. Adaptado de Jianhua et al., 2006	14
Figura 2.4: Lavador tubular. Adaptado de Jianhua et al., 2006	14
Figura 2.5: Separador de três estágios utilizado na purificação do mononitrobenzeno, recorrendo a misturadores estáticos e decantadores. Adaptado de Jianhua, 2014	15
Figura 2.6: Separação da mistura reacional seguida de lavagem alcalina e neutra em extratores centrífugos. Adaptado de Hongxai et al., 2012.	16
Figura 2.7: Configuração de lavagem com os três estágios de lavagem. Adaptado de Berretta, 2012	16
Figura 2.8: Configurações alternativas à da Figura 2.7 onde o lavador neutro é substituído por RSAc, sendo que a separação do benzeno ocorre em a) coluna de stripping b) coluna de destilação. Adaptado de Berretta, 2012.....	17
Figura 2.9: Configurações alternativas à da Figura 2.7 onde os lavadores alcalino e neutro são substituídos por um segundo lavador ácido (Ac2), sendo que a separação do benzeno ocorre em a) coluna de stripping b) coluna de destilação. Adaptado de Berretta, 2012.....	18
Figura 2.10: Introdução de um estágio de lavagem que usa sais de potássio entre a lavagem alcalina e neutra. Adaptado de Knauf e Merkel, 2015.....	19
Figura 2.11: Representação do processo de extração dos nitrofenóis com uma etapa de retificação após a coluna de stripping.	20
Figura 3.1: Lavador alcalino 1, A11, bem como das correntes de processo a caracterizar.	24
Figura 3.2: Zona de retificação do MNB e correntes necessárias para caracterizar o sistema.	25
Figura 3.3: Lavadores alcalinos e concentrador de nitrofenóis.	26
Figura 3.4: Representação da unidade de lavagem neutra.....	27
Figura 3.5: Representação do processo da lavagem alcalina.....	28
Figura 3.6: Esquema da preparação das amostras por fases e para os quatro casos de estudo....	31
Figura 3.7: Variações do Procedimento D consoante a corrente em análise.....	32

Figura 4.1: Cromatograma obtido por GC para a corrente da solução de amónia A2 no Ensaio 3.	38
Figura 4.2: Cromatogramas que caracterizam as correntes que circundam o primeiro lavador alcalino, A11, sendo que os cromatogramas à esquerda foram obtidos por HPLC e os à direita por GC.....	39
Figura 4.3: Cromatograma do MNB final, O8, obtido por cromatografia gasosa.	41
Figura 4.4: Perfil geral a) dos caudais das correntes de processo e b) da quantidade de NFs no produto final.	42
Figura 4.5: Quantidade de DNF e TNF no produto final em função do caudal de solução de amónia, Q_A5.	44
Figura 4.6: Estudo preliminar de avaliação da diminuição do consumo de amónia, onde se mostra o comportamento da concentração de a) nitrofenóis e b) DNF e TNF em função do caudal de solução de amónia, Q_A5.....	45
Figura 4.7 Eficiências de extração do DNF e do TNF em função do caudal de amónia (Q_A5) durante os ensaios preliminares, nos extratores: a) E1 e b) E2.....	47
Figura 4.8: Linha de base a 80% Q_A5 inicial e ensaios a 20% de Q_A5 inicial e evolução da concentração de a) nitrofenóis e b) DNF e TNF em função destes caudais.....	48
Figura 4.9: Eficiências de extração do DNF e do TNF em função do caudal de solução de amónia (Q_A5) durante a segunda fase do estudo do consumo de amónia, nos extratores: a) E1 e b) E2.	49
Figura 4.10: Linha de base a 40% Q_A5 inicial e ensaios a 30% de Q_A5 inicial e evolução da concentração de a) nitrofenóis e b) DNF e TNF em função destes caudais.....	50
Figura 4.11: Eficiências de extração do DNF e do TNF em função do caudal de solução de amónia (Q_A5) durante a terceira fase do estudo do consumo de amónia, nos extratores: a) E1 e b) E2.	51
Figura 4.12: Acompanhamento do sistema de lavagem com A5 a 30% de Q_A5 inicial.....	52
Figura 4.13: Eficiências de extração do DNF e do TNF em função do caudal de solução de amónia (Q_A5) durante a última fase do estudo do consumo de amónia, nos extratores: a) E1 e b) E2.	53
Figura 4.14: Caudais de amónia relativos aos que eram praticados no início do estudo.	54
Figura 4.15: Eficiências de extração obtidas no E2 simulado em laboratório para a) DNF e b) TNF.	55
Figura 4.16: Representação dos caudais de interesse para o estudo da redução do caudal de efluente.	57
Figura 4.17: Redução do caudal de efluente que purga de NFs, Q_A9, e seu impacto na concentração destas impurezas.	57

Figura 4.18: Impacto da redução do caudal da corrente A9 na quantidade de DNF no produto final.	59
Figura 4.19: Impacto da redução do caudal da corrente A9 na quantidade de TNF no produto final.	59
Figura 4.20: Redução do caudal de efluente e aumento do caudal solução de amónia.	62
Figura B.1: Retas de calibração para caracterização por HPLC para o método de gama baixa onde a) DNF e b) TNF.	77
Figura B.2: Retas de calibração para caracterização por HPLC para o método de gama alta onde a) DNF e b) TNF.	78
Figura B.3: Reta de calibração para a anilina.	79
Figura B.4: Curva de calibração para a quantificação da anilina presente no MNB - análise por GC.....	80
Figura D.1: Cromatograma de MNB aditivada com anilina obtido por GC para determinar o tempo de retenção da anilina.	81
Figura F.1: Resultados da segunda fase do estudo de consumo de amónia em que o caudal de solução de amónia esteve a 80 e 20% de Q_A inicial e onde estão representadas: a) as eficiências de remoção e b) a razão de distribuição normalizada dos NFs.	82
Figura F.2: Resultados da terceira fase do estudo de consumo de amónia em que o caudal de solução de amónia esteve a 40 e 30% de Q_A inicial e onde estão representadas: a) as eficiências de remoção e b) a razão de distribuição normalizada dos NFs.	83
Figura F.3: Resultados da última fase do estudo de consumo de amónia em que o caudal de solução de amónia se manteve a 30% de Q_A inicial e onde estão representadas: a) as eficiências de remoção e b) a razão de distribuição normalizada dos NFs.	83

Lista de Tabelas

Tabela 3.1: Caracterização da fase aquosa utilizada nos diferentes ensaios de extração de NFs.	27
Tabela 3.2 : Rampa de temperaturas do GC1 utilizado na análise das fases orgânicas.	34
Tabela 3.3: Rampa de temperaturas do GC2 utilizado na análise da solução de amónia, corrente A5.....	35
Tabela 4.1: Concentração das impurezas na corrente da solução de amónia A2 no Ensaio 3.	38
Tabela 4.2: Caracterização da água de processo, A6.....	54
Tabela 4.3: Caracterização de algumas correntes importantes no estudo da redução do caudal de efluente que purga os nitrofenóis.	61
Tabela A.1: Ensaio relativos ao estudo da qualidade da solução de amónia utilizada na purificação do MNB.	73
Tabela A.2: Ensaio preliminares para avaliar a possibilidade de reduzir a quantidade de amónia utilizada na lavagem.....	73
Tabela A.3: Ensaio em que se manteve o caudal de solução de amónia em dois níveis: 80% $Q_{A5_{inicial}}$ e 20% $Q_{A5_{inicial}}$	74
Tabela A.4: Ensaio em que se manteve o caudal de solução de amónia em dois níveis: 40% $Q_{A5_{inicial}}$ e 30% $Q_{A5_{inicial}}$	74
Tabela A.5: Ensaio do acompanhamento do sistema com A5 a 30% $Q_{A5_{inicial}}$	74
Tabela A.6: Ensaio realizados para averiguar o efeito do pH da água que entra na unidade E2.	75
Tabela A.7: Ensaio realizados para avaliar o impacto da diminuição do caudal de efluente.	76
Tabela B.1: Concentração de DNF e TNF nas soluções padrão utilizadas na construção das retas de calibração para o método de gama baixa.	77
Tabela B.2: Concentração de DNF e TNF nas soluções padrão utilizadas na construção das retas de calibração para o método de gama alta.	78
Tabela B.3: Concentração de anilina nas soluções padrão utilizadas na construção das retas de calibração da anilina.....	78
Tabela B.4: Composição da solução padrão utilizado na construção das curvas de calibração para análise do MNB por GC.....	79
Tabela C.1: Pureza e proveniência dos reagentes utilizados durante os ensaios.	80

Nomenclatura

Abreviaturas

AD	Água Desmineralizada
A_n	Corrente Aquosa n
ANL	Anilina
$C_{i,c}$	Concentração do Composto i na Corrente c
CHA	Ciclohexilamina
CHANIL	Ciclohexilanilina
CHENO	Ciclohexilideno
CHOL	Ciclohexanol
CHONA	Ciclohexanona
CUF-QI	CUF – Químicos Industriais S.A.
DICHA	Diciclohexilamina
DNB	2, 4 -Dinitrobenzeno
DNF	2, 4 - Dinitrofenol
GC	Cromatografia Gasosa
HPLC	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
K_i	Razão de Distribuição do Composto i
Lab. Análises	Laboratório de Análises, onde se realizam as análises periódicas da fábrica
Lab. Desenvolvimento	Laboratório de Desenvolvimento, onde decorreu as análises obtidas neste trabalho
MNB	Mononitrobenzeno
MNF	4 - Mononitrofenol
NFs	Nitrofenóis
O_m	Corrente Orgânica m
Q_c	Caudal mássico da Corrente c
T	Temperatura
TNF	2, 4, 6 - Trinitrofenol

Espécies Químicas

$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	Carbonato de Amónio
CaCl_2	Cloreto de Cálcio
CaCO_3	Carbonato de Cálcio
H_2SO_4	Ácido Sulfúrico
HNO_3	Ácido Nítrico
NaOH	Hidróxido de Sódio
NH_4^+	Amónia
NH_3	Amoníaco
NH_4Cl	Cloreto de Amónia
NO_2^+	Ião Nitrónio

Unidades Processuais

Ac	Lavador Ácido
Al	Lavador Alcalino
CAS	Concentrador de Ácido Sulfúrico
CN	Concentração de Nitrofenóis
D	Coluna de Destilação
DE	Decantador
E1	Extrator 1
E2	Extrator 2
N	Lavador Neutro
P	Lavador Alcalino com Solução de Potássio
Inj	Injetor
R	Extração Líquido-Líquido de Retificação
RN	Reação de Nitração
RSAc	Removedor de Sais em Meio Ácido
S	Coluna de <i>Stripping</i> de Benzeno

1. Introdução

1.1. Motivação do estudo

No processo de produção de mononitrobenzeno o objetivo é maximizar a conversão de benzeno e minimizar a quantidade de produtos secundários presentes no produto, nomeadamente os nitrofenóis (NFs): 2,4 - dinitrofenol e 2,4,6 - trinitrofenol. Estes compostos promovem a desativação do catalisador utilizado na reação de hidrogenação da anilina, e consomem parte do hidrogénio que entra nesse processo (Berretta, 2012). O MNB é também matéria prima em diversas indústrias, nomeadamente na indústria farmacêutica, para produção do paracetamol. Este tipo de indústrias exige reagentes com um grau de pureza muito elevado. Assim, para respeitar as exigências do mercado, o mononitrobenzeno deve possuir uma concentração de NFs inferior a 50 ppm e para ser utilizado na hidrogenação da anilina esta concentração não deverá ultrapassar os 250 ppm (CUF-QI, 2009).

Tendo por objetivo a melhoria da seletividade do processo têm sido realizados inúmeros estudos. Ao nível da nitração tem-se avaliado o efeito da temperatura, da composição do ácido misto, da agitação, tempo de residência e da razão entre o benzeno e o ácido nítrico na formação de nitrofenóis. São exemplos, Hanson et al. (1976) que estudou a influência da composição do ácido misto na formação de nitrofenóis; Burns e Ramshaw (2002) avaliaram o efeito da temperatura e também da composição do ácido misto; Dumann et al. (2003) debruçaram o seu trabalho sobre o impacto da temperatura e da agitação na formação de subprodutos fenólicos; Santos (2005) dedicou parte do seu trabalho à formação de nitrofenóis, estudando o efeito da temperatura, da razão entre os caudais de benzeno e ácido nítrico e da agitação na reação de nitração; Nogueira (2015) deu o seu contributo na otimização das condições processuais de forma a minimizar a formação destes compostos através da construção de modelos estatísticos que preveem a formação de nitrofenóis.

No que diz respeito à lavagem do MNB a literatura não é tão vasta. Contudo, a CUF-QI tem apostado na investigação das variáveis que permitem melhorar o processo de extração dos nitrofenóis, nomeadamente na lavagem alcalina em fase dispersa. Neste âmbito vários trabalhos foram desenvolvidos para maximizar a extração de subprodutos fenólicos do mononitrobenzeno, avaliando-se a influência da concentração da solução de amónia, da presença de carbonato de

amónio, da temperatura, do pH ou da razão entre o MNB e o solvente de lavagem alimentados aos lavadores alcalinos. Assim, os trabalhos realizados por Cardoso (2013), Fuentes (2014), Marcos (2015) e Azevedo (2015) são exemplos de projetos concebidos para compreender a distribuição dos NFs no sistema MNB-Água e melhorar a eficiência dos processos de remoção destas espécies do mononitrobenzeno. Estes trabalhos têm-se complementado devido ao carácter laboratorial de uns, índole industrial de outros e modelação estatística de resultados.

1.2. Objetivos do trabalho

É na continuação destes estudos que surge o presente trabalho, no sentido de otimizar as condições operatórias na extração líquido-líquido do processo de produção de MNB. Todos os trabalhos realizados até ao momento, recaíram sobre a lavagem alcalina do MNB em fase dispersa. Contudo, os objetivos deste estudo prendem-se nas lavagens alcalina e neutra do processo de purificação do mononitrobenzeno, dando ênfase à fase final de retificação do produto que opera em fase contínuo. Assim, este trabalho pretende colmatar a lacuna existente no estudo da extração dos NFs em fase contínua, destacando-se das demais pelo carácter industrial dos ensaios realizados.

Para este trabalho definiram-se as seguintes metas:

- Avaliar a qualidade do agente alcalino (solução de amónia) utilizada neste processo;
- Averiguar a possibilidade de diminuir o consumo de amónia na lavagem alcalina;
- Estudar a influência do pH no último estágio de retificação;
- Explorar a eventualidade de diminuir a quantidade de efluente gerado durante a purificação do mononitrobenzeno.

Os processos de produção de MNB e anilina encontram-se geralmente integrados e esta proximidade entre as instalações industriais pode provocar contaminações no mononitrobenzeno com compostos orgânicos que têm origem na fábrica da anilina (CUF-QI, 2012). Assim, avaliou-se o impacto que este tipo de impurezas teria na eficiência de remoção de NFs e na qualidade do mononitrobenzeno final se a etapa de lavagem básica sofrer estas contaminações.

A purificação de um produto é uma etapa dispendiosa e que tipicamente não acrescenta valor ao produto. É neste sentido, que se pretende reduzir o consumo do agente alcalino utilizado nesta etapa, cujo preço está ordem das centenas de euros por tonelada. Da mesma forma, pretende-se diminuir o caudal de efluente resultante do processo de extração dos NFs, pois este tem um custo que também não atribui mais valor ao produto. Neste caso, o destino do efluente é a incineração

e, o custo do seu tratamento está associado ao consumo de gás natural cujo valor ronda as dezenas de euros por MWh^{-1} .

O último estágio de refinação do mononitrobenzeno opera a um pH ligeiramente alcalino. Da literatura sabe-se que a extração dos nitrofenóis é bastante influenciada por este fator (Berretta, 2012; Cardoso, 2013; Fuentes, 2014; Marcos, 2015; Azevedo, 2015) e, por isto, também foi avaliado o efeito da diminuição do pH na remoção destas espécies.

1.3. Organização da tese

Este trabalho está estruturado em cinco capítulos, sendo que no primeiro se descrevem a motivação e os objetivos do estudo. O Capítulo 2. contribui para a contextualização do mononitrobenzeno e do seu processo de produção e purificação. É sobre a etapa de purificação que recai o tema deste trabalho e, portanto, dedica-se a Secção 2.3. para explicar os equipamentos mais utilizados nesta operação, distinguindo o modo como operam: fase contínua ou fase dispersa. Ainda nesta secção abordam-se as configurações propostas por diversos autores para tornar a lavagem do MNB mais eficiente. É aqui que se descreve detalhadamente o processo de lavagem alvo de estudo.

No Capítulo 3., nomeadamente a Secção 3.1., dedica-se à descrição das várias unidades onde os ensaios tiveram lugar, das correntes que foi necessário caracterizar e do modo como os estudos foram conduzidos. Na Secção 3.2. são enunciadas técnicas e procedimentos de amostragem, preparação de amostras e métodos analíticos que possibilitaram a análise das diversas correntes processuais.

Os resultados obtidos durante os vários ensaios são apresentados e discutidos no Capítulo 4. e as conclusões que pretendem responder aos objetivos deste trabalho são expostas no Capítulo 5., particularmente na Secção 5.1. Na Secção 5.2. deixam-se algumas notas e sugestões de trabalhos a realizar futuramente para continuar a melhorar o processo de purificação do MNB.

2. Estado de Arte

2.1. Mononitrobenzeno (MNB)

O mononitrobenzeno, $C_6H_5NO_2$, é um composto orgânico também conhecido como óleo de mirbano que à temperatura ambiente é um líquido incolor, apesar de apresentar um tom amarelado devido a impurezas provenientes da reação de nitração. Esta substância com um aroma característico de amêndoas amargas, é pouco solúvel em água e apresenta riscos para a saúde e para o ambiente devido à sua inflamabilidade, toxicidade e potencial carcinogénico (ScienceLab, 2013; CUF-QI, 2014).

O MNB é utilizado, essencialmente, como intermediário na síntese de poliuretanos aplicados na indústria automóvel ou da construção. É obtido por nitração do benzeno com ácido nítrico recorrendo a um catalisador, o ácido sulfúrico. A hidrogenação deste composto origina anilina que, posteriormente é convertida em metil difenil diisocianato, MDI. Por último, o MDI reage com diversos poliálcoois formando poliuretanos. Para além disto, o mononitrobenzeno tem aplicações na indústria farmacêutica, na produção de corantes, pigmentos, pesticidas, solventes (CUF-QI, 2012; NORAM, Access 2016).

Segundo um relatório externo da CUF-QI de 2012, a produção global de nitrobenzeno ronda os 8,2 milhões de $t.ano^{-1}$, sendo que os maiores produtores são a Bayer, a BASF, a DuPont, a Rubicon, a Huntsman e a Tosoh Corporation. A mesma fonte indica que 97% da produção mundial de MNB é destinada à produção de anilina. Na CUF-QI, a capacidade máxima de produção é cerca de 300 mil $t.ano^{-1}$ (Mello, 2009).

2.2. Processo de produção de mononitrobenzeno

A produção de mononitrobenzeno tem sido estudada desde 1834, quando Eilhard Mitscherlich nitrou benzeno com ácido nítrico pela primeira vez (Urbanski, 1964). A partir desta data, já foram desenvolvidos diversos estudos que investigam diferentes vertentes da nitração do benzeno com vista à produção de MNB.

Assim, existem dois processos de nitração do benzeno, a nitração isotérmica e a nitração adiabática. Na primeira o calor libertado pela reação é removido por um fluido de arrefecimento. Por outro lado, na nitração adiabática o calor é maioritariamente absorvido pela mistura onde o ácido sulfúrico é predominante. Este é depois reconcentrado e reintroduzido num novo ciclo de nitração. Apesar de ser necessário fornecer energia ao concentrador do ácido sulfúrico, o consumo energético do processo é muito menos significativo que na operação isotérmica porque o calor da reação foi reaproveitado. Desta forma, a nitração adiabática proposta por Castner em 1941, é a que é atualmente adotada na indústria por ser menos exigente em termos energéticos.

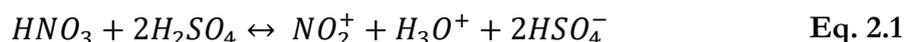
A nitração de aromáticos é normalmente concretizada por via iónica, existindo como alternativa a via radicalar livre. Contudo, a nitração com radicais livres requer temperaturas elevadas para que se dê a formação dos radicais e, por consequência, a pressão necessária para que a nitração ocorra em fase líquida também é maior. Estas condições fazem da nitração iónica um processo mais seguro do que a nitração por via radicalar livre. Além disto, na via iónica a presença de um ácido forte, como o ácido sulfúrico, promove a formação do ião NO_2^+ , levando a uma conversão quase completa do ácido nítrico (Kirk-Othmer, 1996).

Outros estudos foram desenvolvidos de forma a perceber quais os agentes nitrantes mais adequados à produção de mononitrobenzeno. Consoante a via como o grupo nitro é introduzido no anel do benzeno, a nitração pode ser classificada como direta ou indireta. Ou seja, se este grupo substitui um dos hidrogénios do benzeno, a nitração é dita direta. Pelo contrário, a nitração é indireta quando se substitui o átomo de hidrogénio por um outro grupo que numa segunda fase dá lugar ao grupo NO_2 . Assim, quando o agente nitrante é ácido nítrico, ácido misto (ácidos nítrico e sulfúrico), dióxido de azoto, entre outros, a nitração ocorre por via direta. Esta é a mais utilizada, pois apresenta vantagens no que diz respeito à facilidade da reação, da separação de fases e nas aplicações dos produtos e intermediários (Urbanski, 1964).

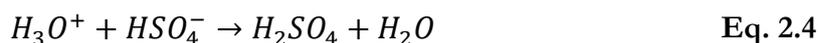
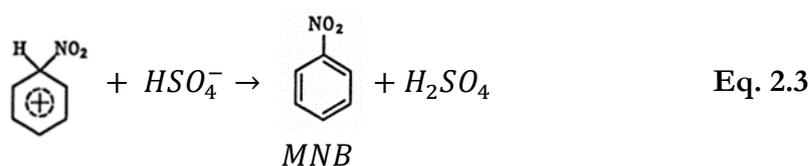
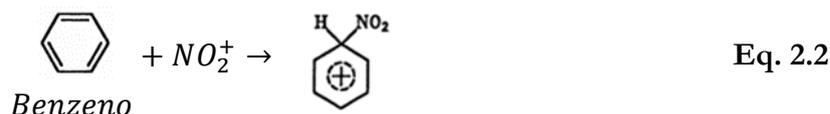
O agente nitrante mais recorrente na indústria química é o ácido misto, pois para além da formação do ião nitrónio (NO_2^+) ser promovida pelo ácido sulfúrico, a utilização deste último ácido mineral como catalisador absorve a água que se forma durante a reação (Urbanski, 1964). Foram conduzidos vários estudos (Hanson et al., 1976; Burns e Ramshaw, 2002) de forma a determinar a composição do ácido misto e a temperatura que mais favorecem a conversão do ácido nítrico e que minimizam a formação de produtos secundários. É de referir ainda que o benzeno é introduzido em excesso para garantir o consumo total do ácido nítrico e minimizar a produção de produtos secundários (Kirk-Othmer, 1996; Santos, 2005).

A nitração do benzeno para dar origem ao MNB ocorre num meio heterogêneo, sendo que a reação propriamente dita acontece na interface entre ácido misto e a fase orgânica constituída por benzeno e mononitrobenzeno. Assim, a reação é controlada pela cinética química, mas também pela transferência de massa através da interface (Schiefferle et al., 1976).

A produção de MNB requer duas etapas. Uma primeira em que se dá a formação do ião nitrônio segundo o mecanismo descrito na Equação 2.1 (Guenkel e Maloney, 1996).

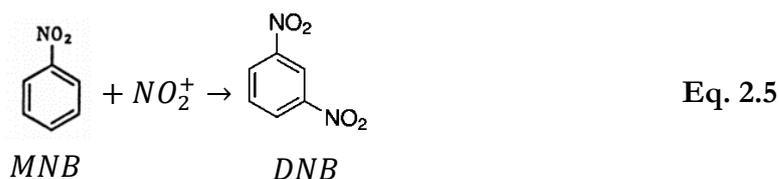


Posteriormente ocorre a reação de nitração propriamente dita (Equações 2.2 e 2.3) e a regeneração do catalisador (Equação 2.4) (Guenkel e Maloney, 1996).



Na Equação 2.4 é evidente a formação de água que dilui o ácido sulfúrico criando a necessidade de o reconcentrar para o voltar a introduzir nos reatores.

Consoante as condições do meio, o mononitrobenzeno pode ainda ser nitrado dando origem ao 2,4 - dinitrobenzeno (Equação 2.5) ou a outro isómero (Dummann et al., 2003).



Simultaneamente, pode ocorrer ainda a oxidação do benzeno seguida de nitração originando diversos produtos secundários, com os mecanismos propostos apresentados na Figura 2.1.

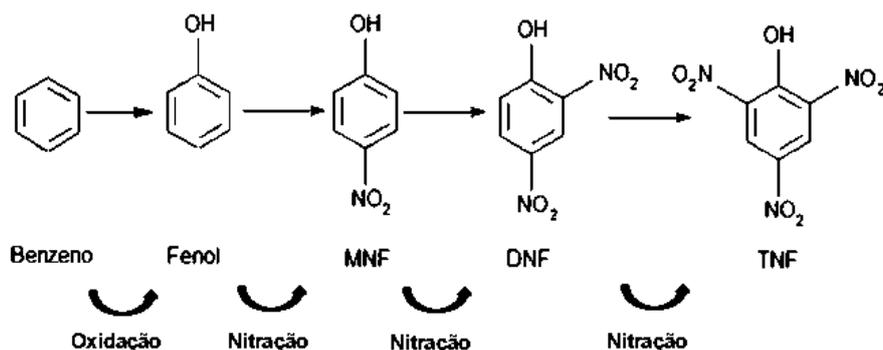


Figura 2.1: Reações secundárias que levam à formação de NFs. Adaptado de Dummann et al., 2003

É devido a estas impurezas que possuem vários isómeros, mas principalmente ao 2,4 - dinitrofenol (DNF) e ao 2,4,6 - trinitrofenol (TNF), que surgem em maiores quantidades, que é necessário proceder à lavagem do produto.

O DNF e o TNF são responsáveis pelo envenenamento do catalisador utilizado na hidrogenação do MNB a anilina e por consumo de hidrogénio utilizado no mesmo processo (Berretta, 2012). Além disto, para que o mononitrobenzeno possa ser comercializado precisa de cumprir certos requisitos, sendo um deles a concentração de NFs abaixo de 50 ppm (CUF-QI, 2009). Assim, é de toda a importância minimizar a quantidade destes compostos no MNB.

Na Figura 2.2 é apresentado um diagrama do processo de produção de mononitrobenzeno onde estão ilustradas as diferentes etapas.

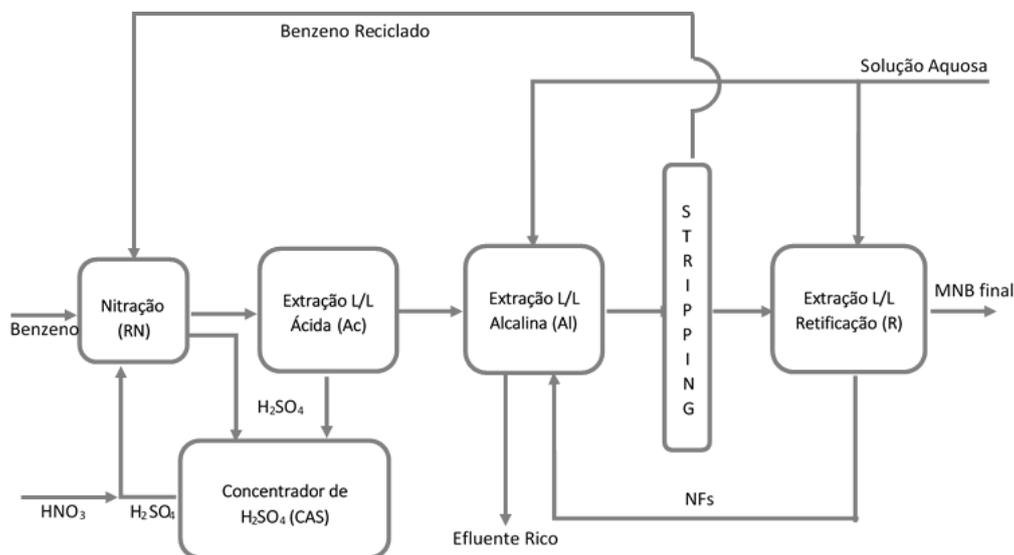


Figura 2.2: Diagrama de uma fábrica de produção de mononitrobenzeno.

Como mostra a Figura 2.2, numa primeira etapa ocorre a nitração adiabática do benzeno com o ácido misto designada por RN (reação de nitração). Desta unidade resultam duas fases, uma aquosa

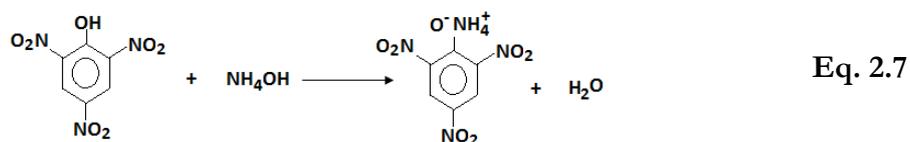
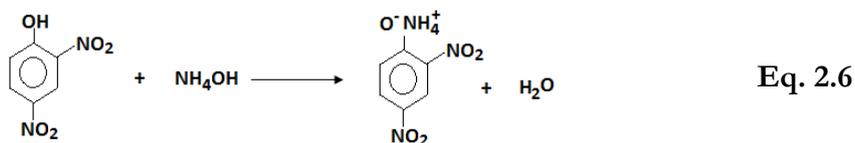
que segue para o concentrador de ácido sulfúrico (CAS) e outra orgânica que é encaminhada para a etapa de lavagem.

Segundo diversas fontes, existem três estágios de lavagem do mononitrobenzeno que consistem em extrações líquido-líquido e que são identificadas na Figura 2.2. Numa primeira etapa dá-se a lavagem ácida (Ac) onde se removem os ácidos minerais arrastados pelo MNB através de adição de água. Posteriormente procede-se a lavagem alcalina (Al) onde os NFs são extraídos recorrendo a um agente alcalino que é adicionado à água. Por fim, pode ou não existir uma fase de refinação do produto (R), onde normalmente se insere a lavagem neutra (N).

Todo o processo de purificação do mononitrobenzeno é um compromisso de redução da quantidade de impurezas contidas no MNB com o mínimo de caudal de solventes de lavagem, pois estes representam um efluente que tem de ser tratado.

No caso da lavagem ácida esta questão tem toda a relevância, pois quanto menor o caudal de água adicionado mais concentrado estará o ácido sulfúrico à saída dos lavadores ácidos e, portanto, pode voltar à nitratação sem ser reconcentrado. E, mesmo que necessite de ser reconcentrado no concentrador de ácido sulfúrico, essa operação apresenta menos custos quanto menor o caudal de água utilizado nesta etapa da lavagem.

Na lavagem alcalina a extração ocorre devido à reação entre o agente de lavagem e os nitrofenóis, dando origem a sais, que são mais solúveis na fase aquosa que na fase orgânica. Este agente de lavagem pode ser hidróxido de sódio, hidróxido de potássio, amónia, bicarbonato de sódio ou carbonato de sódio (Berretta, 2012). Desta etapa resulta um efluente que tem de ser tratado, sendo de todo o interesse diminuir a quantidade de agente de lavagem utilizado. No caso da lavagem alcalina em que o agente de extração é a amónia, ocorre a formação de sais orgânicos designados de nitrofenolatos de amónio, Equações 2.6 (dinitrofenolato de amónio) e 2.7 (trinitrofenolato de amónio) (Cardoso, 2013).



A lavagem neutra remove vestígios de alcalinidade e impurezas que remanescem no MNB em quantidades vestigiais. Segundo Knauf et al. (2008) a água adicionada nesta fase tipicamente é água desmineralizada, AD, ou preferencialmente água desionizada. Leschinski et al. em 2013 referiu que o pH típico da lavagem neutra está compreendido entre 6 e 9. Normalmente, e no sentido de minimizar o caudal de efluente, a água que é adicionada neste estágio segue em contracorrente para a etapa básica onde se adiciona então o agente alcalino (Berretta, 2012; Pöhlmann et al., 2015).

Na secção de purificação existe ainda uma coluna de *stripping* (S) ou coluna de destilação (D). O MNB que entra nestes equipamentos leva consigo, para além do benzeno não convertido na reação, água residual que contém sais dissolvidos. Na coluna de *stripping* a separação do benzeno é conseguida por introdução de vapor de água na base da coluna que volatiliza o benzeno. Este sai no topo, é condensado e reenviado aos reatores. À medida que o benzeno é volatilizado parte do vapor condensa e regressa à base da coluna, saindo juntamente com o MNB e com os sais acima referidos. Esta corrente é geralmente encaminhada para um decantador onde se remove a água e, por consequência, os sais nela dissolvidos. Na coluna de destilação o calor é fornecido num revaporizador, o que significa que não entra vapor de água na coluna. Como consequência, o mononitrobenzeno sai isento de água da coluna, não sendo necessário um separador de fases. A desvantagem é que os sais que entram na coluna de destilação, ao invés de saírem no MNB juntamente com os condensados, acumulam-se na coluna conduzindo a problemas operacionais na própria coluna de destilação ou em equipamentos a jusante (LabVirtual, 2007; CUF-QI, 2009; Berretta, 2012).

Assim, o que diferencia os diversos processos de produção de MNB é a composição do ácido misto, a temperatura de operação nas diferentes unidades bem como as razões entre os caudais das correntes que alimentam os vários equipamentos. Além disto, as várias tecnologias disponíveis e a sua disposição nas diferentes etapas originam uma diversidade de configurações para este processo.

2.3. Processo de purificação

A purificação do MNB consiste numa série de extrações líquido-líquido que podem ser realizadas de muitas formas diferentes, sendo esta fase do processo a maior responsável pela diversidade de configurações acima referida. A título de exemplo, existem diferentes equipamentos capazes de realizar a mesma função, mas a sua aplicabilidade depende, por exemplo do agente de lavagem. Esta secção vai abordar, em primeiro lugar, as diferentes tecnologias/equipamentos existentes para

a lavagem de nitroaromáticos e posteriormente as diversas configurações de lavagem encontradas na literatura.

2.3.1. Lavagem do mononitrobenzeno em fase dispersa e em fase contínua

A lavagem no MNB exige dois objetivos opostos no que diz respeito à interação entre a fase orgânica e as fases aquosas utilizadas como solventes de lavagem. Assim, é essencial promover uma boa dispersão entre as fases para que os NFs contidos na fase orgânica sejam neutralizados pelo agente de lavagem e se convertam em sais mais solúveis na fase aquosa. Por outro lado, é necessário separar bem as duas fases, pois se o MNB contiver água emulsionada que contém os sais formados, a extração é menos eficiente. Assim, existem duas formas de tratar a purificação no mononitrobenzeno: promovendo a dispersão e promovendo a separação. Normalmente, as duas são complementares, existindo diversos equipamentos e tecnologias para promover a interação entre as fases e também para as separar.

As sucessivas etapas de dispersão e separação que constituem o processo de purificação do mononitrobenzeno podem ser conduzidas em fase dispersa ou em fase contínua. A lavagem em fase dispersa significa que o mononitrobenzeno é disperso no solvente de lavagem. Neste tipo de operação o volume de fase aquosa utilizada para remover os nitrofenóis da fase orgânica é muito elevado, reduzido a possibilidade de escolha dos equipamentos a utilizar. Na lavagem em fase contínua, o mononitrobenzeno é a fase contínua e o solvente aquoso de extração encontra-se disperso no MNB. Nesta situação, a quantidade de solução utilizada na lavagem é muito inferior ao volume de mononitrobenzeno. Assim, a reduzida quantidade de água nestas etapas possibilita a utilização de equipamentos cuja aplicação é difícil quando os caudais envolvidos são elevados.

A lista de equipamentos que promovem a dispersão entre as fases inclui: tanques agitados, misturadores estáticos, bombas centrífugas, colunas de extração e injetores.

Misturadores estáticos, com forma tubular, possuem no seu interior elementos estruturados de metal ou plástico que promovem a mistura dos fluidos que neles circulam. Consoante a configuração dos elementos que promovem a dispersão, estes podem ser classificados como *plate-type* ou *housed-elements*. Nos primeiros, a turbulência é conseguida através de chicanas que promovem vórtices quando o fluido as atravessa. Nos misturadores do tipo *housed-elements* os elementos são geralmente helicoidais e a dispersão é conseguida através de sucessivas divisões do fluido ou por movimentos rotacionais que quebram os gradientes de velocidade do fluido. Para ambos os tipos,

a energia requerida para promover a dispersão é obtida através da perda de carga do líquido (Segovia-Hernández e Bonilla-Petriciolet, 2016).

Borgden et al. (1965) sugeriram a utilização de bombas centrífugas de um único estágio para promover a interação entre a fase orgânica e a fase aquosa. Estes equipamentos são apropriados porque os fluidos que alimentam a bomba são sujeitos a forças de cisalhamento que geram grande turbulência e promovem a mistura.

As colunas de extração líquido-líquido são equipamentos onde os fluidos entram em contracorrente, sendo que um deles, o diluente, contém o soluto. O objetivo é transferir esse soluto para o segundo líquido, o solvente, que não deve ser miscível com o primeiro. O soluto, que neste caso são os nitrofenóis, deve ter mais afinidade para o solvente do que para o líquido onde está inicialmente dissolvido. A extração é dita reativa se o soluto interagir com o solvente formando um composto mais solúvel no solvente do que no diluente. As colunas podem ser estáticas ou agitadas consoantes os elementos internos que contenham para promover o contacto entre os líquidos. Assim, colunas de pratos, enchimento ou spray são consideradas estáticas. Por outro lado, colunas que possuam discos rotativos ou pulsantes são designadas por agitadas e o nível de turbulência é mais significativo (LabVirtual, 2007; Alves e Azevedo, 2013).

Nos injetores os líquidos são forçados a atravessar um orifício de pequenas dimensões. Para tal, é aplicada uma elevada quantidade de energia que, na expansão após o orifício, origina a divisão do líquido em pequenas gotículas. Da formação destas gotas resulta uma grande área interfacial entre as duas fases, permitindo a interação entre o agente de lavagem e os nitrofenóis (Guenkel et al., 1996; Jianhua et al., 2006).

Em relação à separação de fases a literatura reporta decantadores, centrífugas, eletroforese, coalescedores ou filtros coalescentes e ainda o recurso a tensioativos (Hongxia et al., 2012; Silva et al., 2014; Knauf e Merkel, 2015). Estes equipamentos são muito recorrentes na lavagem neutra, pois mesmo que a lavagem alcalina seja muito eficiente, existe uma quantidade de água que é arrastada pelo mononitrobenzeno e que contém nitrofenóis. Com estes equipamentos esta água é separada e obtém-se o produto com um maior grau de pureza.

Os decantadores são tanques onde se introduz uma mistura heterogénea que se deixa a repousar para que a separação de fases ocorra. Requerem uma geometria que facilite uma grande área interfacial para que o processo seja menos demorado pois, mesmo quando os líquidos são imiscíveis, existem fenómenos de solubilidade e formação de gotículas que ficam emulsionadas num dos líquidos e que dificultam a decantação.

Os separadores centrífugos são equipamentos que recorrem à força centrífuga para separar duas fases com densidades distintas. Neste caso as fases a separar são dois líquidos imiscíveis, o mononitrobenzeno e o solvente de lavagem. Esta tecnologia requer menor tempo de separação que os decantadores e menores áreas (Muller, et al. 2012; Rousselet Robatel, 2016).

A eletroforese é uma técnica que permite a remoção da água que é arrastada com o MNB durante as fases de lavagem. Consiste na aplicação de um campo elétrico de tensão contínua que quebra a dispersão, separando as fases novamente (Knauf et al., 2008; Knauf e Merkel, 2015). A separação ocorre porque a água contém iões que se deslocam devido à interação com a corrente elétrica.

Os coalescedores possuem geralmente um pré filtro que retém as partículas sólidas contidas no MNB. Posteriormente a fase orgânica é forçada a atravessar vários elementos de coalescência que fazem as gotículas de água emulsionadas no MNB agregarem-se em gotas de maiores dimensões até que o produto fica praticamente isento de água. Silva et al., 2014 referem a utilização desta tecnologia na lavagem ácida, contudo esta pode ser estendida a outras etapas. Além disto, pode-se recorrer a substâncias químicas que promovem destabilização da emulsão, tensoativos, levando à separação de fases.

Na indústria algumas destas tecnologias encontram-se acopladas, como é o caso dos misturadores decantadores. São um equipamento clássico na extração líquido-líquido e funcionam geralmente em contracorrente ou corrente cruzada. Consistem em dois tanques, um agitado e um de decantação, ou num tanque com dois compartimentos e são utilizados quando o número de andares requerido para a separação é pequeno (LabVirtual, 2007; Muller et al., 2012; Rousselet Robatel, 2016;).

2.3.2. Configurações de lavagem

As diversas configurações podem conter dentro do mesmo estágio de lavagem múltiplas unidades dispostas em corrente cruzada ou em contracorrente, sendo a última mais comum. Estes arranjos permitem a recirculação das soluções de lavagem que conduzem a extrações mais eficientes com menor caudal de efluente gerado (Berretta, 2012). Assim, nos diversos sistemas de lavagem apresentados, alguns autores explicitam o número de unidades para cada etapa que conduz a melhores resultados.

A Figura 2.3 mostra um sistema de três injetores seguidos de decantadores, sendo que cada conjunto representa uma etapa de lavagem (ácida, alcalina e neutra).

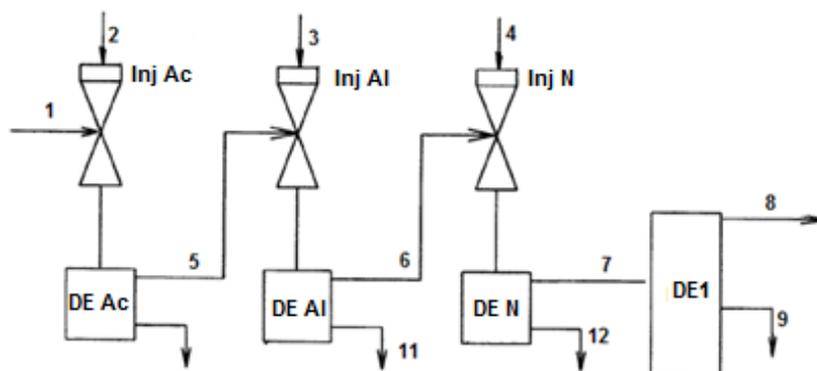


Figura 2.3: Múltiplas etapas de lavagem, sendo o solvente de lavagem misturado num injetor. Adaptado de Jianhua et al., 2006

O mononitrobenzeno dá entrada nos injetores pelas correntes 1, 5 e 6. Nestes equipamentos entram também os solventes de lavagem, água ou hidróxido de sódio, que devido à velocidade com que são introduzidos originam uma grande dispersão das duas fases, o que favorece as extrações. Contudo, a dispersão é tão elevada que é necessário um decantador, DE, a jusante de cada injetor para separar as fases. Dos separadores sai a fase orgânica que entrará no injetor seguinte e uma fase aquosa que pode ou não ser introduzida noutra estágio de lavagem. Na corrente 7, o MNB ainda está emulsionado devido à ação dos injetores, pelo que é adicionado um quarto decantador, DE1, de maiores dimensões para separar melhor as duas fases. Este arranjo tem como desvantagens o elevado consumo energético nos injetores e as grandes áreas interfaciais requeridas para que ocorra a separação das fases.

A nova configuração proposta por Jianhua et al. (2006) e que é apresentada na Figura 2.4 vem colmatar este problema, pois apresenta uma configuração tubular muito mais compacta.

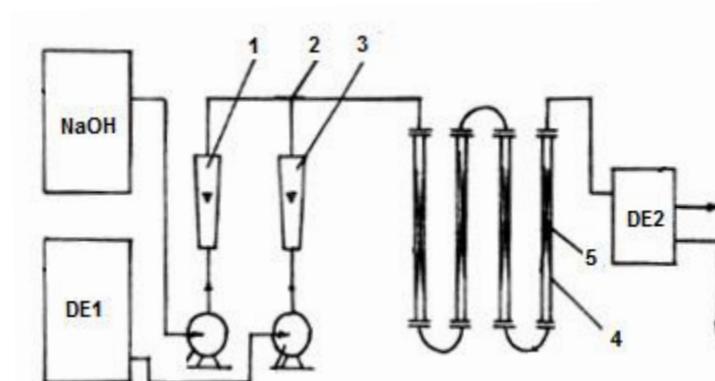


Figura 2.4: Lavador tubular. Adaptado de Jianhua et al., 2006

Na Figura 2.4 o hidróxido de sódio, agente de lavagem, é alimentado ao sistema de lavagem, tal como a fase orgânica proveniente do decantador DE1 onde se dá a separação de fases da mistura proveniente da reação de nitração. Os equipamentos 1 e 3 são medidores de caudais que ajustam a

razão entre caudais de MNB e hidróxido de sódio, que convergem em 2. Esta mistura dá entrada no lavador tubular, 4, que é constituído por quatro pequenos tubos, que são misturadores estáticos e possuem no seu interior estruturas, 5, que promovem a dispersão das duas fases. Após deixar o lavador tubular as duas fases entram num decantador, DE2, onde ocorre separação de fases. Para a lavagem alcalina do MNB pode-se recorrer a um ou dois sistemas em série semelhantes ao sistema descrito. A Figura 2.5 mostra um sistema de lavagem semelhante ao anteriormente descrito, mas onde estão presentes os três estágios de lavagem: ácida, alcalina e neutra.

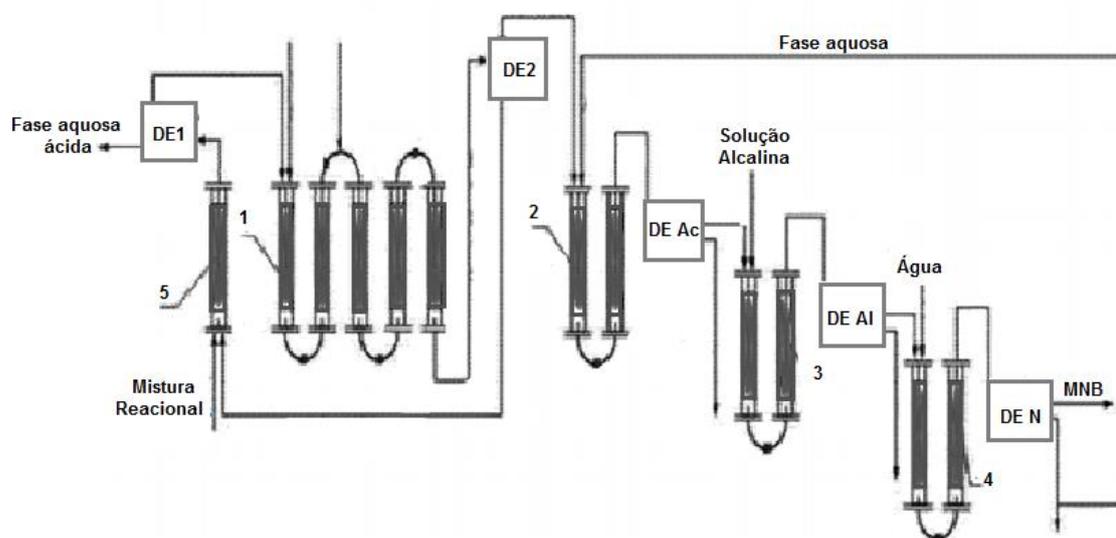


Figura 2.5: Separador de três estágios utilizado na purificação do mononitrobenzeno, recorrendo a misturadores estáticos e decantadores. Adaptado de Jianhua, 2014

Na Figura 2.5 mostra vários conjuntos de misturadores estáticos tubulares que promovem a dispersão (1, 2, 3, 4 e 5) seguidos de decantadores que separam as duas fases dispersas no equipamento a montante. Assim, em 1 e DE2 ocorre a separação da mistura reacional. A fase orgânica segue para os estágios seguintes de lavagem e a fase aquosa segue para 5 onde é novamente promovida a turbulência e posteriormente, em DE1, decanta-se a mistura para minimizar a perda de fase orgânica. Deste modo, a fase aquosa constituída pelo ácido sulfúrico volta à reação e a fase orgânica continua o processo. Em 2 e DE Ac ocorre a lavagem ácida recorrendo à água que sai do último estágio de lavagem. A fase orgânica segue para 3 e DE Al onde se dá a lavagem alcalina e posteriormente para 4 e DE N onde se dá a lavagem neutra.

Na Figura 2.6 ilustra-se um sistema de lavagem onde não é efetuada uma lavagem ácida, mas em contrapartida recorre-se a dois estágios de separação da mistura reacional de forma a retirar toda a fase ácida.

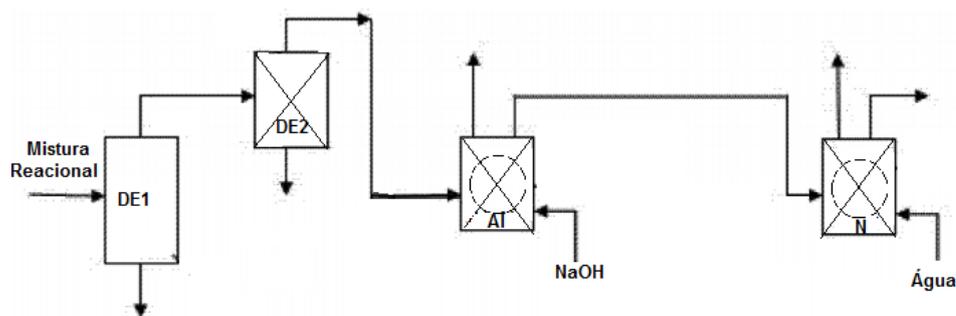


Figura 2.6: Separação da mistura reacional seguida de lavagem alcalina e neutra em extratores centrífugos. Adaptado de Hongxai et al., 2012.

Hongxai et al. (2012) sugerem dois separadores, DE1 e DE2, que separam a mistura reacional, sendo que DE1 é um decantador e DE2 é um coalescedor. O autor afirmou que o recurso a este coalescedor diminui a quantidade de ácido que é enviado para a etapa alcalina, reduzindo o consumo de hidróxido de sódio. Os equipamentos AI e N são extratores centrífugos onde se realizam os estágios de lavagem alcalina e neutra, respetivamente, através da adição de NaOH e água. Assim, este sistema permite uma separação com menor quantidade de agente alcalino, equipamentos menos volumosos e sem negligenciar a eficiência do processo de purificação.

O sistema de lavagem de mononitrobenzeno mais recorrente na indústria química encontra-se apresentado na Figura 2.7, onde estão evidentes os três estágios de purificação: lavagem ácida (Ac) onde entra água para remover os ácidos minerais, lavagem alcalina (AI) onde é adicionada uma solução básica de hidróxido de sódio, carbonato de sódio ou amónia e a lavagem neutra (N). Segue-se uma coluna de destilação, D, ou *stripping*, S, cujo objetivo é remover o benzeno que não reagiu. Na base da coluna é fornecido calor num revaporizador ou entra vapor de água, consoante seja uma coluna de destilação ou de *stripping*. O benzeno sai pelo topo enquanto o mononitrobenzeno é obtido na parte inferior da coluna. Ambas as correntes dão entrada em decantadores, sendo que no DE1 dá-se a separação de fases entre o benzeno e a água por ele arrastada e em DE2 ocorre a separação do MNB e dos condensados.

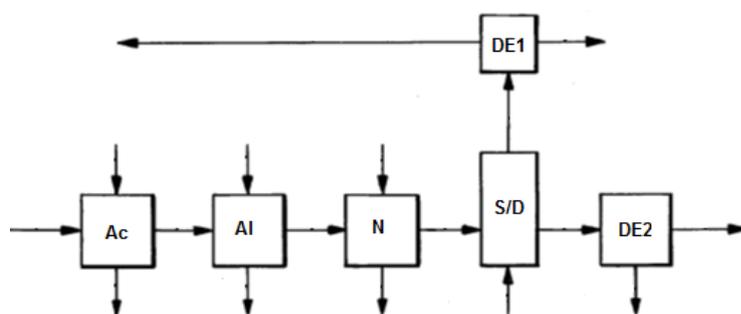


Figura 2.7: Configuração de lavagem com os três estágios de lavagem. Adaptado de Berretta, 2012

Como foi referido anteriormente, o MNB que entra na coluna de *stripping* ou de destilação arrasta gotículas de água nas quais estão dissolvidos sais, que são prejudiciais aos processos a jusante. É no sentido de reduzir estes sais que Berretta (2012) sugere alterações a esta configuração apresentando-as nas Figura 2.8 e 2.9.

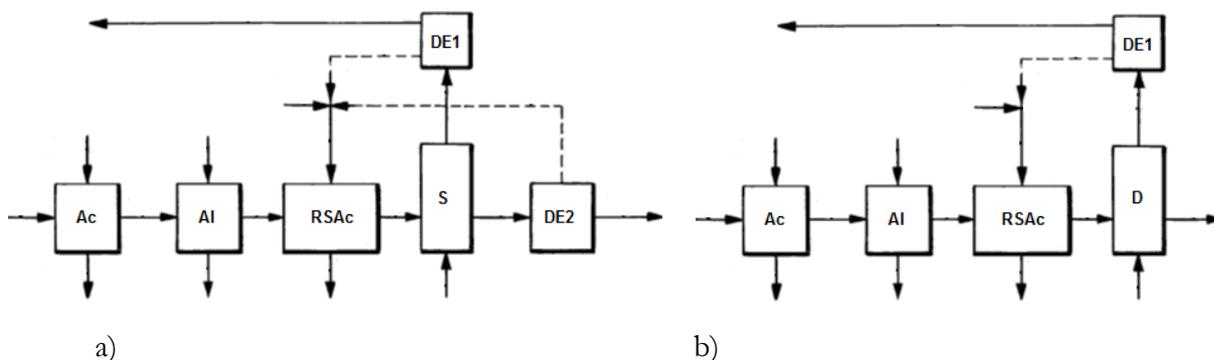


Figura 2.8: Configurações alternativas à da Figura 2.7 onde o lavador neutro é substituído por RSAc, sendo que a separação do benzeno ocorre em a) coluna de *stripping* b) coluna de destilação. Adaptado de Berretta, 2012

A

Figura 2.8 a) representa um sistema de purificação de MNB em que a lavagem neutra é substituída por um removedor de sais em meio ácido (RSAc) e onde a recuperação do benzeno é realizada recorrendo a uma coluna de *stripping* e, como tal, requer um decantador, DE2, para separar o mononitrobenzeno dos condensados que saem da coluna. O diagrama de lavagem ilustrado na Figura 2.8 b) é muito semelhante ao da Figura 2.8 a) à parte da recuperação do benzeno que é concretizada com recurso a uma coluna de destilação, não sendo necessário o segundo decantador.

O RSAc é um equipamento semelhante ao lavador neutro apresentado na Figura 2.7, mas onde entra uma solução aquosa ácida. O objetivo é diminuir a quantidade de água que segue com a fase orgânica e, por conseguinte, a quantidade de sais que são arrastados para as colunas de separação. O princípio deste lavador é que o ácido só se dissolve na fase aquosa dificultando a formação de emulsões, transportando menos gotículas de água com o MNB. A corrente aquosa que abandona o RSAc pode ser enviada para a lavagem alcalina diminuindo assim os caudais de solventes de lavagem.

Parte do ácido que é adicionado no RSAc pode entrar na coluna de recuperação de benzeno e, consoante a sua volatilidade pode surgir na fase aquosa do DE1 ou do DE2. Deste modo, as fases aquosas que deixam os decantadores podem ser reutilizadas neste estágio ácido. No caso da Figura 2.8 b) o ácido tem de ser volátil, porque este só pode sair no topo da coluna para depois ser recuperado no DE1.

É de referir que esta tecnologia é versátil no que diz respeito ao ácido utilizado, podendo recorrer-se a ácido nítrico, nítrico, fórmico ou oxálico. Se a jusante do RSAc estiver uma coluna de *stripping* então o ácido não precisa de ser volátil e pode-se utilizar ácido sulfúrico. Contudo, é de realçar que é sempre preferível um ácido volátil.

Dependendo do grau de pureza pretendido para o MNB, o estágio RSAc pode corresponder a uma única unidade ou a várias dispostas em cocorrente, corrente cruzada ou contracorrente.

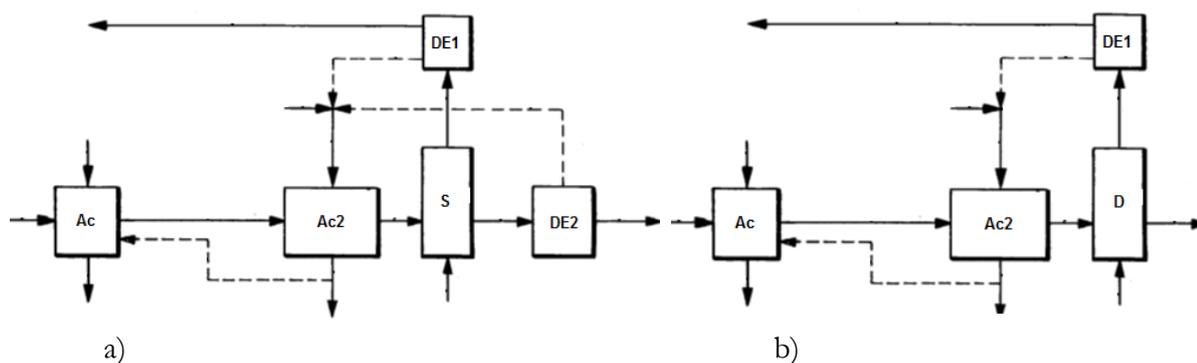


Figura 2.9: Configurações alternativas à da Figura 2.7 onde os lavadores alcalino e neutro são substituídos por um segundo lavador ácido (Ac2), sendo que a separação do benzeno ocorre em a) coluna de *stripping* b) coluna de destilação. Adaptado de Berretta, 2012

Nas Figura 2.9 a) e 2.9 b) Berretta (2012) substituiu os estágios de lavagem alcalina e neutra da Figura 2.7 por um segundo lavador ácido, Ac2, sendo que na primeira o benzeno não convertido na reação é retirado numa coluna de *stripping* e na segunda é separado através duma coluna de destilação. Neste caso, o segundo lavador ácido, Ac2, tem a mesma função que o RSAc. Contudo, este estágio substitui não apenas a lavagem neutra, mas também a lavagem alcalina. É de salientar que em Ac apenas é adicionada água para remover os ácidos hidrofílicos como o ácido sulfúrico e os ácidos oxálicos. No entanto, a corrente aquosa que abandona Ac2 pode ser reciclada para o primeiro lavador. Segundo Berretta (2012), com estas soluções o arrastamento de água com a fase orgânica diminui cerca de 90%.

A Figura 2.10 ilustra uma configuração proposta por Knauf e Merkel (2015) sugerindo a introdução de uma solução com sais de potássio entre a lavagem alcalina e neutra.

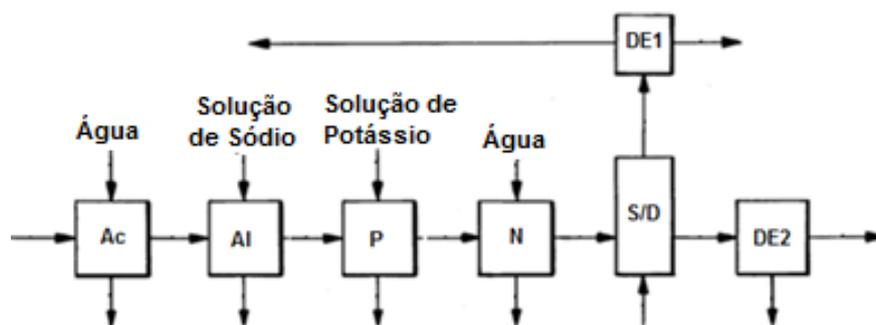


Figura 2.10: Introdução de um estágio de lavagem que usa sais de potássio entre a lavagem alcalina e neutra.
Adaptado de Knauf e Merkel, 2015

Nesta configuração são sugeridos os três estágios de lavagem comumente utilizados, sendo que no ácido, aconselham duas unidades onde entra água. Também no estágio alcalino são recomendadas duas unidades em que são alimentadas soluções de hidróxido, carbonato ou hidrogênio carbonato de sódio. Na lavagem neutra são propostas três unidades onde entra água, sendo que na última é aconselhável o recurso à eletroforese. A recuperação de benzeno processa-se de forma semelhante às anteriormente descritas.

O novo estágio, P na Figura 2.10, recorre a uma solução de potássio, porque os sais de sódio são prejudiciais nos processos a jusante, nomeadamente no processo de produção da anilina que é a principal aplicação do MNB. Deste modo, é referido que a adição de uma solução de potássio diminuiu a quantidade de sais de sódio que seguiam com o mononitrobenzeno, sendo necessário uma quantidade muito pequena de iões de potássio para deslocar os de sódio (proporção de 1:20). Os iões de potássio que remanescem são depois retirados por aplicação de um campo elétrico no último estágio de lavagem neutra (eletroforese). Esta tecnologia permite reduzir a quantidade de água emulsionada no MNB e, portanto, a quantidade de sais.

O potássio pode ser introduzido na solução sob a forma de hidróxido, sulfato, carbonato ou nitrato, sendo os dois primeiros os mais aconselhados. Na configuração proposta na Figura 2.10 recorre-se ao hidróxido de potássio.

A Figura 2.11 ilustra uma outra proposta para a purificação do MNB que inclui: a lavagem ácida, Ac, onde se introduz água; a lavagem alcalina em contracorrente e em multi estágio que é composta por dois misturadores-decantadores, Al1 e Al2, que operam em fase dispersa; a recuperação do benzeno que é efetuada por *stripping*; e uma fase final de retificação em que o MNB é lavado em fase contínua.

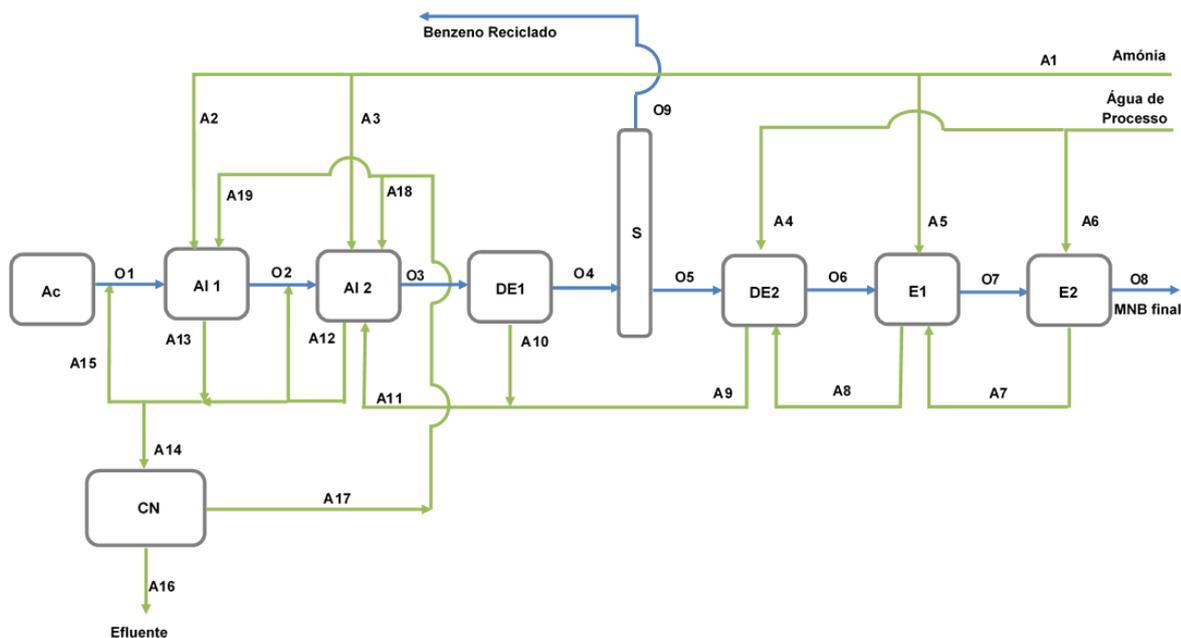


Figura 2.11: Representação do processo de extração dos nitrofenóis com uma etapa de retificação após a coluna de *stripping*.

Na Figura 2.11 as fases orgânicas, O_m , e as fases aquosas, A_n , circulam em contracorrente. Assim, as fases aquosas circulam em circuito fechado, ou seja, os solventes de lavagem são introduzidos nos últimos estágios de lavagem e percorrem as várias unidades a montante até que chegam ao concentrador do efluente (CN).

O processo de purificação apresentado inicia-se com a lavagem ácida para remover os ácidos minerais provenientes da etapa reacional. O MNB que abandona este estágio, O1, segue para os lavadores básicos, Al1 e Al2, onde entra a o agente alcalino pelas correntes A2 e A3. A corrente aquosa que sai do segundo misturador-decantador, A12, divide-se, sendo que uma parte retorna a Al2 e outra parte mistura-se com A13 que sai do primeiro lavador alcalino, dando origem a duas correntes: A15 que volta ao primeiro lavador alcalino e A14, designado no meio industrial de efluente rico.

A fase orgânica que sai do equipamento Al2, O3, entra num decantador (DE1) para se retirar alguma da água arrastada. Assim, resulta uma corrente, O4, que alimenta a coluna de *stripping* de benzeno, S. Desta coluna saem duas fases orgânicas: O9 constituída pelo benzeno que não reagiu; e O5 composta por MNB e condensados que têm de ser removidos na etapa de retificação. Para tal, recorre-se ao decantador, DE2, onde é introduzida água de processo, A4, que foi aquecida com o intuito de evitar a precipitação dos NFs no sistema de lavagem. A água que deixa este decantador pela corrente A9 mistura-se com a corrente A10, seguindo para o segundo lavador alcalino, Al2.

Depois do DE2, a fase orgânica entra num extrator básico, E1, onde é alimentado o agente alcalino pela corrente A5. A fase aquosa, A8, abandona este estágio de refinação para dar entrada no

decantador DE2. Por outro lado, a fase orgânica, O7, segue para um extrator, E2, que opera em condições neutras (segundo Leschinski et al. (2013) o pH da lavagem neutra está compreendido entre 6 e 9). Também aqui entra água de processo pela corrente A6, originado uma fase aquosa efluente que segue para a unidade a montante. A fase orgânica que sai do extrator, E2, é o MNB final, que seguirá para as várias aplicações referidas na Secção 2.1.

Contrariamente à maioria das configurações apresentadas, a da Figura 2.11 recorre a amónia como agente alcalino na lavagem e o destino final do efluente resultante é a incineração. Antes de seguir para queima o efluente rico, A14, tem de ser concentrado no concentrador de nitrofenóis, CN. Esta operação é muito importante, pois significa menor quantidade de água para queima e, portanto, custos energéticos associados ao tratamento do efluente inferiores. Outra vantagem é a recuperação da amónia contida nesta corrente. Como a amónia é volátil evapora no CN juntamente com a água, deixando esta unidade pela corrente A17. Esta corrente, com baixo teor de NFs, é condensada e reutilizada nos lavadores alcalinos pelas correntes A18 e/ou A19.

Outro aspeto evidente na Figura 2.11 é a inexistência da etapa de lavagem neutra antes do *stripping* de benzeno, pois esta ocorre na fase de retificação, no extrator E2. Normalmente, a refinação do produto consiste num decantador que separa as duas fases e pode nem existir, como no caso da recuperação do benzeno por destilação. Contudo, no diagrama apresentado, a fase de refinação existe e é constituída por um decantador, DE2, um extrator alcalino, E1, e um extrator neutro, E2, tal como já foi explicado.

É de salientar que, quanto ao tipo de extração líquido-líquido efetuada nos equipamentos de remoção de nitrofenóis, nas unidades A11 e A12 o processo de purificação do MNB ocorre em fase dispersa, o que significa que nestes equipamentos o mononitrobenzeno se encontra disperso na fase aquosa. Por outro lado, nos decantadores, DE, e nos extratores E1 e E2 a lavagem do mononitrobenzeno processa-se em fase contínua, ou seja. o MNB é a fase contínua e a solução aquosa a fase dispersa.

Diversos estudos têm sido realizados no âmbito da otimização da lavagem alcalina, nomeadamente nas etapas que operam em fase dispersa. São exemplos disso Cardoso (2013) e Fuentes (2014) que concretizaram os seus trabalhos baseando-se em configurações semelhantes à descrita na Figura 2.11.

Em 2013, Cardoso estudou, à escala laboratorial, a influência da concentração de amónia no lavador alcalino A11 na extração dos NFs, concluindo que o aumento desta variável melhora a eficiência de extração do DNF e tem o efeito contrário no TNF. Avaliou também o efeito do ião comum, ou

seja, da presença de amónia e de carbonato de amónio, tendo concluído que existem dois comportamentos distintos do DNF e do TNF consoante a gama de concentrações destes compostos.

Fuentes, em 2014, continuou este trabalho averiguando a influência da temperatura, da razão solvente de lavagem/MNB e da composição da amónia, agora aplicado ao lavador alcalino Al2. O seu trabalho de índole laboratorial e com validação industrial conduziu a uma redução do solvente de lavagem. No que diz respeito à temperatura, verificou que a sua diminuição levava a uma extração dos NFs mais eficiente devido à diminuição da solubilidade da água no MNB. Quanto à composição da amónia, o seu trabalho à escala industrial veio corroborar as conclusões obtidas por Cardoso (2013) em laboratório. Ou seja, a presença de carbonato de amónio promove a extração do DNF se a concentração de amónia for baixa. Contudo, para as concentrações praticadas na instalação industrial o aumento da concentração de carbonato de amónia prejudica a extração de nitrofenóis.

Em 2015, Marcos efetuou estudos de modelação destes resultados permitindo a construção de modelos estatísticos para os coeficientes de distribuição do DNF e do TNF neste processo. Este trabalho relevou assim as variáveis que melhor explicam a distribuição destes compostos no sistema descrito.

Azevedo (2015) realizou um trabalho à escala laboratorial e de índole fundamental, cujo objetivo foi estudar a distribuição dos NFs presentes em sistemas MNB-Água puros. Desta forma, avaliou a influência da temperatura e do pH, sendo este último um fator importante na extração dos nitrofenóis. Os NFs são ácidos monopróticos que se ionizam com o aumento do pH. Depois de ionizados reagem com a amónia formando di e trinitrofenolatos de amónia que migram para a fase aquosa, potenciando a sua extração da fase orgânica. Assim, para valores de pH muito baixos não ocorre formação de sais e como tal, os NFs são mais solúveis na fase orgânica. Azevedo (2015) verificou também a existência de interações entre os NFs, ou seja, o TNF afeta a distribuição do DNF na medida em que favorece a sua transferência para a fase aquosa.

3. Descrição Técnica

Neste capítulo apresentam-se os procedimentos de ensaios realizados a nível laboratorial ou industrial para otimizar o processo de extração de NFs. Além disto, descrevem-se todos os métodos e procedimentos analíticos necessários para a realização dos ensaios.

3.1. Processo de extração de nitrofenóis

O processo de extração de nitrofenóis, alvo deste estudo, está representado na Secção 2.3.2. através da Figura 2.11. Deste modo, recorrer-se-á a este diagrama ao longo do trabalho para explicar o estudo das condições processuais no processo de purificação do mononitrobenzeno. Assim, foi avaliado o efeito da qualidade e da quantidade do agente alcalino na lavagem do MNB, cujos ensaios são descritos nas Secções 3.1.1. e 3.1.2, respetivamente. Analisou-se a influência do pH na etapa de retificação do produto, nomeadamente no estágio neutro, que é descrito na Secção 3.1.3. Por último, foi explorado o efeito da diminuição do efluente resultante da purificação do MNB, cujo estudo se apresenta na Secção 3.1.4.

3.1.1. Avaliação da qualidade da solução de amónia

A avaliação da influência de contaminantes orgânicos, nomeadamente anilina, na lavagem alcalina surge devido à integração entre as fábricas de produção de mononitrobenzeno e anilina. Além disto, e como foi referido no Capítulo 1, esta proximidade é verificada em praticamente todas as empresas que produzem MNB.

Assim, de forma a avaliar este efeito, a solução de amónia utilizada no processo de extração de NFs, foi contaminada com compostos orgânicos como anilina e subprodutos da reação de hidrogenação. Deste modo considerou-se de toda a relevância quantificar o teor destes componentes e averiguar a forma como se distribuem no sistema MNB-Água. O objetivo foi perceber se a contaminação do solvente de lavagem interfere com a pureza do produto final. A unidade processual onde recaiu este estudo foi o lavador alcalino 1, Al1, ilustrado na Figura 3.1 que é uma ampliação do processo apresentado na Figura 2.11.

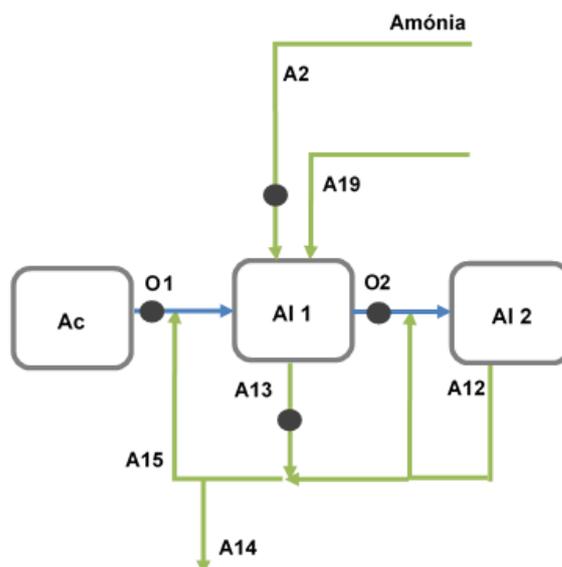


Figura 3.1: Lavador alcalino 1, AI1, bem como das correntes de processo a caracterizar.

A escolha do lavador alcalino AI1 para a avaliação da influência da qualidade da solução de amónia deve-se ao facto de a razão solução de amónia/MNB ser mais elevada neste equipamento. Assim, se a transferência dos compostos orgânicos da corrente de lavagem, A2, para a fase orgânica ocorrer, será esta a unidade onde isso será mais perceptível. Além disto, é nesta etapa que ocorre o primeiro contacto da solução de amónia com o mononitrobenzeno.

Na Figura 3.1 a corrente A19 é água de lavagem proveniente do concentrador de NFs, mas nesta fase do estudo o seu caudal é nulo. Para perceber a distribuição das impurezas da solução de amónia no sistema é necessário seguir e caracterizar as correntes assinaladas com pontos de amostragem, ou seja, as que alimentam (O1 e A2) e saem (O2 e A13) do lavador alcalino 1.

Os ensaios que permitiram concluir acerca da distribuição das impurezas da solução de amónia decorreram nos dias 2 e 3 de maio e encontram-se descritos na Tabela A.1 do Anexo A, e os resultados são discutidos na Secção 4.1.

3.1.2. Consumo de amónia

No seguimento dos trabalhos que Cardoso (2013) e Fuentes (2014) a quantidade de agente de lavagem utilizada na extração dos NFs continua a ser uma condição processual de todo o interesse e, por isso, a quantidade de amónia introduzida na etapa de lavagem será objeto de estudo. É de realçar que o objetivo é diminuir este consumo na fase de retificação que é a etapa que opera em fase contínua, mas tendo em vista também os consumos globais de amónia em todo o processo. Assim, na Figura 3.2 ilustra-se parte do processo de purificação do MNB já representado na Figura 2.11, nomeadamente a zona de refinação que opera em fase contínua.

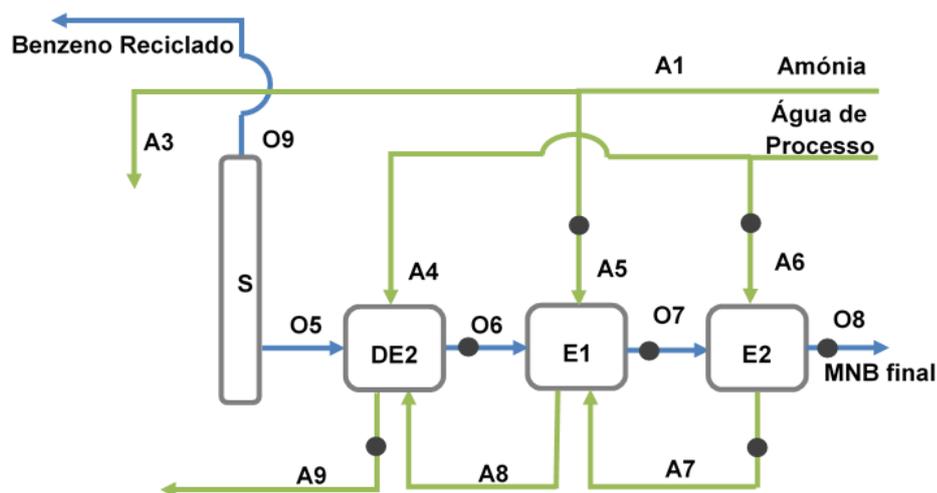


Figura 3.2: Zona de retificação do MNB e correntes necessárias para caracterizar o sistema.

Observando a Figura 3.2 ponderou-se averiguar qual a possibilidade de diminuir o caudal da solução de amónia que entra no extrator E1. Mais uma vez, é de salientar que a variação do agente de lavagem básico não foi apenas avaliada na unidade E1, mas também em todo o processo de purificação. Ou seja, foram acompanhados os caudais Q_{A5} e Q_{A1} , pois não interessa reduzir Q_{A5} se for necessário compensar esta diminuição aumentando o caudal de agente alcalino alimentado aos lavadores alcalinos.

Para realizar os ensaios descritos nas Tabelas A.2 a A.5 do Anexo A foi fundamental recolher amostras das correntes assinaladas no diagrama, com o intuito de compreender o comportamento do sistema. É de salientar que não foi possível recolher amostras da corrente A8 devido à inexistência de ponto de amostragem.

Deste modo, e definidas as correntes a avaliar, realizou-se um conjunto de ensaios preliminares onde se alterou o caudal de solução de amónia introduzido no extrator E1 (A5) para compreender se existia de facto espaço para otimizar esta variável. Este conjunto de ensaios consistiu na caracterização das correntes O6, O7, O8, A5 e A6 assinaladas na Figura 3.2 para caudais de A5 iguais a: $Q_{A5\text{inicial}}$, ou seja, antes de qualquer alteração; $80\% Q_{A5\text{inicial}}$; $60\% Q_{A5\text{inicial}}$; $40\% Q_{A5\text{inicial}}$; $20\% Q_{A5\text{inicial}}$.

Posteriormente planearam-se outros ensaios onde se estudou mais pormenorizadamente cada patamar de caudal de solução de amónia (Q_{A5}). Construiu-se uma linha de base a $80\% Q_{A5\text{inicial}}$ e, mais tarde, acompanhou-se a evolução do sistema a $20\% Q_{A5\text{inicial}}$ para inferir se era possível operar a este caudal. Tendo em conta os resultados obtidos, realizou-se outro conjunto de ensaios com uma nova linha de base a $40\% Q_{A5\text{inicial}}$ e com um novo caudal de solução de amónia, $30\% Q_{A5\text{inicial}}$. Por último, operou-se o sistema com o caudal de solução de amónia a $30\% Q_{A5\text{inicial}}$.

Ao longo de todos estes ensaios foram recolhidas amostras de todas as correntes assinaladas na Figura 3.2.

Durante este estudo ocorreu uma alteração do processo que não foi planeada. Até ao dia 1 de abril a água que sai do concentrador de nitrofenóis pela corrente A17 (Figura 3.3) entrava no lavador alcalino 1 pela corrente A19, sendo que a corrente A18 era nula. Ao se verificar que esta água continha uma quantidade muito reduzida de nitrofenóis decidiu-se que seria proveitoso introduzir esta corrente no lavador alcalino 2, A12. Assim, a partir das 11h00 do dia 1 de abril a corrente A17 começou a dar entrada em A12 por A18 e a corrente A19 passou a ter um caudal nulo. Desta forma, a partir desta data passou a caracterizar-se também a corrente A12 para perceber se a introdução da corrente A18 no segundo lavador alcalino melhorava a extração neste equipamento.

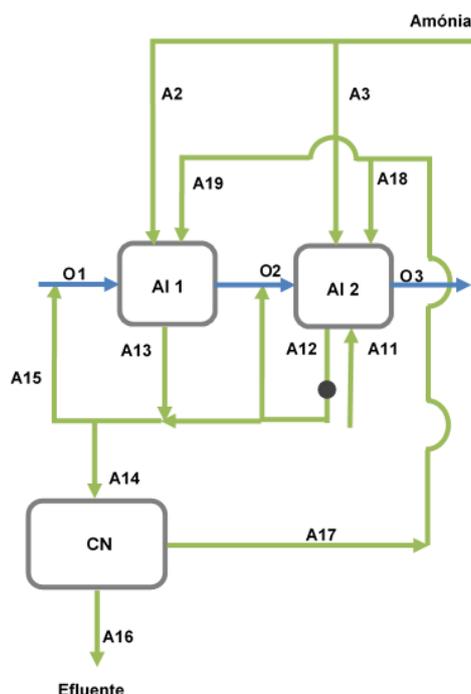


Figura 3.3: Lavadores alcalinos e concentrador de nitrofenóis.

3.1.3. Influência do pH na etapa de retificação

Como foi referido no Capítulo 1., parte do trabalho de Azevedo em 2015 foi estudar o efeito do pH na extração dos NFs, e verificou que um meio neutro favorece a extração do trinitrofenol. Neste seguimento, ponderou-se acidificar a água de processo, A6, que dá entrada no último estágio de refinação para avaliar o impacto do pH na extração do TNF, que neste estágio é o contaminante que se encontra em maior quantidade.

Devido à complexidade de criar nas instalações industriais condições para conceber este estudo, a solução passou por recriar esta unidade em laboratório utilizando as fases orgânica e aquosa recolhidas à entrada do extrator E2. A Figura 3.4 ilustra esta unidade bem como as correntes referidas, que foram caracterizadas antes de proceder aos ensaios. Estas correntes foram recolhidas no dia 25 de fevereiro do presente ano e os ensaios de simulação do extrator ocorreram segundo a Tabela A.6 do Anexo A.

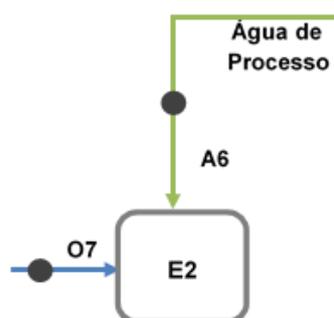


Figura 3.4: Representação da unidade de lavagem neutra.

A escolha do ácido utilizado na acidificação da fase aquosa recaiu sobre o ácido fórmico, pois não poderiam ser adicionados ácidos minerais como o ácido sulfúrico ou o nítrico. A adição de um destes ácidos iria levar a emissões de óxidos de enxofre e de azoto na incineração do efluente resultante da extração dos NFs. Além disto, a lavagem ácida surge com o objetivo de remover os ácidos minerais do processo para evitar estas emissões e, portanto, seria contraproducente introduzi-los em etapas a jusante. Por outro lado, o ácido nítrico é parcialmente miscível com o MNB não devendo ser introduzido para esta acidificação, pois implicaria uma etapa a jusante para o remover. Desta forma, foi selecionado um ácido orgânico, de entre os quais o ácido fórmico foi eleito por ser um ácido forte.

Os ensaios realizados recorreram ao solvente de lavagem, A6, a pH diferentes como ilustra a Tabela 3.1. É de referir que para além da acidificação da água de processo procedeu-se a um ensaio onde se utilizou água desmineralizada.

Tabela 3.1: Caracterização da fase aquosa utilizada nos diferentes ensaios de extração de NFs.

Solução	Composição	pH
1	A6 acidificada	3,08
2	A6 acidificada	3,54
3	Água desmineralizada	5,10
4	A6 acidificada	6,12
5	A6 tal qual	8,80

Os ensaios relativos a este estudo foram realizados à temperatura praticada no extrator E2 da instalação industrial e também se reproduziu a razão entre os caudais de fase orgânica e fase aquosa.

3.1.4. Redução do efluente que contém nitrofenóis

Nos processos de lavagem que recorrem a amónia como agente alcalino, o destino do efluente resultante da lavagem básica é tipicamente a incineração, o que representa uma fatia considerável nos consumos energéticos da fábrica. Assim, diminuir a quantidade de água introduzida no sistema de lavagem tem um impacto significativo nos custos do tratamento do efluente gerado no processo.

Analisando a Figura 3.5, que ilustra o processo de purificação do MNB, para avaliar quais as entradas de água que podem ser manipuladas de forma a diminuir o caudal do efluente sem prejuízo da qualidade do produto final, verifica-se que são cinco os pontos onde é possível adicionar água ao sistema, nomeadamente A2, A3, A4, A5 e A6.

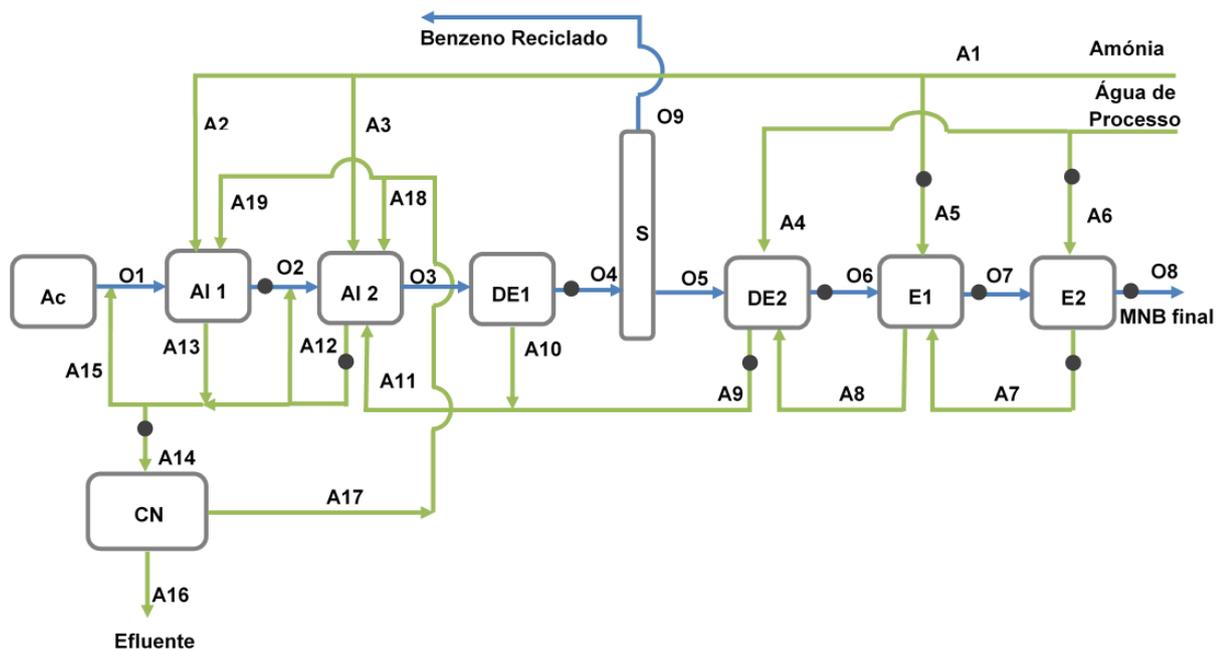


Figura 3.5: Representação do processo da lavagem alcalina.

Durante este trabalho o caudal de solução de amónia Q_{A3} era nulo, sendo apenas alimentada a solução de amónia ao lavador AI1 por A2 e ao extrator E1 por A5. Assim, decidiu-se não alterar o caudal de A5, pois já tinha sido objeto de estudo no presente projeto. Quanto a Q_{A2} , optou-se também por manter constante, visto que esta variável já tinha sido alvo de otimização no trabalho de Cardoso (2013). Desta forma, restavam as correntes A4 e A6, sendo que a redução de Q_{A6} iria provavelmente conduzir a uma redução da eficiência de extração, porque é um solvente de lavagem. Já A4 é uma corrente que, apesar de apresentar a mesma composição que A6, tem como

único objetivo aumentar a temperatura do sistema de forma a evitar a precipitação de nitrofenóis nos equipamentos a jusante.

Na avaliação da possibilidade de reduzir o efluente com NFs, foi A4 a corrente que se alterou através do fecho completo da válvula e foram caracterizadas todas as correntes assinaladas na Figura 3.5. Contudo, Q_A6 poderá ser alvo de otimização noutro trabalho no sentido de reduzir o caudal de efluente.

Tendo em conta que se pretendeu que todos os outros caudais se mantivessem constantes, a diminuição de Q_A4 refletir-se-ia imediatamente na corrente A9 e, portanto, na redução do caudal de efluente. Assim, neste trabalho a corrente que se considerou para avaliar o decréscimo do caudal efluente foi a A9.

Este estudo foi de carácter exploratório devido a limitações de tempo, realizando-se apenas um conjunto de ensaios que consistiu em recolher amostras das correntes assinaladas na Figura 3.5 e posteriormente fechar a válvula de alimentação de A4 completamente, continuando a seguir as mesmas correntes para avaliar se havia espaço para otimização desta variável. Os ensaios decorreram segundo a Tabela A.7 do Anexo A.

3.2. Métodos e procedimentos analíticos

O estudo dos sistemas apresentados na Secção 3.1. requer um conjunto de procedimentos de amostragem adequados a cada corrente e a cada ensaio. De forma semelhante, consoante o método de análise necessário à caracterização das diferentes correntes é fundamental executar uma correta e adequada preparação das amostras.

3.2.1. Amostragem

A amostragem das correntes assinaladas ao longo da Secção 3.1. requer que a fábrica esteja a operar em estado estacionário. É necessário assegurar que, antes de recolher as amostras para os frascos, as correntes são bem purgadas para garantir a sua representatividade.

No estudo da qualidade da solução de amónia a recolha foi efetuada para frascos de vidro que foram fechados imediatamente. O mesmo aconteceu para o estudo do efeito do pH no último estágio de lavagem.

Para o estudo do efeito do caudal de amónia utilizado na fase de retificação do MNB, as fases aquosas também foram recolhidas para frascos de vidro. Contudo, as fases orgânicas foram recolhidas para ampolas de centrifugação previamente pesadas. Este procedimento é necessário porque o MNB contém alguma água dissolvida e o decréscimo da temperatura diminui a solubilidade da água no mononitrobenzeno, levando à separação de fases. Isto constitui um problema porque a fase aquosa emulsionada no MNB contém a maior parte dos nitrofenóis e se ocorrer separação de fases, quando se realizar a preparação da fase orgânica esta não será representativa da corrente que sai das diversas unidades, mas sim da fase orgânica já decantada.

Nos ensaios com vista à diminuição da quantidade de efluente que vai para queima, as fases orgânicas foram recolhidas para ampolas de centrifugação à semelhança do que aconteceu no estudo do consumo de amónia. Por outro lado, as fases aquosas foram amostradas de duas formas: a solução de amónia, A5, e a água de processo, A6, foram recolhidas para frascos de vidro; todas as outras foram recolhidas para frascos semelhantes, mas ainda no local da amostragem foi pipetada uma massa de aproximadamente 1 grama para balões volumétricos de 100 mL previamente pesados. Este procedimento é importante porque o elevado teor de NFs nas fases aquosas à saída dos vários equipamentos conduz à sua precipitação com a diminuição da temperatura. Assim, pretendeu-se garantir a representatividade da composição destas correntes.

Ainda na avaliação da redução de efluente foi fundamental medir a temperatura da corrente aquosa A12 para perceber se o fecho da válvula da corrente A4 conduzia à diminuição da temperatura no segundo decantador (DE2).

3.2.2. Preparação das amostras

Após a recolha da amostra é essencial proceder à sua preparação que, como já foi referido, é diferente consoante as correntes e o método analítico. Na Figura 3.6 são apresentados os esquemas para os diferentes ensaios onde as letras (A a G) representam os métodos utilizados em cada ensaio para caracterizar as fases aquosas e orgânicas. Contudo, para o mesmo método analítico, o tratamento da amostra pode ser diferente de amostra para amostra e, por isso, quando tal aconteceu é especificado nos diagramas da Figura 3.6 quais os procedimentos adotados para cada corrente.

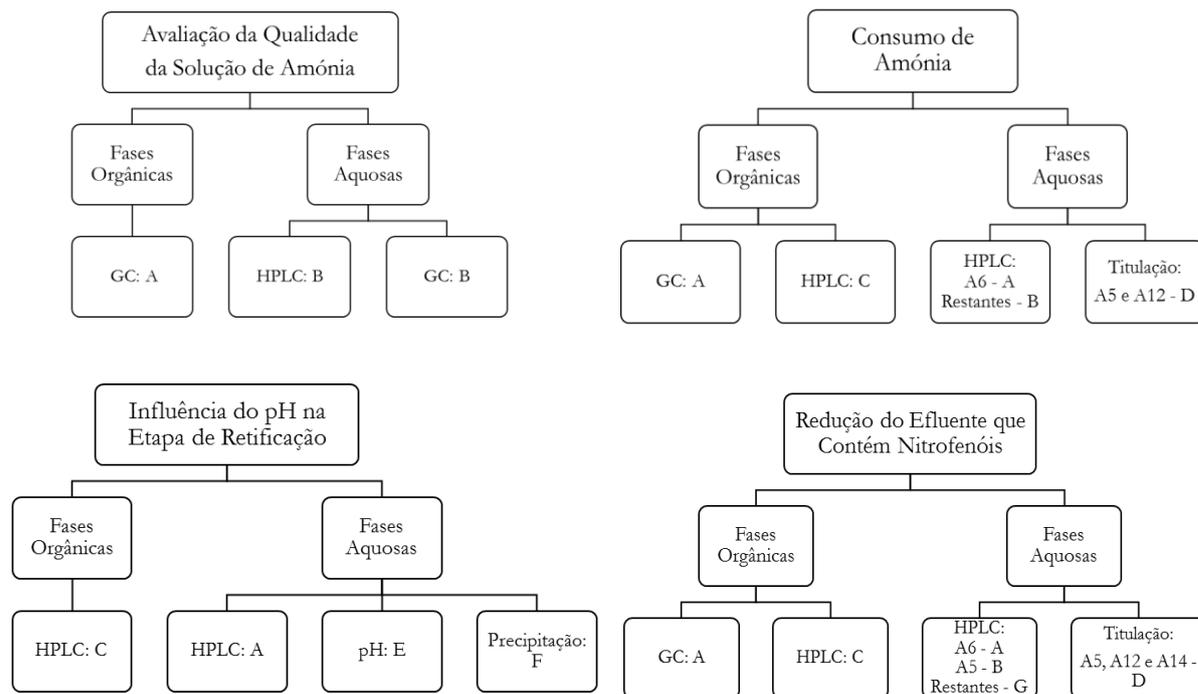


Figura 3.6: Esquema da preparação das amostras por fases e para os quatro casos de estudo.

Procedimento A: a amostra foi analisada pela técnica indicada no esquema (cromatografia gasosa ou HPLC) sem qualquer preparação prévia.

Procedimento B: a amostra apenas sofreu uma diluição apropriada à curva de calibração do método pelo qual será analisada.

Procedimento C: extração dos NFs da fase orgânica com uma solução de hidróxido de sódio e posterior diluição da fase aquosa para análise por HPLC.

- Do MNB recolhido para a ampola de centrifugação foi retirada uma parte para análise por GC;
- A ampola foi pesada e determinada a massa de fase orgânica nela contida;
- Adicionou-se uma massa de hidróxido de sódio (1 M) duas vezes superior à massa de fase orgânica contida na ampola;
- Agitou-se e levou-se a centrifugar durante 1 minuto a 1500 rpm;
- Retirou-se uma dada massa da fase aquosa para um tubo de ensaio;
- Adicionou-se água desmineralizada para atingir a diluição necessária à análise por HPLC.

Procedimento D: determinação do teor de amónia nas soluções – titulação ácido-base.

- Colocou-se água desmineralizada num copo e pesou-se;

- Adicionou-se uma determinada massa da fase aquosa (aproximadamente 0,5 ou 1 g dependendo da amostra);
- Introduziu-se uma barra magnética dentro do copo e o eléctrodo do titulador automático;
- Escolheu-se o agente titulante HCl 1 ou 20 N (dependendo a amostra);
- Selecionou-se um dos métodos já pré-definidos no equipamento (“amónia” ou “amónia rico”);
- Introduziu-se a massa de amostra pesada no ponto 2 e procedeu-se à titulação.

As titulações ácido-base são adequadas à corrente a caracterizar, tal como ilustra a Figura 3.7.

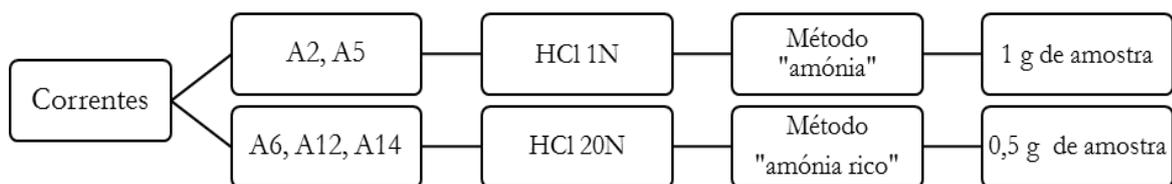
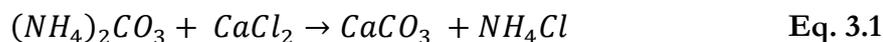


Figura 3.7: Variações do Procedimento D consoante a corrente em análise.

Procedimento E: medição do pH utilizando um aparelho da Metrohm com eléctrodo da mesma marca e modelo 6.0233.100.

Procedimento F: deteção da presença de carbonato de amónia.

- Colocou-se 1 a 2 mL de água de processo num tubo de ensaio;
- Adicionou-se cloreto de cálcio gradualmente;
- Observou-se se ocorreu ou não formação de um precipitado ($CaCO_3$) resultante da reacção apresentada na Equação 3.1.



Procedimento G: indica a adição de água desmineralizada até perfazer o volume dos balões de diluição.

É de referir que os procedimentos apresentados nesta secção são normalmente empregues para este tipo de caracterizações, já tendo sidos utilizados noutros trabalhos e nas análises de rotina da fábrica. Assim, a repetibilidade e a reprodutibilidade destes procedimentos estão asseguradas.

3.2.3. Métodos analíticos

Para a caracterização química das correntes processuais é imprescindível o recurso a diferentes técnicas consoante os compostos a quantificar.

A cromatografia é uma técnica de separação e identificação de componentes designados por analitos ou solutos. Esta separação ocorre porque os compostos a separar têm diferentes interações com a fase estacionária e com a fase móvel (eluente). Assim, a fase estacionária é normalmente um sólido ou um sólido impregnado com líquido que cobre a superfície interna da coluna onde se dá a separação de componentes. O eluente é um solvente que transporta os analitos ao longo da coluna. Esta técnica analítica tem diversas vertentes, sendo que para as amostras em questão utilizou-se cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) para a quantificação de compostos não voláteis e cromatografia gasosa (GC) para a análise dos componentes voláteis (Collins et al., 1997; Poole, 2003).

Além da cromatografia recorreu-se à titulação ácido-base para a caracterização das correntes aquosas indicadas na Figura 3.7.

3.2.3.1. Cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC)

A cromatografia líquida de alta eficiência foi utilizada para a caracterização de soluções aquosas, nomeadamente no que diz ao teor de nitrofenóis e de anilina.

O equipamento disponível no Laboratório de Desenvolvimento da CUF-QI é da Hitachi, modelo Elite LaChrom. A coluna é de fase reversa (LiChroCART 125-4 Purospher STAR RP-18) e com enchimento de sílica (5 μm).

O método para a realização das análises utiliza um caudal de eluente de 1 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$, sendo que este é uma mistura de acetonitrilo (30% em volume) e de uma solução de dihidrogenofosfato de potássio (70% em volume). A concentração da solução de dihidrogenofosfato de potássio é de 25 mM. A quantidade de amostra injetada é de 10 μL e a separação ocorre à temperatura de 30°C. A análise tem uma duração de 13 minutos.

Para a análise de nitrofenóis utilizaram-se duas retas de calibração com níveis diferentes de concentração: gama baixa para quantificação dos NFs nas fases orgânicas e para a água de processo;

gama alta para quantificação de NFs nas fases aquosas onde a concentração de NFs é muito elevada. Foi necessário construir uma outra reta de calibração para a quantificação da anilina presente na solução de amónia. As várias curvas de calibração encontram-se no Anexo B, bem como as soluções padrão utilizadas na sua construção. É de realçar o bom ajuste das retas que possuem um R^2 superior a 0,997.

3.2.3.2. Cromatografia gasosa (GC)

Tendo em conta que as correntes a analisar eram de natureza distinta, recorreu-se a dois equipamentos de cromatografia gasosa. Um com o objetivo de quantificar a anilina presente nas fases orgânicas, outro com o objetivo de identificar e quantificar os compostos orgânicos presentes na solução de amónia.

O cromatógrafo utilizado na caracterização do MNB (GC1) é da marca PerkinElmer, modelo Clarus 580. A coluna utilizada foi a Elite 1 com dimensões de 30 m × 0,32 mm com um filme de 1,0 µm de espessura. Os gases eluentes foram o hidrogénio e ar com caudais de 45,0 e 450,0 mL.min⁻¹, respetivamente. Por análise são injetados 0,5 µL de amostra e a análise demora 24,5 minutos. O injetor operou a 240 °C, o detetor a 250 °C e o forno obedeceu a uma tampa de temperaturas descrita na Tabela 3.2.

Tabela 3.2 :Rampa de temperaturas do GC1 utilizado na análise das fases orgânicas.

Temperatura inicial /°C	Taxa de aquecimento /°C.min⁻¹	Temperatura final /°C	Tempo de estabilização /min
135	6	180	2
180	10	230	10

As curvas calibração dos compostos quantificados neste equipamento foram obtidas por um padrão pré-preparado com vários componentes cuja composição se encontra na Tabela B.4 do Anexo B, onde se apresenta também a reta de calibração da anilina, um dos componentes presentes no padrão e com especial interesse neste trabalho.

Na análise da corrente A5 foi necessário recorrer a outro cromatógrafo gasoso (GC2) da marca Agilent Technologies e modelo 6890 N Network GC System. A coluna é da Agilent J&W GC Columns, modelo CP-Sil 19 CB e dimensões: 30 m × 0,32 mm com uma espessura de filme de 1 µm. Os caudais de eluentes foram 30 mL.min⁻¹ de hidrogénio e 300 mL.min⁻¹ de ar. Na coluna

foram injetados 0,4 μL de amostra, sendo que cada análise demora 9,5 minutos. O injetor opera a 220°C, o detetor a 250°C e a rampa de temperaturas no forno está descrita na Tabela 3.3.

Tabela 3.3: Rampa de temperaturas do GC2 utilizado na análise da solução de amónia, corrente A5.

Temperatura inicial /°C	Taxa de aquecimento /°C.min⁻¹	Temperatura final /°C
90	6	135
135	10	155

3.2.3.3. Titulação ácido-base

A titulação das fases aquosas recolhidas nas correntes A5, A6, A12 e A14 foi efetuada com um titulador automático da marca Metrohm, modelo 736, que possui um agitador da mesma marca modelo 728. O titulador automático incorpora uma unidade intermutável, um eletrodo de pH do tipo LL (*long life*) e uma sonda de temperatura.

Como foi referido no Procedimento D, para realizar a titulação é necessário um agitador magnético e uma balança analítica. Os métodos utilizados nas titulações já se encontravam estabelecidos e são utilizados recorrentemente nos laboratórios da CUF-QI para acompanhar o processo de produção de mononitrobenzeno e são designados por “amónia” e “amónia no rico”.

Todos os reagentes necessários à realização dos ensaios e à caracterização das amostras estão especificados no Anexo C.

4. Resultados e Discussão

Este capítulo está dividido em quatro Secções, 4.1. a 4.4., correspondentes às variáveis exploradas na otimização do processo de extração de NFs. Nas Secções 4.1. e 4.2. são apresentados os resultados do estudo do agente de lavagem alcalino, nomeadamente quanto à sua qualidade e à quantidade utilizada na purificação do MNB, em particular na etapa de refinação do produto que opera em fase contínua. Na Secção 4.3. discute-se o efeito do pH no último estágio de refinação, extrator E2. Por último, na Secção 4.4. mostram-se os resultados dos ensaios de carácter exploratório que pretendiam avaliar a possibilidade de redução do caudal de efluente resultante do processo de extração de nitrofenóis.

4.1. Avaliação da qualidade da solução de amónia e repercussões no processo de extração

A solução de amónia usada no processo de lavagem tem concentrações de amónia compreendidas entre 15 e 25% em massa. Normalmente encontra-se isenta de impurezas de natureza orgânica. Contudo, devido às tecnologias de integração entre as fábricas de MNB e anilina podem surgir nesta corrente contaminantes orgânicos provenientes do processo de produção da anilina que chegam à unidade de purificação. Assim, o estudo da qualidade da amónia começou por uma caracterização por cromatografia gasosa da corrente da solução de amónia (A2) que dá entrada no primeiro lavador alcalino, A11. O cromatograma da corrente da solução de amónia obtido durante o Ensaio 3 apresenta-se na Figura 4.1, onde é possível verificar a existência de quatro compostos orgânicos que normalmente contaminam a solução de amónia: o benzeno, o ciclohexanol (CHOL), a anilina e o MNB. O teor destas espécies nesta amostra é quantificado na Tabela 4.1, verificando-se que o componente que se encontra em maior quantidade é o benzeno.

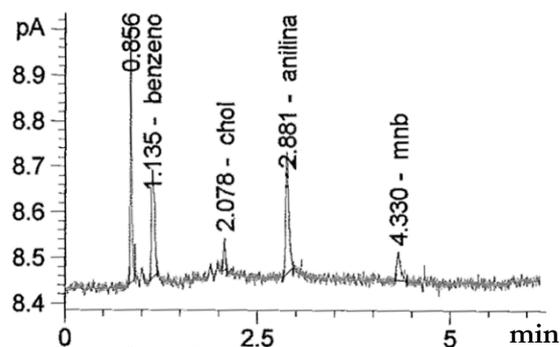


Figura 4.1: Cromatograma obtido por GC para a corrente da solução de amônia A2 no Ensaio 3.

Tabela 4.1: Concentração das impurezas na corrente da solução de amônia A2 no Ensaio 3.

Componente	Concentração adimensional
Benzeno	217
CHOL	32
Anilina	189
MNB	70

No cromatograma da Figura 4.1 é possível ainda verificar um pico anterior ao benzeno que corresponde a um pico característico da injeção em GC e que surge em todas as análises, não tendo qualquer relevância para o estudo em causa.

Outras potenciais espécies orgânicas provenientes da fábrica de anilina como: ciclohexilamina (CHA), ciclohexanona (CHONA), diciclohexilamina (DICHA), ciclohexilideno (CHENO) e ciclohexilnilina (CHANIL) não foram detetados nesta amostra, o que significa que não estão presentes na solução ou que a sua concentração se encontra abaixo do limite de deteção do aparelho de GC e, portanto, são desprezáveis os seus efeitos no processo de lavagem do mononitrobenzeno.

A existência de benzeno nesta corrente pode ser crítica, pois as especificações do mononitrobenzeno em relação a esta espécie indicam que a concentração do benzeno não pode ser superior a 200 ppm e que para ser consumido na hidrogenação da anilina não deve ultrapassar os 400 ppm (CUF-QI, 2009). No lavador alcalino A11, o benzeno não é problemático porque o lavador encontra-se antes do *stripping* de benzeno e, portanto, o benzeno será removido posteriormente. Contudo, este composto pode colocar o MNB fora de especificação na etapa de retificação, nomeadamente no extrator E1, onde é introduzida uma solução de amônia com composição semelhante à da corrente A2. No entanto, no histórico do processo o benzeno nunca colocou o mononitrobenzeno fora de especificação, o que indica que estas concentrações de benzeno não põem em causa a qualidade do MNB. Quanto ao MNB que esta corrente contém, é óbvio que não é prejudicial ao processo de purificação.

A preocupação recai sobre a anilina e o CHOL, mas principalmente a anilina que nesta corrente se encontra em concentrações cerca de 6 vezes superiores ao CHOL. De forma a avaliar o impacto destas espécies na fábrica de MNB procedeu-se à caracterização da solução de amónia (A2) e da fase aquosa à saída do primeiro lavador (A13) por HPLC e das fases orgânicas que alimentam e deixam o lavador alcalino (O1 e O2, respetivamente) por GC para averiguar como se distribui a anilina no sistema de extração líquido-líquido. Assim, os cromatogramas de HPLC e GC resultantes desta análise apresentam-se na Figura 4.2.

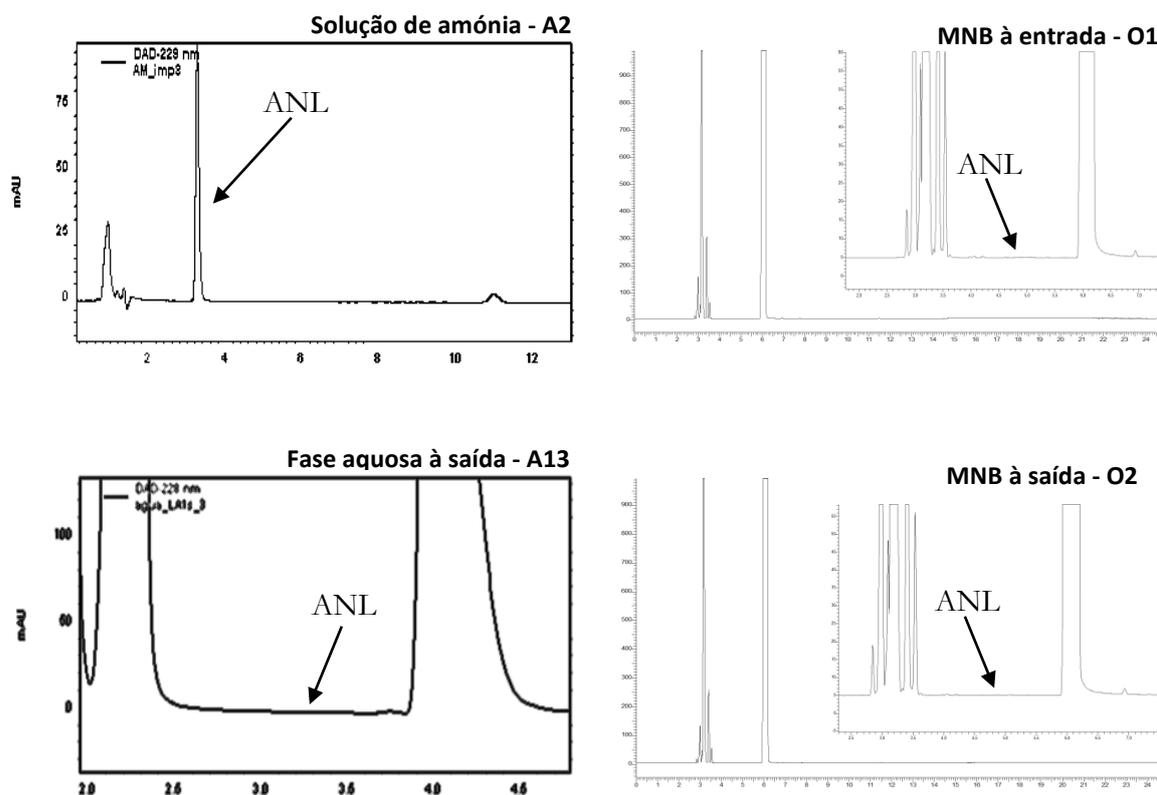


Figura 4.2: Cromatogramas que caracterizam as correntes que circundam o primeiro lavador alcalino, A11, sendo que os cromatogramas à esquerda foram obtidos por HPLC e os à direita por GC.

No cromatograma obtido por HPLC da corrente da solução de amónia (A2) encontra-se um pico de anilina aos 3,3 minutos. Contudo, no cromatograma ampliado da corrente aquosa A13 não é possível detetar nenhum pico para o mesmo tempo de retenção. Esta observação permite inferir que a anilina ou não se encontra na fase aquosa à saída do lavador A11 ou está diluída nesta corrente e a sua concentração é inferior ao limite de deteção do HPLC.

No que diz respeito às fases orgânicas, na Figura 4.2, no MNB que entra no lavador alcalino A11 (O1) também não é visível a presença de anilina, pois não existe nenhum pico no tempo de retenção característico desta espécie (no Anexo D é possível observar um cromatograma de MNB obtido por GC onde é introduzida anilina para determinar o seu tempo de retenção). Este resultado era

esperado porque nesta corrente o mononitrobenzeno ainda não esteve em contacto com o agente de lavagem alcalino nem com nenhuma outra fonte de anilina. Por outro lado, no MNB à saída do lavador (O2) também não é detetada a presença de anilina. No cromatograma desta corrente, no tempo de retenção da anilina, encontra-se um pico que se confunde com o ruído inerente ao método utilizado. A integração deste pico correspondeu a uma concentração inferior a 1 ppm, sendo que a incerteza do método é de 1 ppm.

A anilina que é introduzida no sistema de lavagem do MNB pela corrente A2 não é detetada em nenhuma das correntes à saída do A11, o que indica a sua diluição nas correntes processuais. Assim, não se conhece a distribuição deste composto nas duas correntes, mas se toda a anilina contida na solução de amónia for transferida para o MNB a sua concentração nessa corrente seria inferior a 1 ppm, tal como se pode constatar pelo balanço mássico presente no Anexo E. No mesmo anexo é possível verificar que se toda a anilina se transferisse da corrente da solução de amónia (A2) para a fase aquosa a jusante do lavador (A13), a concentração desta espécie em A13 corresponderia a cerca de 10 ppm, o que já seria detetável por HPLC. Contudo, a corrente A13 não é injetada no HPLC tal qual, sofrendo uma diluição devido à quantidade de amónia e de NFs que esta contém e que podem deteriorar a coluna de HPLC. Na preparação destas amostras o fator de diluição é aproximadamente de 50 e, portanto, a concentração da anilina na amostra que é injetada no HPLC seria de 0,2 ppm, o que já seria detetável.

Deste modo é possível afirmar que independentemente da distribuição da anilina nas correntes que abandonam o lavador alcalino A11, a sua concentração nestas correntes será vestigial (menor que 1 ppm na fase orgânica e inferior a 10 ppm na fase aquosa) pelo que nestas quantidades não prejudica o processo de extração de NFs.

Apesar de não se ter avaliado a distribuição da anilina no sistema MNB-Água estudos como o de Smith et al. (1949) revelam que a solubilidade da anilina no MNB é muito superior à solubilidade da anilina em água. Esta informação permite afirmar que, na sua maioria, a anilina ter-se-á transferido para o mononitrobenzeno.

Em relação ao CHOL pode-se inferir que, nas concentrações em que esta espécie surge na corrente da solução de amónia, não afetará a eficiência de lavagem do MNB, pois este composto sofre uma diluição maior que a anilina.

Para além da composição das correntes analisadas é importante monitorizar a corrente do MNB final (O8). Durante todos os ensaios deste trabalho foram recolhidas e analisadas várias amostras do mononitrobenzeno final, O8, verificando-se em todas as análises por GC que a anilina não era detetada no MNB por GC, ou se estava presente a sua concentração nunca ultrapassou 1 ppm.

Como exemplo, ilustra-se na Figura 4.3 um cromatograma do mononitrobenzeno final, recolhido durante o Ensaio 5. Este cromatograma permite afirmar que a contaminação da corrente A2 com benzeno, anilina e CHOL, nos teores detetados, não põe em causa a qualidade do produto final.

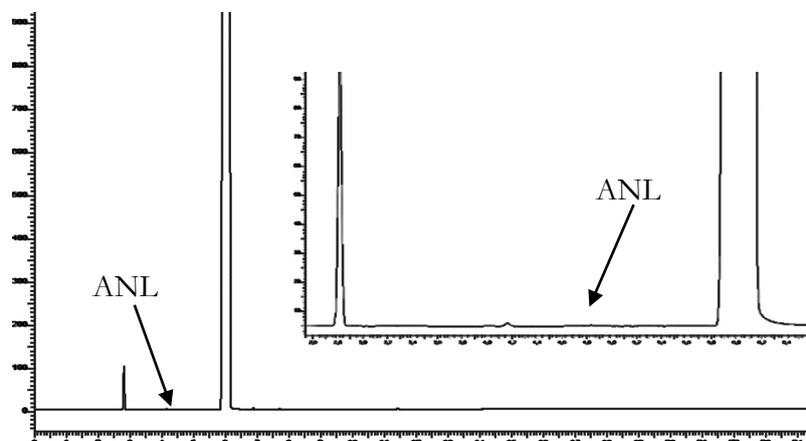


Figura 4.3: Cromatograma do MNB final, O8, obtido por cromatografia gasosa.

4.2. Consumo de amónia

No estudo em que se avaliou-se a possibilidade de diminuir a consumo de agente alcalino manipulou-se o caudal da corrente de solução de amónia, Q_A5, que entra no extrator E1. Contudo, para se poder discutir a influência da redução do caudal desta corrente na concentração dos NFs (DNF e TNF) é necessário garantir que todas as outras correntes do processo se mantêm constantes. Na Figura 4.4 a) apresenta-se o perfil geral das correntes processuais do processo de purificação, que podem conduzir a variações na concentração de nitrofenóis no MNB final (Figura 4.4 b)). Nesta figura são identificadas 4 fases deste trabalho onde se representa o comportamento dos NFs no produto final consoante o regime dos caudais na fábrica. Assim, a fase “Antes” representa o processo tal como se encontrava no início deste trabalho; a fase “Estudo da Amónia” é o período durante o qual se efetuaram os ensaios de redução do consumo do agente alcalino, através da manipulação do caudal da corrente de solução de amónia, Q_A5; na fase “Estudo da Purga” realizou-se o estudo de carácter exploratório onde se pretendeu diminuir a quantidade de efluente que purga os NFs extraídos do mononitrobenzeno durante o processo de lavagem; na fase “Depois” mostram-se as mesmas variáveis após o final dos ensaios. Na mesma figura é assinalado um marco que representa o dia em que a corrente aquosa evaporada no concentrador de nitrofenóis (A17) deixou de entrar no primeiro lavador alcalino, A11, (corrente A19) e passou a ser introduzida no segundo lavador alcalino, A12, pela corrente A18.

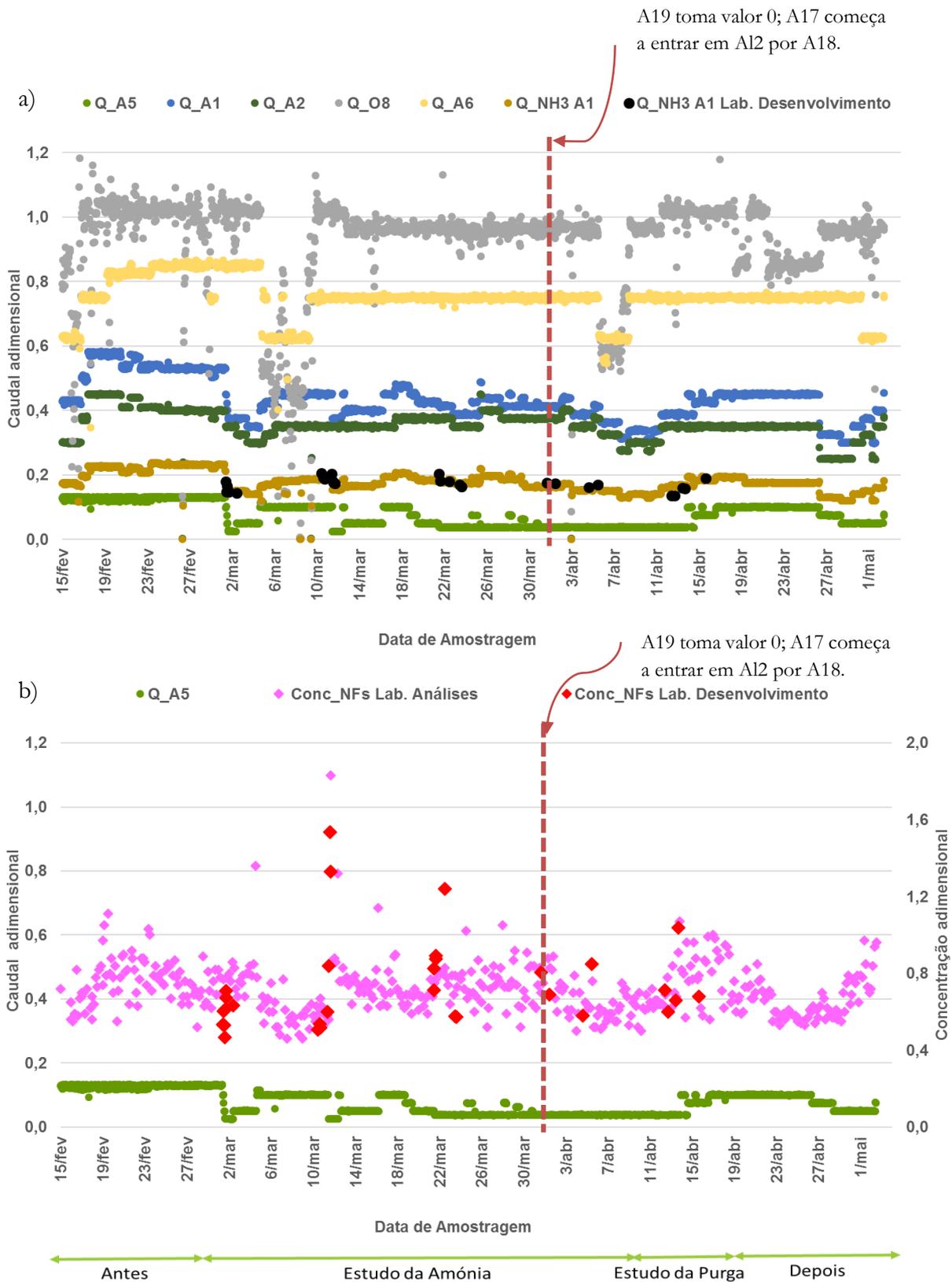


Figura 4.4: Perfil geral a) dos caudais das correntes de processo e b) da quantidade de NFs no produto final.

Na Figura 4.4 a) é de analisar que o caudal de mononitrobenzeno final ao longo do tempo (Q_O8) se manteve constante durante o “Estudo da Amónia”. O mesmo se verifica para o caudal de água que entra no extrator E2 (Q_A6). Também para o “Estudo da Purga” estas duas variáveis se mantiveram constantes.

A Figura 4.4. a) mostra ainda os caudais de solução de amónia ao longo do sistema de purificação, nomeadamente o caudal que alimenta o extrator E1, Q_A5, que é a variável manipulada neste estudo. As perturbações efetuadas nesta variável só podem ser relacionadas com a concentração de nitrofenóis no mononitrobenzeno final se o caudal de solução de amónia aos lavadores alcalinos for constante (Q_A2). Ou seja, é necessário ter em conta a quantidade de solução de amónia utilizada em todo o processo de lavagem (Q_A1). Contudo, a percentagem de amónia no solvente alcalino (A5 e A2) varia entre 15 a 25% em massa. Portanto, também será importante seguir o caudal real de amónia, não apenas o de solução de amónia, utilizado em todo o processo. Assim, representa-se “Q_NH₃ A1” que é o caudal de amoníaco utilizado na preparação da solução de amónia que é consumida no processo de lavagem, tendo em consideração as medições que o laboratório de análises realizada periodicamente à corrente A1. Como se pode constatar “Q_NH₃ A1 Lab. Desenvolvimento” resultante dos ensaios efetuados neste trabalho, coincide com “Q_NH₃ A1”. Por último, representa-se na Figura 4.4 b) a concentração de nitrofenóis do MNB final, sendo que “Conc_NFs Lab. Análises” são os resultados das análises de rotina da fábrica e “Conc_NFs Lab. Desenvolvimento” são os resultados obtidos durante os vários ensaios deste trabalho.

Na Figura 4.4 b) mostra a distribuição dos NFs no MNB final com o caudal de solução de amónia utilizado na fase de retificação, Q_A5, sendo que para simplificar se retiraram todos os outros caudais ilustrados na Figura 4.4 a). Verifica-se que a concentração de NFs obtida nos ensaios (Conc_NFs Lab. Desenvolvimento) acompanha as tendências dos valores das análises de rotina da fábrica (Conc_NFs Lab. Análises). Observa-se uma grande dispersão dos NFs ao longo do tempo, sendo que esta dispersão é caracterizada por uma média de 0,7 e um desvio padrão de 0,1. É possível constatar que o mononitrobenzeno final se encontra dentro de especificação ($\leq 0,9$ de NFs), com exceções pontuais.

A Figura 4.5 ilustra a evolução da concentração de DNF e TNF no mononitrobenzeno final em função do caudal de solução de amónia que entra no extrator E1 durante o período de estudo deste trabalho. O gráfico surge da simplificação da Figura 4.4 a), sendo suprimidos todos os caudais à exceção da solução de amónia que entra na etapa de retificação do produto (Q_A5).

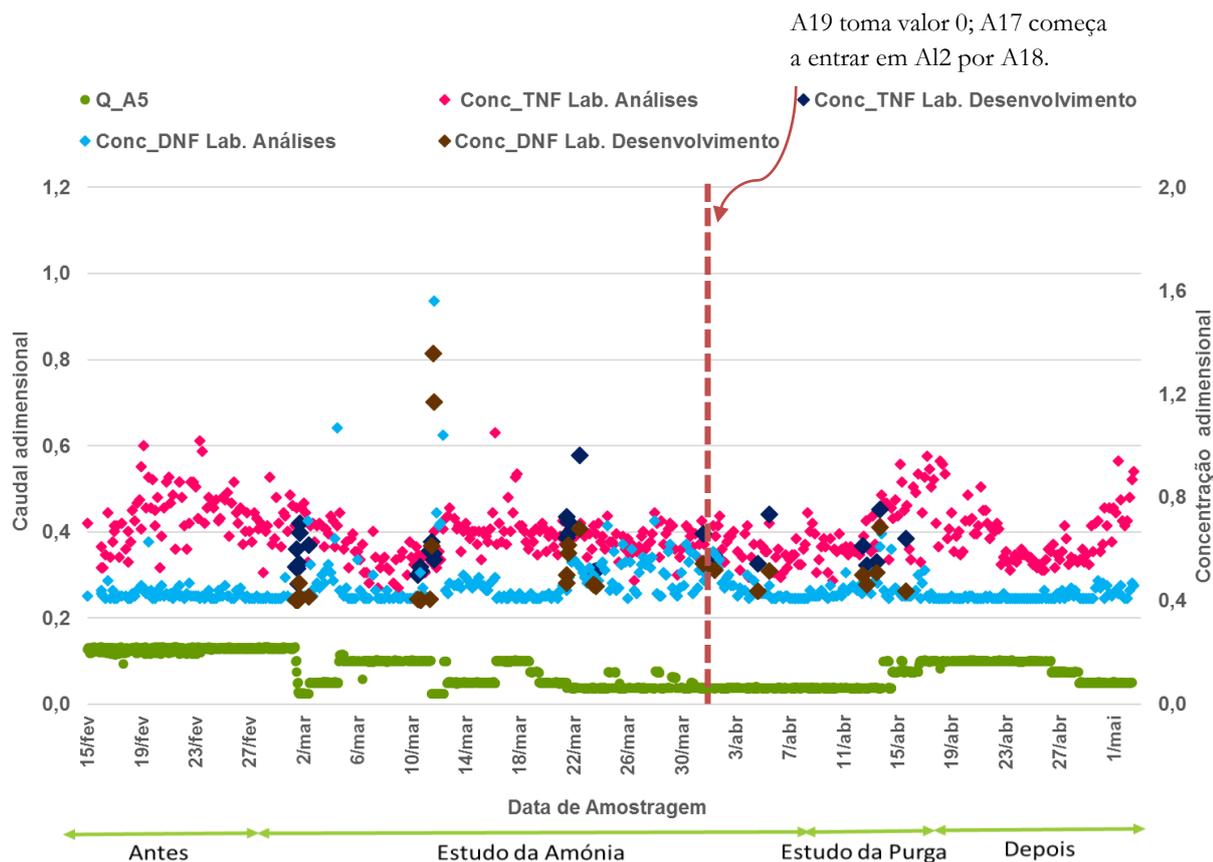


Figura 4.5: Quantidade de DNF e TNF no produto final em função do caudal de solução de amónia, Q_A5.

A Figura 4.5 mostra que a concentração de DNF no mononitrobenzeno final é bastante influenciada pela diminuição do caudal da solução de amónia, Q_A5, aumentando para valores duas a três vezes superiores. Durante o período em estudo, a concentração do DNF não apresentou uma dispersão tão grande como a que era observada para os NFs totais. A concentração média desta impureza ao longo do trabalho foi de 0,5 com desvio padrão de 0,1. Por outro lado, quando se analisa a concentração de TNF representada na mesma figura não se verifica nenhuma tendência entre este composto e o caudal de solução de amónia que alimenta o extrator E1, Q_A5, registando-se apenas muita dispersão tal como acontecia com os NFs totais. Durante as várias fases de estudo deste trabalho, a concentração média do trinitrofenol foi $0,7 \pm 0,1$.

O comportamento dos NFs totais, do DNF e do TNF apresentados nas Figuras 4.4 e 4.5 serão discutidos em pormenor nos gráficos que se seguem e que representam os vários conjuntos de ensaios.

A primeira fase de ensaios consistiu na redução do caudal da solução de amónia alimentada à etapa de refinação do produto, Q_A5, por patamares desde Q_A5 inicial até 20% Q_A5 inicial, tal como foi explicitado na Secção 3.1.2., para perceber se haveria margem de otimização deste consumo. A

Figura 4.6 mostra em pormenor as condições processuais durante o estudo preliminar do efeito do consumo de amónia, recorrendo a gráficos semelhantes aos já apresentados.

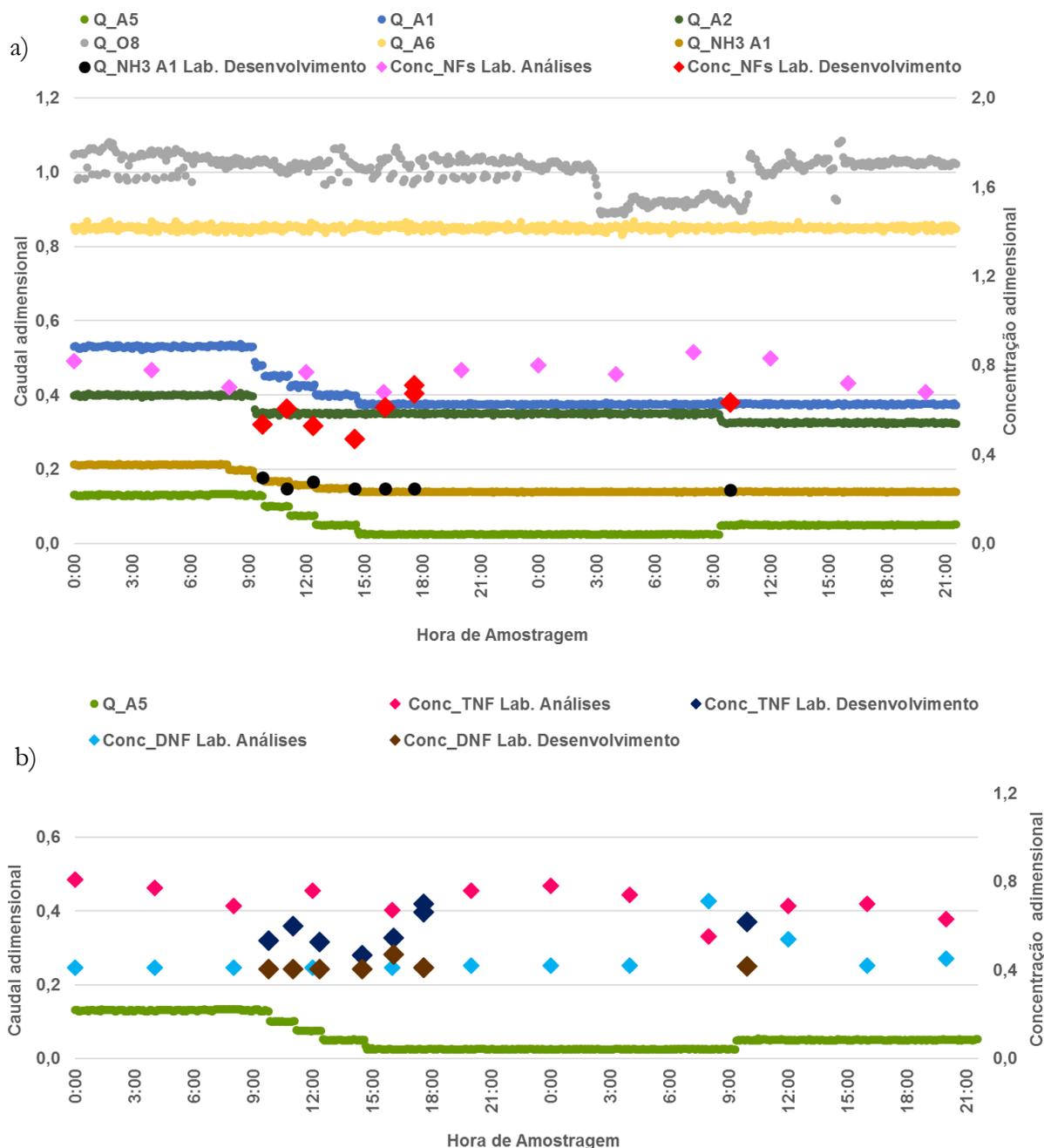


Figura 4.6: Estudo preliminar de avaliação da diminuição do consumo de amónia, onde se mostra o comportamento da concentração de a) nitrofenóis e b) DNF e TNF em função do caudal de solução de amónia, Q_A5.

A observação da Figura 4.6 a) permite constatar que durante todos os ensaios (à exceção do último, entre as 9:00 e as 12:00 do último dia) o caudal de solução de amónia, Q_A2, que alimenta o lavador alcalino 1 foi constante e, portanto, a única perturbação ao sistema foi a diminuição do caudal de solução de amónia na etapa de retificação, Q_A5, que naturalmente provocou alteração em

“Q_A1” e “Q_NH3 A1”. Os caudais Q_A6 e Q_O8 também se mantiveram constantes durante os mesmos ensaios. Analisando o comportamento dos NFs em função do caudal de solução de amónia Q_A5 (Figura 4.6 a)), verifica-se que a partir das 18:00 do primeiro dia a concentração de NFs começou a subir. Entre as 6:00 e as 9:00 do segundo dia, registou-se um ponto que saiu fora de especificação apesar do abaixamento do regime (Q_O8). Como o produto saiu fora de especificação foi necessário aumentar o caudal de amónia alimentado ao extrator E1, Q_A5, apesar de simultaneamente baixarem o caudal de amónia aos lavadores alcalinos, Q_A2. Com esta alteração o produto voltou a cumprir os requisitos.

Na Figura 4.6 b) é possível constatar que a concentração de TNF apresenta alguma oscilação, enquanto que o DNF se mantém praticamente constante, à exceção do ponto em que o MNB final saiu fora de especificação. Através desta análise pode-se afirmar que é a concentração de DNF que é responsável por o produto sair fora de especificação, o que foi posteriormente corrigido com o aumento do caudal de solução de amónia, Q_A5.

Para compreender a influência da variação do caudal de amónia em cada um dos NFs construiu-se a Figura 4.7 que mostra a eficiência de extração do DNF e do TNF nos extratores E1 e E2. A eficiência de extração do componente *i* (DNF ou TNF) é dada pela razão entre: a diferença de concentrações da espécie *i* nas fases orgânicas à entrada e à saída de uma unidade, e a sua concentração à entrada da mesma unidade, tal como se ilustra na expressão da Equação 4.1.

$$\eta_i = \frac{C_{i,entrada} - C_{i,saida}}{C_{i,entrada}} \times 100 \quad \text{Eq. 4.1}$$

Pela análise da Figura 4.7 é possível constatar que as eficiências de remoção de ambos os NFs apresentam uma resposta semelhante à variação da amónia, ou seja, a diminuição do caudal de amónia conduz a uma redução da eficiência de lavagem nos dois extratores, pois a redução deste agente de lavagem leva a uma menor formação de nitrofenolatos de amónio. Nos dois extratores é visível que a eficiência de extração do DNF é superior à eficiência de remoção do TNF, o que se deve à menor solubilidade em água do trinitrofenolato em relação ao dinitrofenolato de amónio. Outro aspeto que explica a maior eficiência de extração do DNF é a sua razão de distribuição entre as fases orgânica e aquosa e que é dada pela equação 4.2.

$$K_i = \frac{C_{i,O}}{C_{i,A}} \quad \text{Eq. 4.2}$$

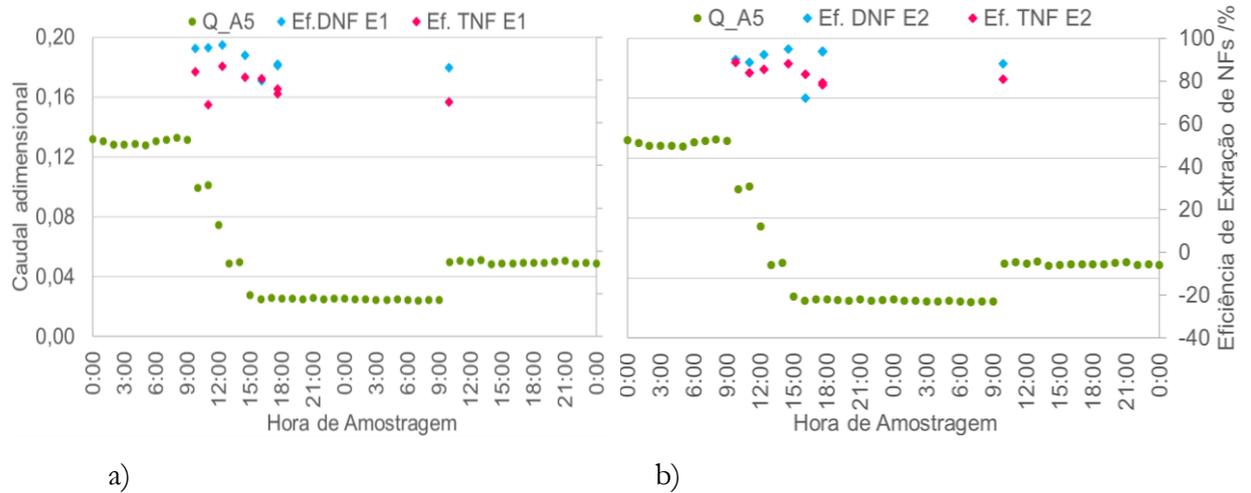


Figura 4.7 Eficiências de extração do DNF e do TNF em função do caudal de amónia (Q_{A5}) durante os ensaios preliminares, nos extractores: a) E1 e b) E2.

Este estudo preliminar permitiu concluir que existia margem para otimização do caudal de solução de amónia, Q_{A5} , e levou à realização de um novo conjunto de ensaios ilustrados na Figura 4.8. Nesta segunda fase do estudo das repercussões da redução do consumo de amónia, o sistema foi monitorizado quando o caudal de solução de amónia, Q_{A5} , estava a 80 e 20% Q_{A5} inicial.

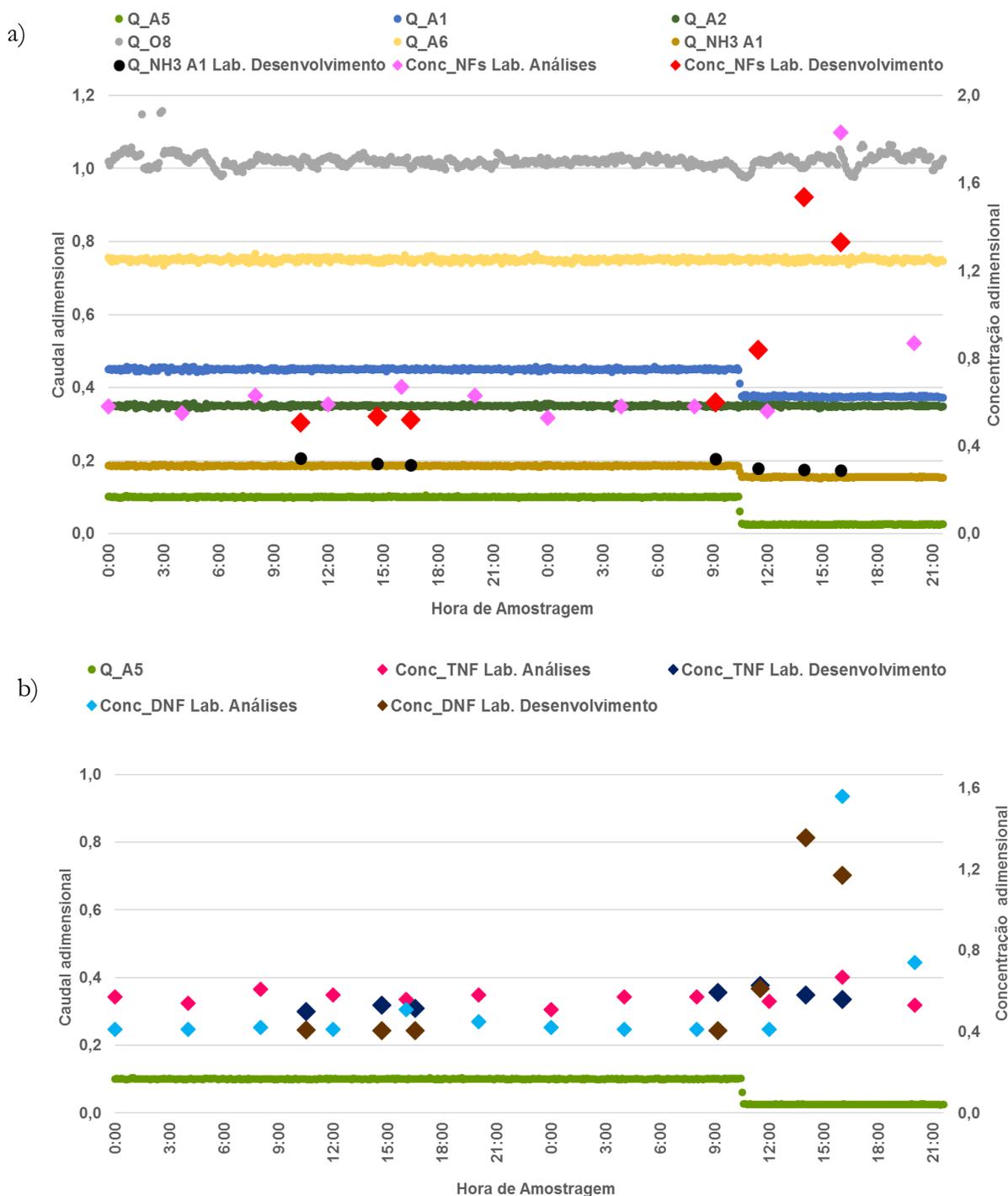


Figura 4.8: Linha de base a 80% Q_A5 inicial e ensaios a 20% de Q_A5 inicial e evolução da concentração de a) nitrofenóis e b) DNF e TNF em função destes caudais.

A Figura 4.8 a) mostra que nesta etapa do estudo todos os caudais estavam sensivelmente constantes à exceção do caudal de solução de amónia ao extrator E1 (Q_A5), variável manipulada, e de Q_A1 e Q_NH3 A5 que dependem de Q_A5. Neste gráfico é visível uma clara subida da concentração dos NFs quando se reduz Q_A5 para 20% de Q_A5 inicial e na Figura 4.8 b) é evidente

que o DNF é a impureza responsável pelo mononitrobenzeno fora de especificação. Por outro lado, o TNF não apresenta variações perante a diminuição do caudal de amónia.

As eficiências de extração dos dois NFs durante estes ensaios são apresentadas na Figura 4.9, verificando-se que o decréscimo da eficiência de remoção do DNF é mais acentuado do que o do TNF. No extrator E2, Figura 4.9 b), observa-se que a eficiência de extração do DNF decai abruptamente, alcançando valores ligeiramente negativos. Estes valores podem significar que os NFs não só não são extraídos do MNB como podem ser transferidos da fase aquosa para a fase orgânica. Para corroborar os resultados obtidos no segundo extrator, E2, mostra-se na Figura F.1 do Anexo F a razão de distribuição dos NFs neste equipamento, verificando-se que as baixas eficiências correspondem a uma razão de distribuição de NFs no sistema MNB-Água cerca de 10 vezes superior.

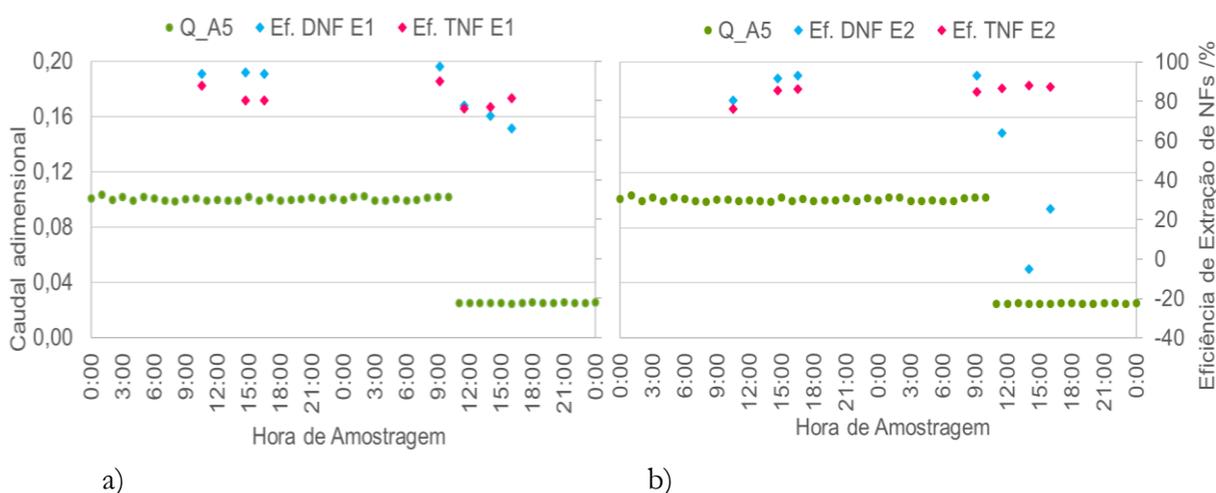


Figura 4.9: Eficiências de extração do DNF e do TNF em função do caudal de solução de amónia (Q_A5) durante a segunda fase do estudo do consumo de amónia, nos extractores: a) E1 e b) E2.

Neste conjunto de ensaios confirmou-se que o DNF é o nitrofenol mais afetado pela diminuição da amónia e o responsável por colocar o mononitrobenzeno final fora de especificação. Além disto, estas observações permitem inferir que não será possível operar o sistema de lavagem do MNB com um caudal tão baixo de solução de amónia, ou seja 20% de Q_A5 inicial. Por isto, realizou-se um terceiro conjunto de ensaios (E19 a E25) para caudais de solução de amónia, Q_A5, a 40 e 30% de Q_A5 inicial. Os resultados desta etapa encontram-se Figura 4.10.

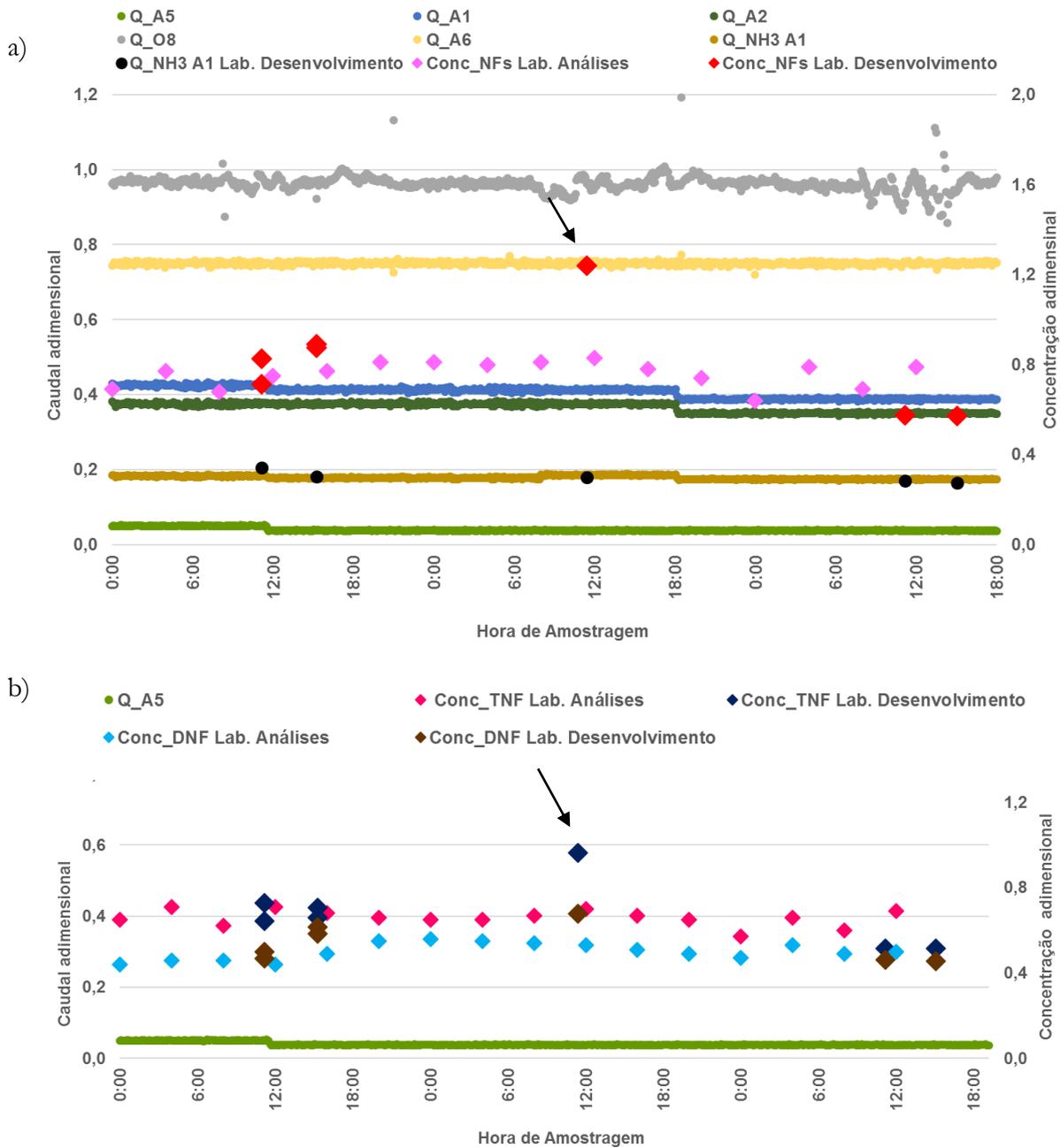


Figura 4.10: Linha de base a 40% Q_A5 inicial e ensaios a 30% de Q_A5 inicial e evolução da concentração de a) nitrofenóis e b) DNF e TNF em função destes caudais.

Neste período o regime da fábrica, caudal de MNB final (Q_O8), e o caudal da água de processo alimentada ao extrator E2 (Q_A6) mantiveram-se praticamente constantes. Pela análise da Figura 4.10 a), verifica-se que os NFs não apresentaram desvios face a uma redução de 10% do caudal de amónia no extrator E1 (Q_A5), nem mesmo quando também se reduziu o caudal de amónia no lavador alcalino, Q_A2. Na Figura 4.10 b) ilustra-se o comportamento do DNF e do TNF durante este período, não sendo observada uma resposta perante a redução de 10% do caudal de solução de amónia (Q_A5). Na Figura 4.10 a) está assinalado um ensaio em que a concentração de NFs medida no laboratório de desenvolvimento é elevada e ultrapassa os limites de especificação. Este

valor é explicado pelo aumento de ambos os nitrofenóis, visível na Figura 4.10 b). No entanto, para este ponto, os resultados do laboratório de análises “Conc_ NFs Lab. Análises” e “Conc_ DNF Lab. Análises” não estão em linha com os resultados do laboratório de desenvolvimento. A explicação mais plausível é a ocorrência de um erro analítico, como por exemplo uma contaminação da amostra.

Na Figura 4.11 apresentam-se as eficiências de extração do DNF e do TNF durante estes ensaios, nos equipamentos E1 e E2. No extrator E1, Figura 4.11 a), a eficiência de extração do DNF revelou-se sempre superior à eficiência de remoção do TNF. Além disto, as eficiências de remoção de ambos os NFs mantiveram-se praticamente constantes perante a redução do caudal de solução de amónia para de 30% de Q_{A5} inicial. Por outro lado, no extrator E2, Figura 4.11 b), observa-se que o DNF foi bastante afetado pela redução do caudal de amónia, atingindo eficiências de remoção negativas, que podem ser explicadas por erros analíticos devidos ao baixo teor de DNF no MNB final.

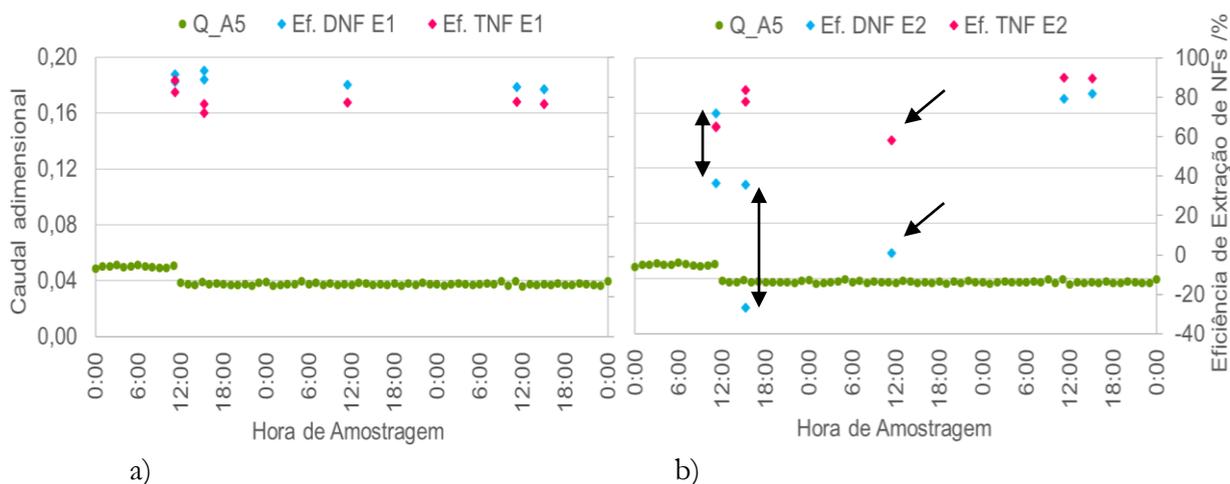


Figura 4.11: Eficiências de extração do DNF e do TNF em função do caudal de solução de amónia (Q_{A5}) durante a terceira fase do estudo do consumo de amónia, nos extratores: a) E1 e b) E2.

Na Figura 4.11 b), é visível que no ensaio E23 (às 12:00 do segundo dia) o DNF e o TNF apresentam uma eficiência muito baixa o que já era esperado, pois na Figura 4.10 este ponto apresentava-se fora da tendência verificada nos resultados do laboratório de análises. Por outro lado, os primeiros ensaios ilustrados na Figura 4.11 b) são réplicas e as eficiências de remoção do DNF entre réplicas são muito dispares, o que não aconteceu com o TNF nem com nenhum dos NFs no E1 (Figura 4.11 a)). Como já foi referido, a causa desta diferença é o erro analítico devido à baixa concentração de DNF na amostra. À semelhança do que foi efetuado na segunda fase deste

estudo, na Figura F.2 do Anexo F apresentam-se as razões de distribuição dos NFs no E2 que vêm corroborar estes resultados.

Os resultados apresentados nas Figuras 4.10 e 4.11 permitem inferir que é possível operar com o caudal de solução de amónia em A5 a 30% do inicial, pois o MNB final manteve-se dentro de especificação.

Na Figura 4.12 apresenta-se a última etapa do estudo do consumo de amónia, que decorreu entre 31 de março e 5 de abril, onde se acompanhou ao caudal da corrente A5 a 30% do inicial para validar os resultados anteriores, ou seja, se é possível realizar a lavagem do MNB com este caudal.

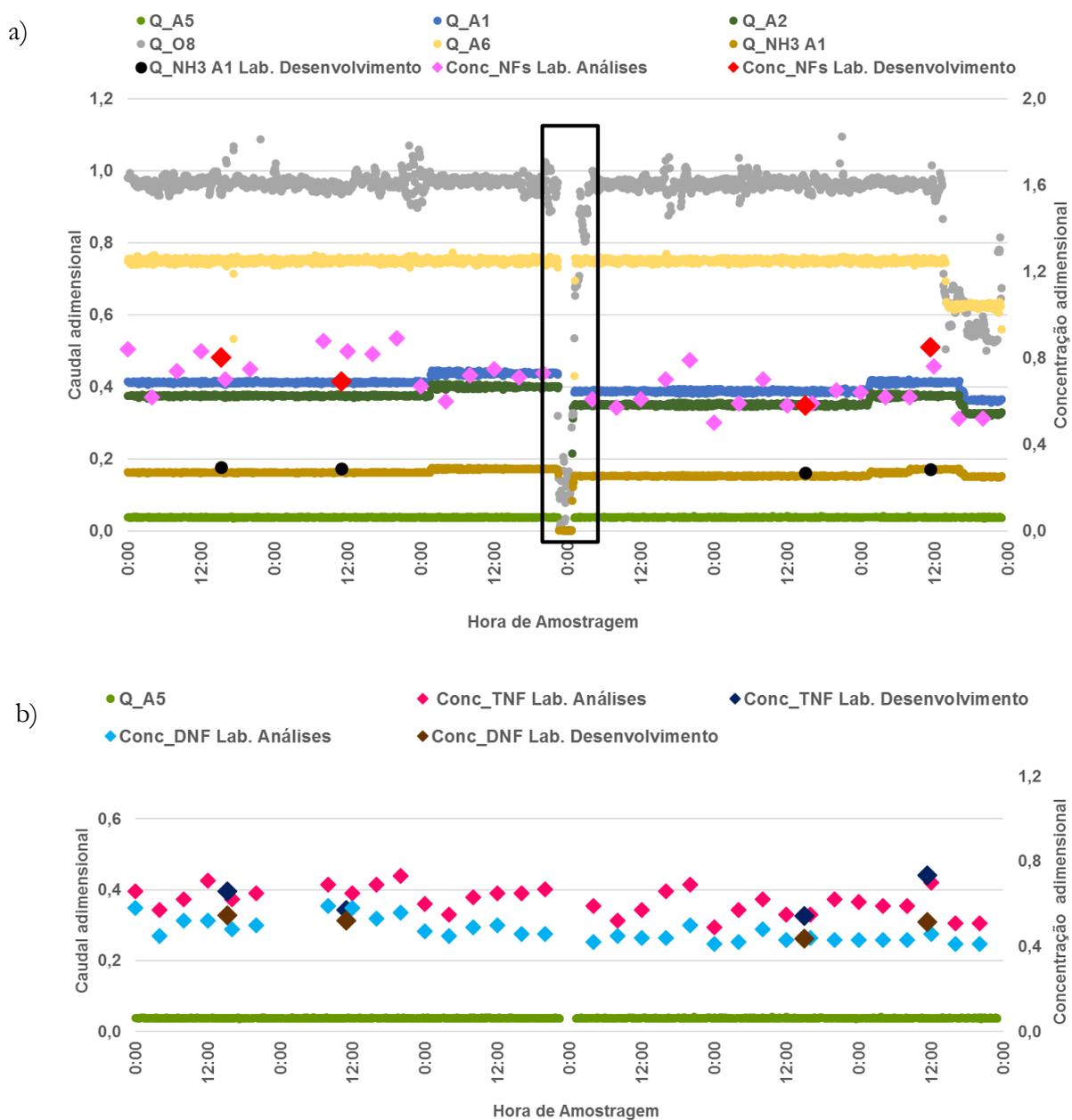


Figura 4.12: Acompanhamento do sistema de lavagem com A5 a 30% de Q_A5 inicial.

Durante estes ensaios ocorreu uma paragem da fábrica assinalada na Figura 4.12 a), mas os caudais mantiveram-se constantes, à exceção do caudal de solução de amónia alimentada aos lavadores alcalinos, Q_{A2} . Este caudal regista dois níveis: um durante os primeiros dois dias e outro até à paragem, sendo que depois da paragem o caudal de solução de amónia Q_{A2} retoma o valor do dia 31 de março e volta a subir no dia 5 de abril. Relativamente aos NFs, estes apresentam uma dispersão elevada onde não é detetada nenhuma tendência. Na Figura 4.12 a) observa-se que o aumento do caudal de amónia ao lavador alcalino A1 (Q_{A2}) ocorreu quando os nitrofenóis atingiram valores mais altos. Também na Figura 4.12 b) se verifica a dispersão das concentrações do DNF e do TNF.

Na Figura 4.13 apresentam-se as eficiências de remoção de nitrofenóis correspondentes a estes ensaios, verificando-se eficiências semelhantes para o DNF e TNF no extrator E1 (Figura 4.13 a)). Já no extrator E2, Figura 4.13 b), o DNF apresenta eficiências de extração inferiores às do TNF. As razões de distribuição do DNF e TNF podem ser consultadas na Figura F.3 do Anexo F.

O estudo indica que é possível operar com um caudal de $A5$ igual a 30% do inicial, apesar de ter sido necessário aumentar o caudal de solução de amónia aos lavadores alcalinos quando a concentração dos nitrofenóis subiu.

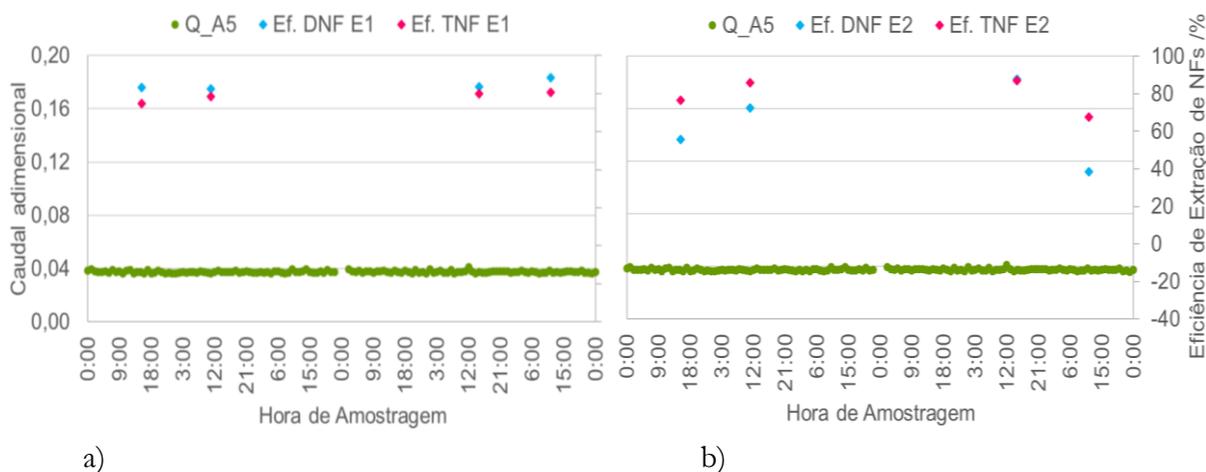


Figura 4.13: Eficiências de extração do DNF e do TNF em função do caudal de solução de amónia (Q_{A5}) durante a última fase do estudo do consumo de amónia, nos extractores: a) E1 e b) E2.

Todos os ensaios realizados no âmbito do estudo da redução do caudal de amónia indicam que a instalação pode operar com consumos de amónia inferiores aos praticados antes do início deste trabalho. Na Figura 4.14 ilustram-se os valores médios dos caudais de amónia antes e depois do estudo, nomeadamente o caudal de solução de amónia utilizada na etapa de retificação (Q_{A5}), o caudal de solução de amónia consumido em todo o processo de extração de nitrofenóis (Q_{A1}) e,

uma vez que a concentração de amónia nesta solução é variável, o caudal de amoníaco utilizado para preparar a solução de amónia alimentada a todo o processo de purificação ($Q_{NH_3 A1}$).

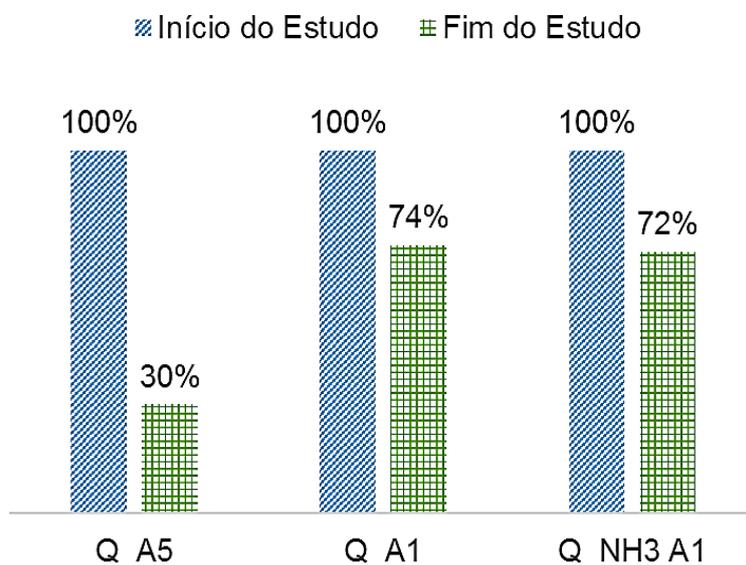


Figura 4.14: Caudais de amónia relativos aos que eram praticados no início do estudo.

Observa-se que a variável manipulada, caudal de A5, sofreu uma redução de 70% relativamente ao caudal inicialmente alimentado ao extrator E1 e que a solução total de amónia, Q_{A1} , diminuiu 26%. Do ponto de vista económico o mais importante não é a diminuição do caudal de solução de amónia, mas sim do caudal de amoníaco necessário à sua preparação ($Q_{NH_3 A1}$), sendo que este decréscimo foi de 28%, o que se traduz na redução do consumo de NH_3 na ordem das dezenas de toneladas por ano, ou seja, cerca de uma dezena de milhar de euros por ano.

4.3. Influência do pH na etapa de retificação

Como foi referido no Capítulo 3 a água de processo, A6, utilizada no extrator E2 que opera em fase contínua, foi caracterizada em quatro aspetos, ilustrados na Tabela 4.2:

Tabela 4.2: Caracterização da água de processo, A6.

	Quantificação
pH	8,80
Carbonato de amónio	---
Amónia	10 ppm
NFs	0,883 ppm

Após a caracterização desta corrente reduziu-se o pH de um volume de água de processo, A6, recolhido para ensaios no laboratório através da adição de ácido fórmico, segundo o procedimento descrito na Secção 3.1.3., com o objetivo de avaliar a influência do pH na extração dos NFs no último estágio de refinação do mononitrobenzeno. Os ensaios, cujos resultados se apresentam na Figura 4.15 mostram as eficiências de extração do DNF e do TNF em função do pH. Na gama de pH estudada as eficiências de remoção do TNF, na Figura 4.15 b), são ligeiramente superiores às do DNF, Figura 4.15 a), em cerca de 5%.

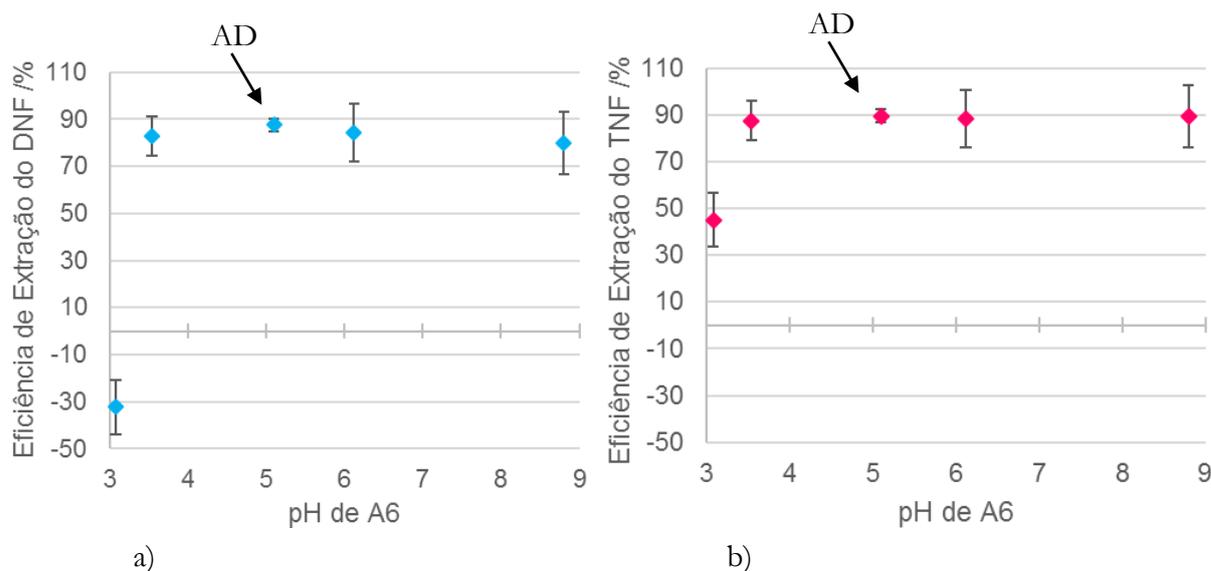


Figura 4.15: Eficiências de extração obtidas no E2 simulado em laboratório para a) DNF e b) TNF.

A Figura 4.15 mostra que para valores de pH superiores a 3,5 a eficiência de remoção do DNF e do TNF são constantes, ou seja, não depende do pH, sendo que em média a eficiência de extração do DNF é 84% e do TNF 89%.

Para o primeiro ponto na Figura 4.16, obtida com água de processo, A6, a pH igual a 3,08, a eficiência de remoção de ambos os nitrofenóis diminui drasticamente. Isto indica que a partir de um valor limite de pH, a solubilidade dos NFs em mononitrobenzeno é superior à solubilidade destes compostos na água. Assim, não ocorre extração dos NFs do MNB e ainda se verifica um fenómeno de migração destes compostos da fase aquosa para a fase orgânica.

Em 2015, Cardoso verificou um comportamento semelhante ao apresentado na Figura 4.15 a), onde o pH muito baixo do meio não permite a ionização do DNF para dar origem ao dinitrofenolato de amónio, mantendo-se este composto na fase orgânica. O fenómeno que ocorre com o TNF é semelhante, mas em menor intensidade. O TNF ($pK_a \approx 0,42$ a 24°C) é um ácido mais forte do que o DNF ($pK_a \approx 4,09$ a 25°C), ionizando para dar origem o trinitrofenolato mesmo a pH muito baixos (PubChem, 2016 a; PubChem, 2016 b). Assim, é devido à maior força ácida do

TNF que a eficiência de extração deste composto não decresce na mesma proporção que para o DNF.

Da observação da Figura 4.15 é então possível inferir que a redução do pH da água de processo não melhora a extração dos NFs, sendo importante manter o pH desta água na gama 3,5 a 8,5 para não prejudicar o processo de purificação do MNB. Além disto, é de realçar que a utilização de água desmineralizada (AD) nesta etapa de lavagem não conduziu a melhores resultados, o que se relevou positivo porque a água desmineralizada tem um custo superior à água de processo atualmente utilizada na fábrica.

4.4. Redução do caudal de efluente que contém nitrofenóis

Na Figura 4.16 ilustram-se as condições processuais da instalação durante o estudo da viabilidade de redução do efluente quantificada através do caudal da corrente A9. Os registos na Figura 4.16 permitem verificar que o regime da fábrica, caudal de MNB final (Q_O8), o caudal de água de processo (Q_A6) e o caudal de solução de amónia (Q_A2) se mantiveram constantes. Relativamente à corrente que representa a variação da quantidade de efluente (Q_A9), esta apresenta muita dispersão devido ao sistema de controlo associado. Contudo, é visível que antes do início deste estudo, de 5 a 12 de abril, o caudal de A9 era em média bastante superior ao caudal praticado durante o “Estudo da Purga”, período de 12 a 15 de abril.

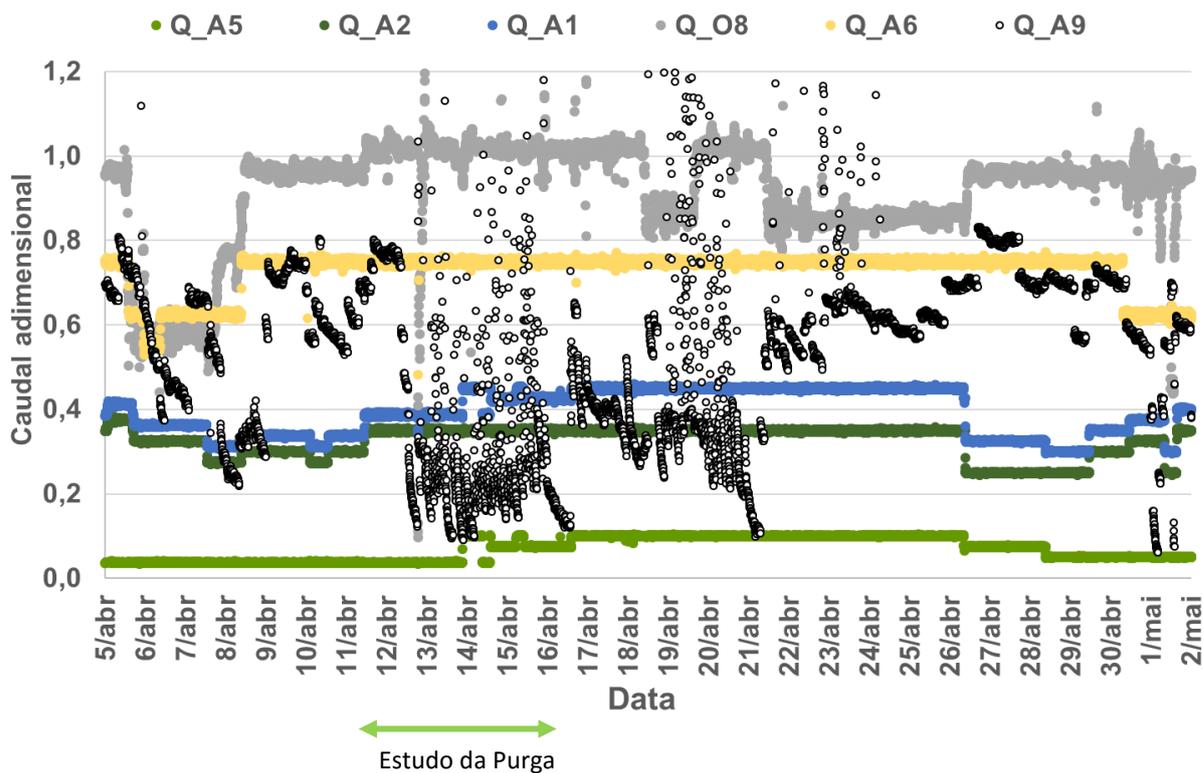


Figura 4.16: Representação dos caudais de interesse para o estudo da redução do caudal de efluente.

Nas Figuras 4.17, 4.18 e 4.19 apresentam-se os caudais que variaram durante o estudo, ou seja, o caudal de solução de amónia ao extrator E1(Q_A5) e o caudal que traduz a redução do efluente (Q_A9). Estes caudais são representados em conjunto com o teor de NFs, DNF e TNF, no período de 11 a 18 de abril.

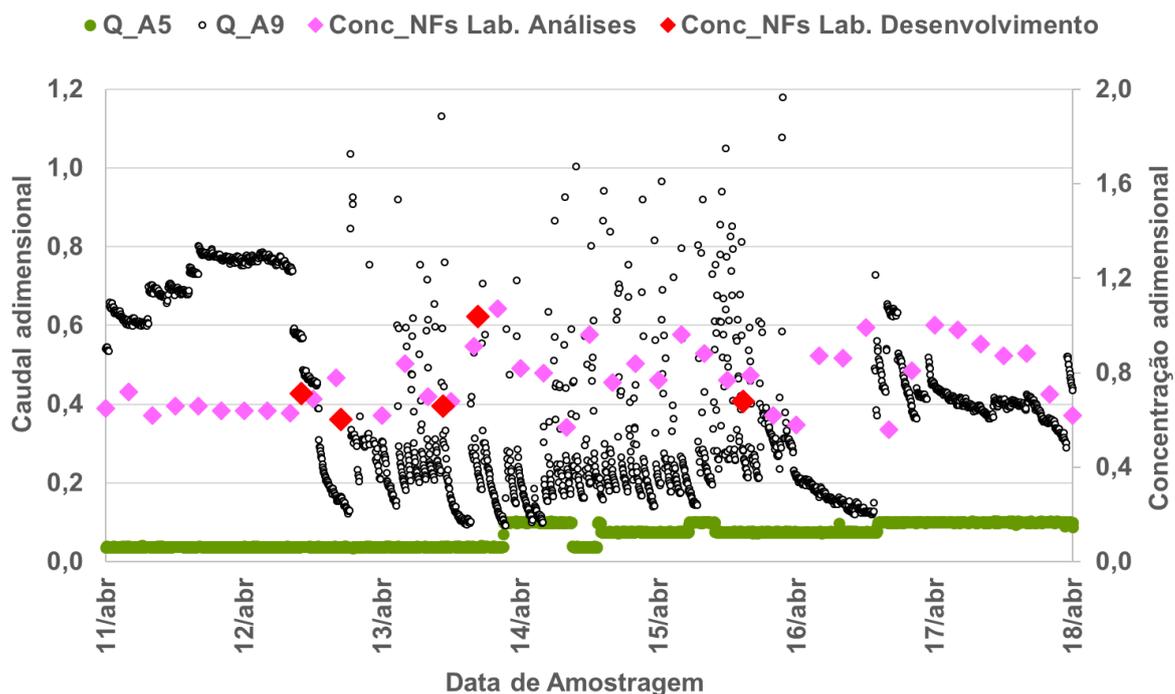


Figura 4.17: Redução do caudal de efluente que purga de NFs, Q_A9, e seu impacto na concentração destas impurezas.

A análise da Figura 4.17 permite afirmar que até ao ensaio E33 (primeiro ensaio do dia 12 de abril) o caudal médio de A9 é 0,7 e que durante o período de 12 a 15 de abril o caudal de A9 reduziu para 0,3. O caudal de solução de amónia, Q_{A5} , antes deste estudo era 30% de Q_{A5} inicial e assim se manteve até ao dia 14 de abril. A redução do caudal de efluente representado pela corrente A9, leva a um aumento da concentração de nitrofenóis no MNB final e também ao aumento da dispersão dos resultados das análises. Na Figura 4.17 é possível observar valores acima do limite de especificação da concentração dos NFs, que levaram ao aumento do caudal de solução de amónia, Q_{A5} , no dia 14 de abril, para que fosse possível operar com o caudal de efluente reduzido ao máximo. Com esta atuação, os NFs voltaram a baixar e, de seguida repôs-se o caudal de solução de amónia para 30% de Q_{A5} inicial, ainda durante o dia 14 de abril. Imediatamente os nitrofenóis começaram a subir, sendo necessário efetuar a mesma operação: aumentar o caudal de solução de amónia, Q_{A5} . Assim, verificou-se que não é possível reduzir ao máximo o caudal de efluente, Q_{A9} , sem operar com o caudal de amónia, Q_{A5} , acima do valor definido na Secção 4.2. Assim, no fim destes ensaios de carácter exploratório, dia 15 de abril, o caudal de amónia estava a 60% do Q_{A5} inicial.

Um gráfico semelhante ao da Figura 4.17 é apresentado na Figura 4.18, mas ilustrando o comportamento do DNF durante o mesmo período. A análise desta figura permite inferir que o DNF foi afetado pela redução do caudal de efluente, pois a concentração deste composto no MNB final aumenta com a diminuição de Q_{A9} . A dispersão da concentração desta impureza é muito menor quando se compara com os nitrofenóis totais (Figura 4.17) e verifica-se que a concentração do DNF aumenta consideravelmente nas amostras que correspondem ao mononitrobenzeno fora de especificação. É possível constatar que ao aumentar o caudal da solução de amónia ao extrator E1, Q_{A5} , o teor de DNF diminui para valores semelhantes aos registados no MNB final antes do início do “Estudo da Purga”.

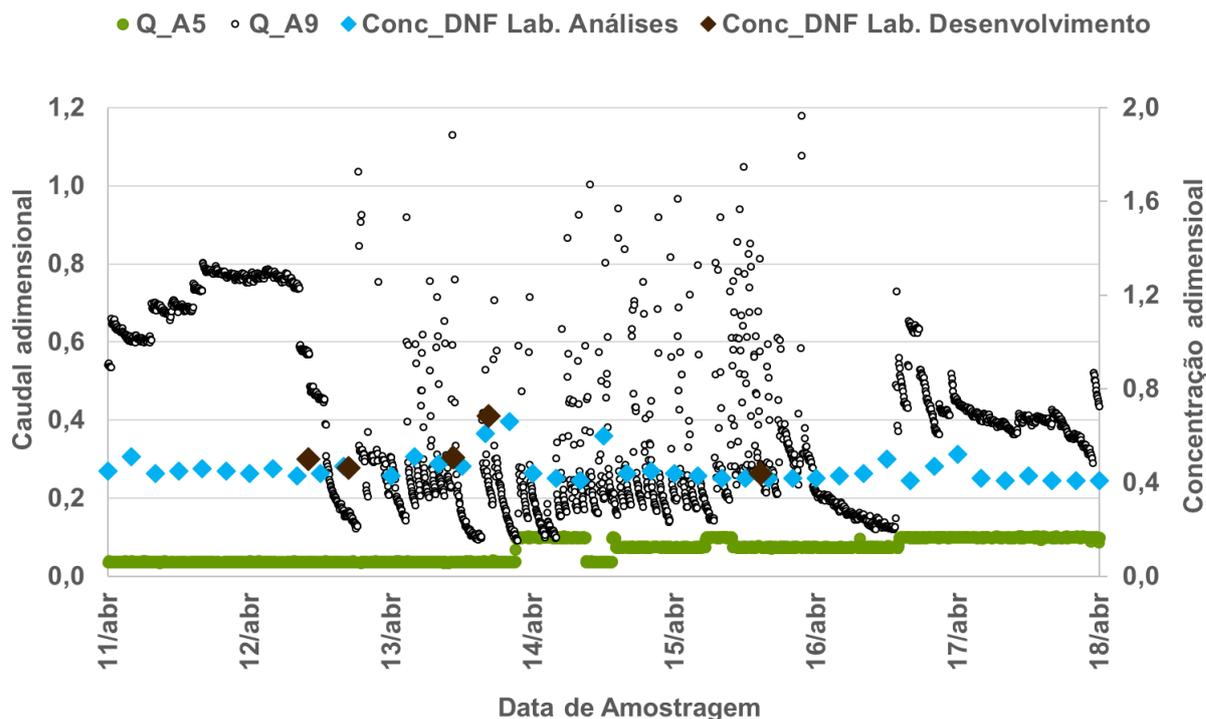


Figura 4.18: Impacto da redução do caudal da corrente A9 na quantidade de DNF no produto final.

Relativamente ao TNF, Figura 4.19, verifica-se um aumento do teor desta espécie aquando da diminuição do caudal de efluente, Q_A9, e também uma dispersão muito elevada. Quando se aumentou o caudal de solução de amónia, a concentração do TNF no MNB final não retomou os valores característicos antes do estudo, ou seja, o aumento do caudal de amónia não tem no TNF o mesmo impacto que no DNF.

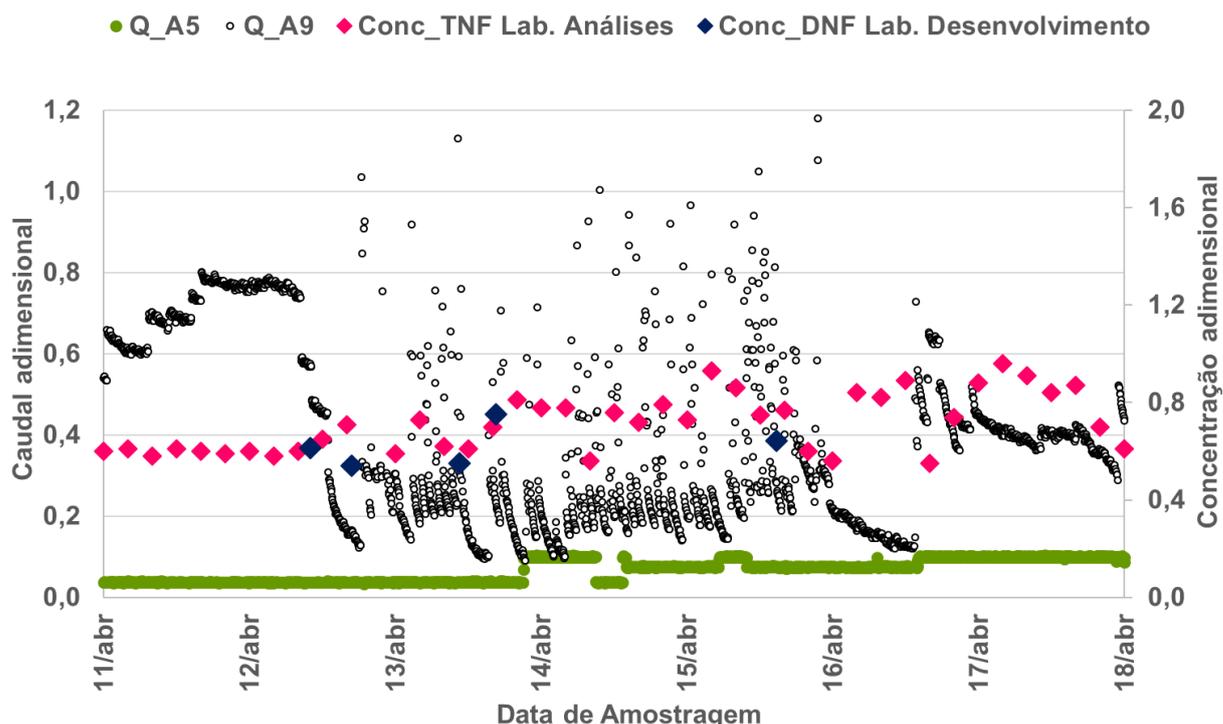


Figura 4.19: Impacto da redução do caudal da corrente A9 na quantidade de TNF no produto final.

Como já foi referido, no estudo da redução do caudal de efluente só foi realizado um teste, cuja redução da corrente A9 foi muito drástica (0,7 para 0,3). Este conjunto de ensaios permitiu constatar que há margem para reduzir esta variável, sendo evidente que essa redução tem repercussões na extração de ambos os nitrofenóis, levando à sua acumulação no sistema. Contudo, sabe-se que a diminuição do efluente, corrente A9, pode ser conjugada com o caudal da solução de amónia, corrente A5, utilizada na fase de refinação do mononitrobenzeno. Estes ensaios permitiram ainda constatar que o aumento do caudal da solução de amónia diminui o teor de DNF colocando o produto dentro de especificação, mas o mesmo efeito não foi tão notório no TNF.

Na Tabela 4.3 apresenta-se o resultado da caracterização de algumas correntes importantes para a avaliação do efeito da diminuição do caudal de efluente, Q_A9, que purga os NFs. Pode-se inferir que existe uma zona no processo de purificação que apresenta eficiências negativas, nomeadamente entre o decantador DE2, corrente O6. Este resultado ocorre em todos os ensaios e para ambos os nitrofenóis. Não se consegue perceber o motivo pelo qual este fenómeno acontece, sendo necessário averiguar qual a composição da corrente A8 e de outras correntes secundárias que por questões de simplificação não estão desenhadas no diagrama da Figura 3.5.

É possível constatar pela observação da Tabela 4.3 que o lavador alcalino A12, corrente O4, apresenta eficiências de extração muito baixas, principalmente para o TNF. Uma explicação possível é que a fase aquosa à saída de DE2, corrente A9, apresenta uma concentração de nitrofenóis superior à corrente aquosa A12 que sai do lavador alcalino A12. Como a corrente A9 segue do decantador para o lavador alcalino A12 esta irá contaminar o MNB, ou seja, está-se a introduzir no equipamento elevadas quantidades destas espécies através da fase aquosa que serão transferidas para o mononitrobenzeno no lavador. Assim, recomenda-se que a corrente A9 passe a ser encaminhada para o primeiro lavador alcalino, A11, em alternativa ao lavador alcalino A12. A concentração de nitrofenóis da fase aquosa que sai deste equipamento, A11, é superior à registada na corrente A9, o que significa que esta corrente ainda tem a capacidade de extrair NFs nesta unidade. Outra opção é alimentar A9 ao concentrador de nitrofenóis (CN).

Tabela 4.3: Caracterização de algumas correntes importantes no estudo da redução do caudal de efluente que purga os nitrofenóis.

Ensaio	Fases orgânicas			Fases aquosas			T
	Corrente	MNB		A14	A12	A9	
		EF _{DNF} /%	EF _{TNF} /%	C _{NFs}	C _{NFs}	C _{NFs}	
33 (12 abril)	O2	-	-	321	81	114	1,07
	O4	87	44				
	O6	-329	-122				
	O7	86	79				
	O8	54	76				
34 (12 abril)	O2	-	-	360	102	183	1,05
	O4	83	36				
	O6	-399	-188				
	O7	85	79				
	O8	81	89				
35 (13 abril)	O2	-	-	353	107	194	1,03
	O4	78	19				
	O6	-381	-236				
	O7	85	82				
	O8	70	88				
36 (13 abril)	O2	-	-	366	140	227	1,07
	O4	72	28				
	O6	-417	-246				
	O7	89	84				
	O8	5	68				
37 (15 abril)	O2	-	-	364	97	259	1,03
	O4	91	65				
	O6	-846	-523				
	O7	90	76				
	O8	84	86				

Outra informação relevante na Tabela 4.3 é que a redução do caudal da corrente aquosa A4 não provocou um decréscimo da temperatura em A9. Como foi referido na Secção 3.1.4. a água de processo da corrente A4 tem a função de aquecer a fase aquosa no decantador DE2 para evitar a precipitação de NFs ao longo do sistema de purificação. Contudo, a variação da temperatura no decantador não ultrapassou os 4% durante o período do estudo, o que indica que o aumento da quantidade de NFs no produto final não foi influenciado pela temperatura, mas sim pela acumulação destes compostos no sistema de lavagem. Este fenómeno de acumulação é evidente nas Figuras 4.17 a 4.19 pela observação da concentração de nitrofenóis na corrente A9, que foi aumentando ao longo dos ensaios.

O conjunto de ensaios descrito nesta secção permitiu a diminuição do caudal de efluente, ilustrado através da corrente A9, para cerca de 48% do seu caudal no início do “Estudo da Purga”, o que significa aproximadamente um decréscimo de alguns milhares de toneladas de efluente por ano. No entanto, esta diminuição só foi possível com o aumento do caudal de solução de amónia ao

extrator E1 (Q_A5), tal como se mostra na Figura 4.20. Durante o teste, o caudal de solução de amónia, Q_A5, passou para o dobro relativamente ao ótimo encontrado no estudo do consumo da amónia, ou seja, de 30 para 60% de Q_A5_{inicial}, o que significa que a poupança em amoníaco diminuiu de 28% (ótimo encontrado na Secção 4.2.) para 20%.

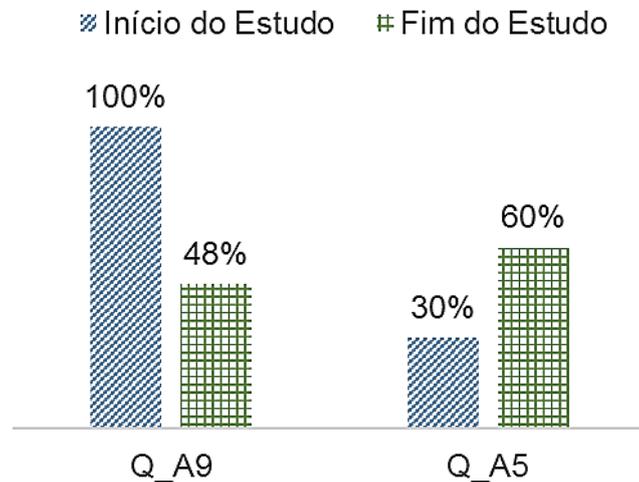


Figura 4.20: Redução do caudal de efluente e aumento do caudal solução de amónia.

É de realçar que o conjunto de ensaios apresentado nesta secção foi de carácter exploratório, onde o caudal da corrente aquosa A4 foi manipulado de forma brusca. Os resultados obtidos permitem afirmar que será possível encontrar uma combinação ótima dos caudais de solução de amónia (Q_A5) e de água de processo (Q_A4) que permita minimizar os custos do tratamento do efluente e do amoníaco utilizado na solução de amónia.

5. Conclusões e Trabalho Futuro

5.1. Conclusões

Os nitrofenóis, nomeadamente o 2, 4 - dinitrofenol e o 2, 4, 6 – trinitrofenol que se encontram em maior quantidade, devem ser removidos do mononitrobenzeno para que este possa ser consumido nas diversas aplicações. Neste sentido surgiu a presente dissertação que pretende contribuir para a otimização das condições processuais da lavagem do mononitrobenzeno.

O trabalho realizado requer a compreensão do modo de operação das unidades onde a extração dos NFs ocorre. Na indústria distinguem-se dois modos operatórios dos equipamentos de purificação do MNB: fase dispersa e fase contínua, e este trabalho centra-se sobretudo na lavagem em fase contínua, ou seja, quando a fase aquosa está dispersa no mononitrobenzeno. O processo de purificação do mononitrobenzeno consiste em extrações líquido-líquido reativas em meio básico, sendo necessário entender as interações entre os nitrofenóis e o agente alcalino, bem como a distribuição destas espécies no sistema em causa.

Os ensaios foram realizados a nível industrial e, por isso, foi necessário estabelecer metodologias para amostrar e caracterizar as várias correntes processuais. Os procedimentos de amostragem definidos foram muito importantes para garantir a representatividade da composição das correntes nas amostras. Para a caracterização química foram adotadas as técnicas analíticas já validadas na prática da empresa e em trabalhos anteriores, com adaptações em algumas diluições.

As condições operatórias que se pretendeu otimizar foram:

- Qualidade da solução de amónia face ao seu impacto na lavagem alcalina do MNB;
- Redução do agente alcalino na etapa de retificação do mononitrobenzeno, que opera em fase contínua, e na lavagem básica em geral;
- Influência da diminuição do pH no último estágio de refinação do MNB;
- Efeito da redução do caudal de efluente que purga os NFs do sistema de purificação do mononitrobenzeno.

A avaliação do impacto da solução de amónia utilizada na lavagem alcalina revelou que os compostos orgânicos, nomeadamente a anilina e o ciclohexanol, provenientes da fábrica da anilina e que contaminam a solução de amónia, A2, não colocam em causa a qualidade e pureza do mononitrobenzeno final, quando as suas concentrações são inferiores a 400 ppm. De salientar que nesta gama de concentrações estas espécies não prejudicam o processo de extração dos nitrofenóis do mononitrobenzeno. Na análise das correntes que saem do lavador alcalino A11, não foi detetada anilina (<1 ppm) o que indica que esta estará diluída, encontrando-se a baixo dos limites de deteção dos equipamentos e técnicas utilizados na caracterização. Uma vez que o CHOL se encontra em menor concentração que a anilina pode-se inferir que este também não será detetado no MNB final.

O estudo da otimização do consumo de amónia permitiu concluir que é possível efetuar a lavagem alcalina com 30% do caudal da corrente A5 inicialmente alimentado ao extrator E1, o que significa uma redução de 26% em massa de todo o caudal de solução de amónia (Q_A1) alimentado ao sistema de purificação do MNB. Como a composição da solução de amónia apresenta oscilações, esta diminuição traduz-se no decréscimo do consumo de amoníaco em 28%, ou seja, menos algumas dezenas de amoníaco por ano. A nível de custos esta poupança traduz-se em cerca de uma dezena de milhar de euros por ano. Estes ensaios permitiram confirmar que o DNF é o contaminante que é principal afetado pela diminuição da amónia, visto que é um ácido mais fraco que o TNF.

A avaliação das repercussões da redução do pH da água de processo que alimenta o último estágio de retificação veio mostrar que a eficiência de remoção de ambos os NFs praticamente não são afetadas com a diminuição do pH, na gama estudada (3,5 a 8,5). Contudo, a partir de um determinado valor de pH (menor que 3,5) a extração dos nitrofenóis do mononitrobenzeno não ocorre (Cardoso, 2015) uma vez que as condições de equilíbrio não conduzem à sua ionização e, por consequência, não se formam os nitrofenolatos de amónio que são mais solúveis na fase aquosa. Verificou-se ainda que a utilização de uma água de maior pureza (água desmineralizada) a pH ácido, não afeta a eficiência de lavagem relativamente ao uso de água de processo. Esta confirmação mostrou-se interessante por o custo da água desmineralizada ser muito superior ao da água de processo.

O estudo preliminar de viabilidade de redução o caudal de efluente decorrente da lavagem alcalina, mostrou que há margem para otimização e que se pode conjugar os caudais de água de processo, corrente A4, e de solução de amónia, corrente A5, de forma a balancear os custos do tratamento do efluente e do amoníaco, encontrando-se um mínimo nos custos globais do processo de purificação do mononitrobenzeno.

5.2. Trabalho futuro

No decorrer deste trabalho surgiram vários assuntos para os quais não houve tempo de investigar e encontrar respostas. Para além da duração limitada do estágio, neste período decorreu a manutenção bianual das fábricas da CUF-QI e de outras do complexo de Estarreja que impossibilitaram a realizam de mais ensaios.

No estudo da qualidade da solução de amónia, verificou-se que a anilina que entrava no lavador alcalino A11 pela corrente A2 não era detetada as correntes à saída da unidade devido a efeitos de diluição. Contudo, não se conhece a distribuição deste composto no sistema MNB-Água apesar de existirem na literatura documentos que apontam para a transferência da anilina preferencialmente para a fase orgânica. Assim, seria de todo o interesse realizar um estudo que averiguasse a distribuição da anilina neste sistema, nesta gama de concentrações, a esta temperatura e para esta razão entre caudais utilizada no processo. É de realçar que seria importante os métodos e/ou equipamentos de análise terem um limite de deteção inferior aos utilizados neste trabalho, para confirmar os resultados.

No contexto alargado do processo de purificação, a análise da composição da corrente A9 e o conteúdo de NFs aí presente recomenda que esta corrente dê entrada no primeiro lavador alcalino, A11, e não no segundo lavador A12, pois pode comprometer a qualidade do mononitrobenzeno neste último lavador.

Seria importante continuar o estudo da redução do caudal de efluente através da manipulação do caudal da corrente A4. Sugere-se a realização de um novo conjunto de ensaios com redução gradual do caudal de água de processo, corrente A4, (em 4 ou 5 níveis) e mantendo o caudal de solução de amónia, corrente A5, a 30% do caudal inicial (ótimo a que se chegou na Secção 4.2.). Desta forma avalia-se quanto será possível reduzir Q_{A4} sem prejuízo da qualidade do mononitrobenzeno final. Posteriormente, pode ser avaliada a possibilidade de reduzir ainda mais Q_{A4} compensando com o aumento do caudal da corrente de solução de amónia, Q_{A5} . A manipulação destas duas variáveis depende da relação económica entre o custo do tratamento do efluente resultante da lavagem alcalina e do preço de compra do amoníaco utilizado na corrente A5.

No que diz respeito ao decantador DE2 seria importante averiguar qual o motivo da ocorrência de eficiências negativas através da análise de todas as correntes que dão entrada nesta unidade.

Outro parâmetro que será interessante avaliar é a redução do caudal de água de processo alimentada ao extrator E2 pela corrente A6.

Todas as sugestões de trabalho futuro pressupõem sempre uma extração mais eficiente e mais eficaz dos nitrofenóis com o mínimo de esforço requerido, garantindo sempre a qualidade do produto final.

6. Bibliografia

- Alves, A. M. & Azevedo, E. G. (2013). Engenharia de Processos de Separação. IST PRESS. 2ª edição. Lisboa, Portugal.
- Azevedo, J. C. (2015). Distribuição dos Nitrofenóis no Sistema MNB-água. Dissertação de Mestrado. Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra, Coimbra.
- Berretta, S. (2012). Washing system for nitroaromatic compounds. Patente EP 2012/ 2 465 823 A2.
- Brogden, M. E., Milnes, G., Pinkerton, H. (1965). Purification process for crude dinitrotoluenes. Patente US 1965 / 3 221 064 A.
- Burns, J. R., Ramshaw, C. (2002). A Microreactor for the Nitration of Benzene and Toluene. Chemical Engineering Communications. Vol. 189.
- Cardoso, M. I. A. (2013). Estudo Laboratorial da Lavagem Alcalina do Mononitrobenzeno. Dissertação de Mestrado. Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra, Coimbra.
- Castner, J. B. (1941). Nitration of organic compounds. Patente US 1941/ 2 256 999.
- Collins, C. H., Braga, G. L., Bonato, P. S. (1997). Introdução a Métodos Cromatográficos. Unicamp. 7ª edição. Campinas, Brasil.
- CUF-QI (2009). Manual Operatório. Sistema de Gestão da Qualidade e Ambiente – Mononitrobenzeno.
- CUF-QI (2012). Relatório externo da CUF - Químicos Industriais.
- CUF (2014). Nitrobenzeno. Obtido em 13 de maio de 2016. De CUF: <http://goo.gl/nu93iw>
- Dummann, G., Quittmann, U., Gröschel, L., Agar, D. W., Wörz, O., Morgenschweis, K. (2003). The capillary-microreactor: a new reactor concept for the intensification of heat and mass transfer in liquid-liquid reactions. *Catalysis Today* 79–80, 433–439.

- Fuentes, J. J. G. (2014). Optimization Study of the Alkaline Washing of Mononitrobenzene. Dissertação de Mestrado. Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra, Coimbra.
- Guenkel, A. A., Maloney T. W. (1996). Recent Advances in the Technology of Mononitrobenzene Manufacture. Em Albright, L. F., Carr, R. V. C., Schmitt R. J. Nitration. American Chemical Society. Washington DC, EUA.
- Guenkel, A. A., Rae, J. M., Hauptmann, E. G. (1996). Nitration process. Patente EP 1996/ 0 436 443 B1.
- Hanson, C., Kaghazchi, T., Pratt, T. M. (1976). Side Reactions During Aromatic Nitration. Em Albright, L. F., Hanson, C. Industrial and Laboratory Nitrations. American Chemical Society. Washington DC, EUA.
- Hongxia, D., Kai, S., Yi, X., Yujie, L., Yanyan, T., Hanjiang J. (2012). Washing and separation method of nitrobenzene. Patente CN 2012/ 102 675 118 A.
- Jianhua, W. Wenjiang, W., Wali, G. (2006). Equipment and method for washing prodn. of nitrobenzene. Patente CN 2006/ 1 757 630 A.
- Jianhua, W. (2014). Production method of nitro compounds by tubular continuous nitrification reaction. Patente CN 2014/ 102 432 410 B.
- Kirk-Othmer. (1996). Nitration. Em Encyclopedia of Chemical Technology. John Wiley & Sons. 4ª edição, Vol. 17. Nova Iorque, EUA.
- Knauf, T. D., Gehlen, F., Schmiedler, J., Pilarczyk, K., Drinda, P. (2008). Method for manufacturing nitrobenzole. Patente EP/2008 1 816 117 B1.
- Knauf, T., Merkel, M. (2015). Method for continuous production of nitrobenzene. Patente US 2015/ 9 012 700 B2.
- LabVirtual. (2007). Portal Laboratórios Virtuais de Processos Químicos. Obtido em 3 de junho de 2016. De Portal Laboratórios Virtuais de Processos Químicos: <http://goo.gl/w8tOB1>
- Leschinski, J., Deckert, P., Denissen, L., Van De Voorde, B., Deibel, S. R., Fankhanel, M., Neto, S. (2013). Process for purifying wastewaters from the workup of crude aromatic nitro compounds. Patente US 2013/ 0 041 188 A1.

- Marcos, D. T. (2015). Otimização da lavagem alcalina do mononitrobenzeno. Dissertação de Mestrado. Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra, Coimbra.
- Mello, J. (2009). Pólo Químico de Estarreja ganha competitividade mundial. Tradição do Futuro. Obtido em 4 de abril de 2016, de <http://goo.gl/CdpWZj>
- Muller, E., Berger, R., Blass, E., Sluyts, D., Pfenning, A. (2012). Liquid-Liquid Extraction. Em Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. 7ª edição, Vol. 21. Weinheim, Alemanha.
- Nogueira, A. G. (2015). Otimização da Nitração de Aromáticos. Tese de Doutoramento. Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra, Coimbra.
- NORAM. (Access 2016). Mononitrobenzene (MNB). Obtido em 22 de março de 2016. De NORAM Engineering and Constructors: <http://goo.gl/5VPFRa>
- Pöhlmann, J., Hermann, H., Handel, M., Gebauer, J. (2015). Method and apparatus for purifying nitration products. Patente US 2015/9 115 048 B2.
- Poole, C. F. (2003). The essence of chromatography. Elsevier. 1ª edição. EUA
- PubChem. (2016 a). 2,4 - dinitrophenol. Obtido em 11 de julho de 2016. De PubChem: <https://goo.gl/G0uX66>
- PubChem. (2016 b). Picric Acid. Obtido em 11 de julho de 2016. De PubChem: <https://goo.gl/9ZulHl>
- Rousselet Robatel (2016). Operating Principles – Liquid / Liquid Extraction Equipment. Obtido em 9 de junho de 2016. De Rousselet Robatel.: <http://goo.gl/gvOaHm>
- Santos, P. A. Q. O. (2005). Nitração de Compostos Aromáticos: Transferência de Massa e Reação Química. Tese de Doutoramento. Faculdade de Ciências e Tecnologias da Universidade de Coimbra, Coimbra.
- Schiefferle, D. F., Hanson, C., Albright, L. F. (1976). Heterogeneous Nitration of Benzene. Em Albright, L. F., Hanson, C. Industrial and Laboratory Nitrations. American Chemical Society. Washington DC, EUA.
- ScienceLab. (2013). Nitrobenzene MSDS. Obtido em 13 de maio de 2016. De Science Lab: <http://goo.gl/R3Xw4B>

- Segovia-Hernández, J. G., Bonilla-Petriciolet, A. (2016). *Process Intensification in Chemical Engineering: Design Optimization and Control*. Springer. Suíça.
- Silva, D. C. M., Ribeiro, A. F. G., Terras, S. M. M., Mendes F. P. (2014). Processo e equipamento para remoção de impurezas de compostos aromáticos nitrados. Patente WO 2014/ 2 014 174 499 A1.
- Smith, J. C., Foeckisg, N. J., Barber, A. W. (1949). *Solubility Data for Aniline - Nitrobenzene - Water System*. Em *Industrial and Engineering Chemistry*. 12ª edição, Vol.41. Nova Iorque
- Urbanski, T. (1964). *Chemistry and Technology of Explosives*. Pwn-Polish Scientific Publishers. Vol. 1. Warszawa, Polónia

Anexos

A. Ensaios

a. Avaliação da qualidade da solução de amónia

Na Tabela A.1 apresenta-se a data da recolha das amostras usadas nos ensaios efetuados no âmbito do estudo da qualidade da solução de amónia.

Tabela A.1: Ensaios relativos ao estudo da qualidade da solução de amónia utilizada na purificação do MNB.

Ensaio	Data	Hora
1	2 maio	16h35
2	3 maio	11h30
3	3 maio	16h55

b. Consumo de amónia

As Tabelas A.2 a A.5 referem os ensaios realizados para minimizar a quantidade de amónia utilizada no processo de lavagem do mononitrobenzeno. As tabelas expõem o momento da amostragem e a variável manipulada.

Tabela A.2: Ensaios preliminares para avaliar a possibilidade de reduzir a quantidade de amónia utilizada na lavagem.

Ensaio	Data	Hora	Caudal de A5
4	1 março	9h45	$Q_{A5_{inicial}}$
5	1 março	11h00	80% $Q_{A5_{inicial}}$
6	1 março	12h20	60% $Q_{A5_{inicial}}$
7	1 março	14h30	40% $Q_{A5_{inicial}}$
8	1 março	16h05	20% $Q_{A5_{inicial}}$
9	1 março	17h35	20% $Q_{A5_{inicial}}$
10	1 março	17h35	20% $Q_{A5_{inicial}}$
11	2 março	9h55	40% $Q_{A5_{inicial}}$

Tabela A.3: Ensaios em que se manteve o caudal de solução de amónia em dois níveis: 80% $Q_{A5_{inicial}}$ e 20% $Q_{A5_{inicial}}$.

Ensaio	Data	Hora	Caudal de A5
12	10 março	10h30	80% $Q_{A5_{inicial}}$
13	10 março	14h40	80% $Q_{A5_{inicial}}$
14	10 março	16h30	80% $Q_{A5_{inicial}}$
15	11 março	9h10	80% $Q_{A5_{inicial}}$
16	11 março	11h30	20% $Q_{A5_{inicial}}$
17	11 março	14h00	20% $Q_{A5_{inicial}}$
18	11 março	16h00	20% $Q_{A5_{inicial}}$

Tabela A.4: Ensaios em que se manteve o caudal de solução de amónia em dois níveis: 40% $Q_{A5_{inicial}}$ e 30% $Q_{A5_{inicial}}$.

Ensaio	Data	hora	Caudal de A5
19	21 março	11h10	40% $Q_{A5_{inicial}}$
20	21 março	11h10	40% $Q_{A5_{inicial}}$
21	21 março	15h15	30% $Q_{A5_{inicial}}$
22	21 março	15h15	30% $Q_{A5_{inicial}}$
23	22 março	11h25	30% $Q_{A5_{inicial}}$
24	23 março	11h10	30% $Q_{A5_{inicial}}$
25	23 março	15h05	30% $Q_{A5_{inicial}}$

Tabela A.5: Ensaios do acompanhamento do sistema com A5 a 30% $Q_{A5_{inicial}}$.

Ensaio	Data	Hora	Caudal de A5
26	31 março	15h15	30% $Q_{A5_{inicial}}$
27	1 abril	11h00	30% $Q_{A5_{inicial}}$
28	4 abril	14h55	30% $Q_{A5_{inicial}}$
29	5 abril	11h20	30% $Q_{A5_{inicial}}$

c. Influência do pH na etapa de retificação

Nesta secção são descritas as condições dos ensaios da avaliação do efeito do pH na água de processo que entra no extrator E2. A Tabela A.6 apresenta o pH da fase aquosa utilizada para simular o extrator do último estágio de retificação em laboratório. A Tabela A.6 inclui ainda a composição dessa corrente, ou seja, se foi água de processo, A6, recolhida nas instalações industriais, se A6 sofreu alteração de pH com ácido fórmico ou se A6 foi substituída por água desmineralizada, AD.

Tabela A.6: Ensaios realizados para averiguar o efeito do pH da água que entra na unidade E2.

Ensaio	Data	pH da corrente A6	Observações
30	25 fevereiro	3,08	A6 acidificada
		3,54	A6 acidificada
		5,10	Água desmineralizada
		6,12	A6 acidificada
		8,80	A6 tal qual
31	26 fevereiro	3,08	A6 acidificada
		3,54	A6 acidificada
		5,10	Água desmineralizada
		6,12	A6 acidificada
		8,80	A6 tal qual
32	26 fevereiro	3,08	A6 acidificada
		3,54	A6 acidificada
		5,10	Água desmineralizada
		6,12	A6 acidificada
		8,80	A6 tal qual

d. Redução do caudal de efluente que contém nitrofenóis

A Tabela A.7 refere a data de amostragem e a abertura de válvula da corrente A4. Como foi referido na Secção 3.1.4. este conjunto de testes consistiu em recolher amostras das correntes com a válvula

da corrente A4 na posição habitualmente utilizada nas instalações industriais da CUF-QI e posteriormente fechar essa válvula completamente. Contudo, quando se analisa a Tabela A.7 verifica-se que no Ensaio 34 a abertura da válvula não é zero, pois até atingir o estado estacionário, existe um período de adaptação do sistema em que foi necessário abrir a válvula ocasionalmente. Por este motivo, a abertura da válvula apresentada na Tabela A.7 foi calculada pela média das 6 horas anteriores a cada ensaio.

Tabela A.7: Ensaio realizados para avaliar o impacto da diminuição do caudal de efluente.

Ensaio	Data	Hora	Abertura da válvula da corrente A4 /%
33	12 abril	10h00	~24
34	12 abril	16h45	~6
35	13 abril	10h30	~0
36	13 abril	16h35	~0
37	15 abril	14h40	~0

B. Curvas de calibração

Neste anexo apresentam-se todas as curvas de calibração construídas e utilizadas nas análises por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) e cromatografia gasosa (GC).

a. Cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC)

Para a análise dos nitrofenóis por HPLC utilizou-se o mesmo método, mas recorrendo a duas curvas de calibração, dependendo do nível de concentração dos componentes. Para a primeira reta de calibração designada por gama baixa, apresentam-se na Tabela B.1 os padrões utilizados na sua construção. As retas de calibração do DNF e do TNF encontram-se na Figura B.1.

Tabela B.1: Concentração de DNF e TNF nas soluções padrão utilizadas na construção das retas de calibração para o método de gama baixa.

Padrão	Concentração de DNF e TNF/ppm
P1	0,23
P2	0,36
P3	0,56
P4	0,87
P5	1,09
P6	1,92
P7	3,13

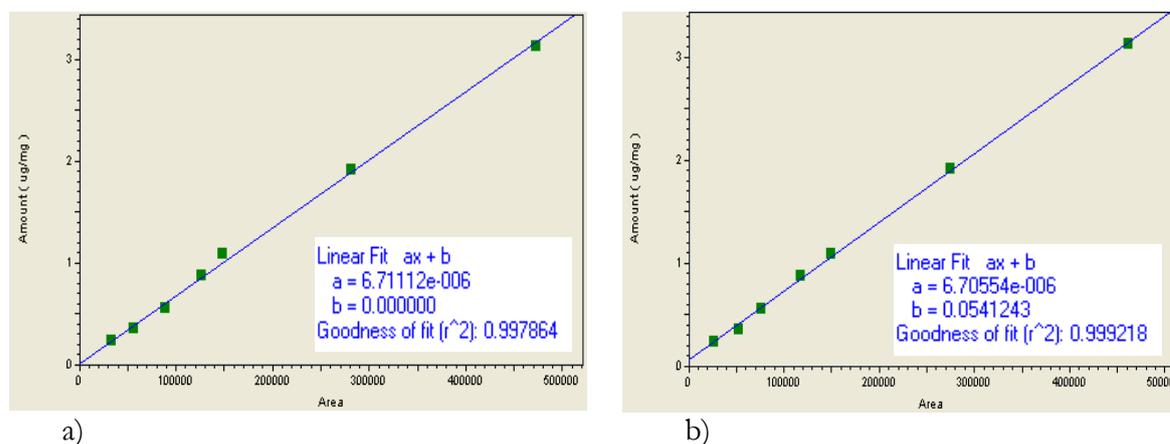
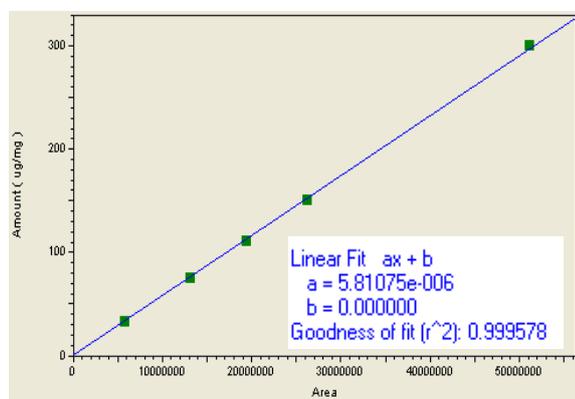


Figura B.1: Retas de calibração para caracterização por HPLC para o método de gama baixa onde a) DNF e b) TNF.

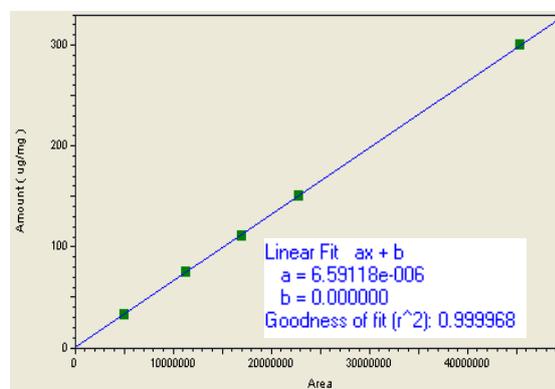
O segundo método é designado por gama alta e, à semelhança do primeiro, encontra-se na Tabela B.2 e na Figura B.2 a composição em DNF e TNF dos padrões utilizados e as curvas de calibração correspondentes.

Tabela B.2: Concentração de DNF e TNF nas soluções padrão utilizadas na construção das retas de calibração para o método de gama alta.

Padrão	Concentração de DNF e TNF /ppm
1	33,2
2	75,0
3	111,1
4	150,0
5	300,0



a)



b)

Figura B.2: Retas de calibração para caracterização por HPLC para o método de gama alta onde a) DNF e b) TNF.

De forma idêntica, foi elaborada uma curva de calibração (Figura B.3) para a quantificação da anilina, e a composição em anilina das soluções padrão necessárias encontram-se na Tabela B.3.

Tabela B.3: Concentração de anilina nas soluções padrão utilizadas na construção das retas de calibração da anilina.

Padrão	Concentração de anilina /ppm
1	10,4
2	25,0
3	49,8
4	99,2
5	259,8

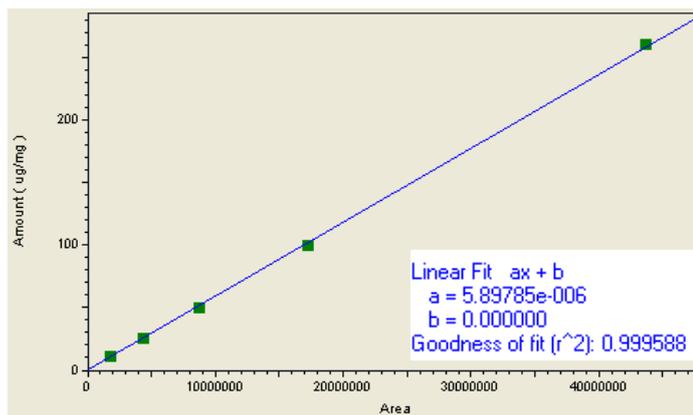


Figura B.3: Reta de calibração para a anilina.

b. Cromatografia gasosa (GC)

Nas análises por cromatografia gasosa para a quantificação da anilina presente no mononitrobenzeno recorreu-se à solução padrão apresentada na Tabela B.4 para a construção das retas de calibração. A curva de calibração para a quantificação da anilina é apresentada como exemplo na Figura B.4. Esta solução padrão é utilizada para caracterização do MNB no laboratório de análises e comprovou-se ser adequada para estas análises. Para traçar as retas de calibração recorreu-se também ao ponto que corresponde a uma área nula e a uma concentração de 1 ppm, pois este é o limite de deteção do equipamento. Isto significa que quando a concentração de uma espécie se encontra abaixo de 1 ppm não surge nenhum pico para o tempo de retenção característico dessa espécie.

Tabela B.4: Composição da solução padrão utilizado na construção das curvas de calibração para análise do MNB por GC.

Componente	Composição /%(m/m)
Benzeno	0,0126
Anilina	0,0166
MNB	99,9543
NT	0,0036
DNB	0,0129

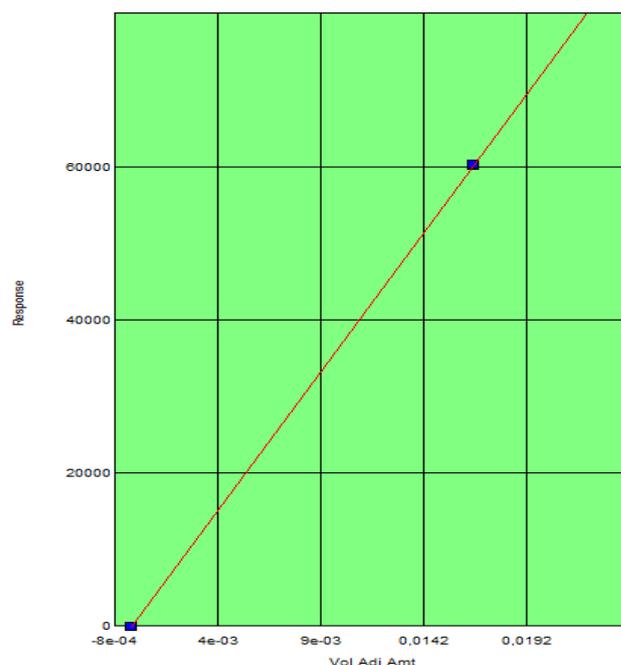


Figura B.4: Curva de calibração para a quantificação da anilina presente no MNB - análise por GC.

C. Reagentes

Na Tabela C.1 apresenta-se a origem e a pureza dos reagentes utilizados ao longo dos ensaios.

Tabela C.1: Pureza e proveniência dos reagentes utilizados durante os ensaios.

Reagente	Pureza /%	Fornecedor
Acetonitrilo	$\geq 99,9$	VWR Chemicals
Ácido fórmico	98,0	PANREAC QUIMICA S.A
Cloreto de cálcio	$\geq 90,0$	Merck
Dihidrogenofosfato de potássio	$\geq 99,5$	Merck

D. Determinação do tempo de retenção da anilina nas análises por GC

Na Figura D.1 apresenta-se um cromatograma de caracterização do mononitrobenzeno final, ao qual foi adicionado anilina com o objetivo de determinar o tempo de retenção da anilina. Verificou-se que para o método descrito na Secção 3.2.2.1. o tempo de retenção da anilina é 4,76 minutos.

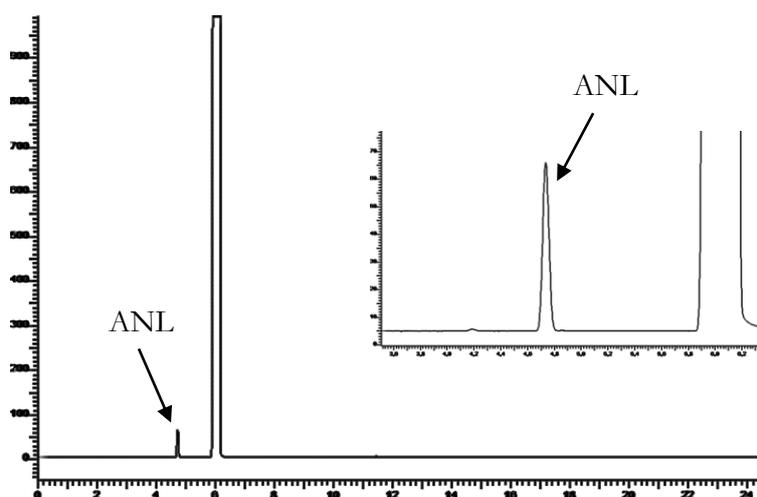


Figura D.1: Cromatograma de MNB aditivada com anilina obtido por GC para determinar o tempo de retenção da anilina.

E. Balanços mássicos ao primeiro lavador alcalino, A11

Através do balanço mássico à anilina no lavador A11 e assumindo que toda a anilina contida na corrente de solução de amónia, A2, é transferida para a fase orgânica tem-se que:

$$Q_{A2} \times C_{ANL, A2} = Q_{O2} \times C_{ANL, O2} \Rightarrow C_{ANL, O2} \cong 0,75 \text{ ppm} < 1 \text{ ppm} \quad \text{Eq. E.1}$$

De forma semelhante, se toda a anilina presente na corrente de solução de amónia, A2, for transferida para a corrente aquosa à saída do primeiro lavador alcalino, A13, então a concentração desta espécie na corrente A13 é dada por:

$$Q_{A2} \times C_{ANL, A2} = Q_{A13} \times C_{ANL, A13} \Rightarrow C_{ANL, A13} \cong 9,50 \text{ ppm} \quad \text{Eq. E.2}$$

F. Razão de distribuição dos NFs (K)

A razão de distribuição de um composto num sistema de duas fases (orgânica, O, e aquosa, A) é dada pela Equação 4.2, que se aplica ao sistema MNB-Água.

Na Figura F.1 a) representa-se novamente as eficiências de extração dos NFs no extrator E2 para comparar com as suas razões de distribuição normalizadas no sistema MNB-Água (K_i) na Figura F.1 b). Verifica-se que no DNF, composto para o qual a eficiência de extração varia mais, a razão de distribuição aumenta para valores 10 vezes superiores, o que vem corroborar o facto de o DNF começar a transferir da fase aquosa para o MNB.

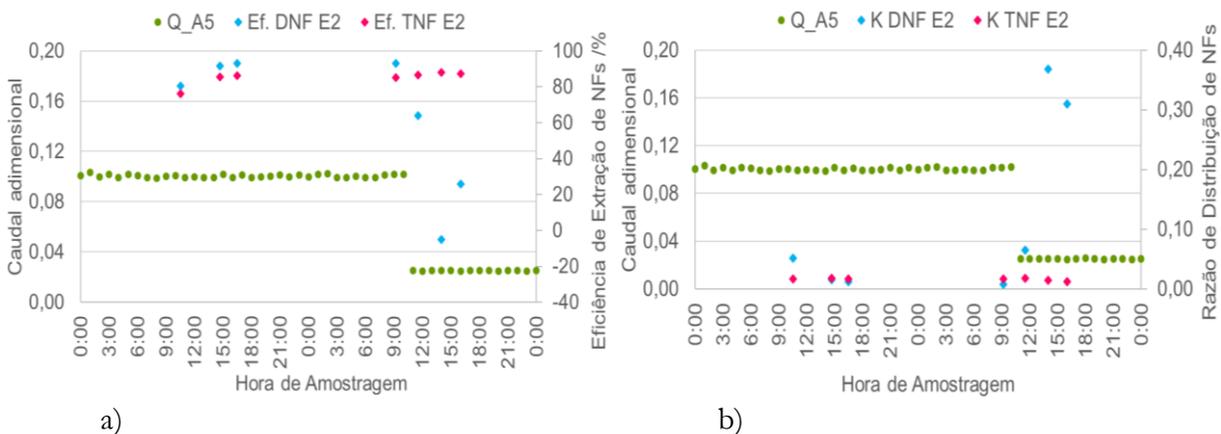


Figura F.1: Resultados da segunda fase do estudo de consumo de amónia em que o caudal de solução de amónia esteve a 80 e 20% de Q_A inicial e onde estão representadas: a) as eficiências de remoção e b) a razão de distribuição normalizada dos NFs.

Na Figura F.2 mostram-se a eficiência de remoção e a razão de distribuição normalizada dos NFs durante a terceira etapa do estudo (dias 21 a 23 de março) no segundo extrator, E2.

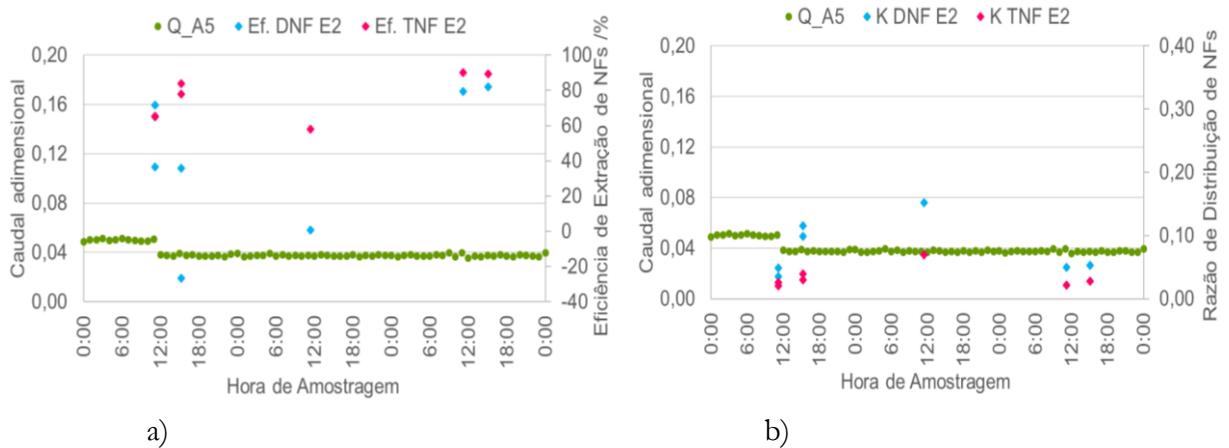


Figura F.2: Resultados da terceira fase do estudo de consumo de amônia em que o caudal de solução de amônia esteve a 40 e 30% de Q_A inicial e onde estão representadas: a) as eficiências de remoção e b) a razão de distribuição normalizada dos NFs.

Na Figura F.2 não é visível o aumento da razão de distribuição para eficiências mais baixas, o que vem reforçar a ideia apresentada na Secção 4.2. de que as eficiências do DNF nos três primeiros ensaios desta fase não estavam corretas, devido a erros analíticos.

Já na Figura F.3 que ilustra a eficiência de remoção e a razão de distribuição normalizada dos NFs verifica-se que apenas para o último ensaio o aumento de K_{DNF} é maior, que corresponde também a eficiência de extração mais baixa.

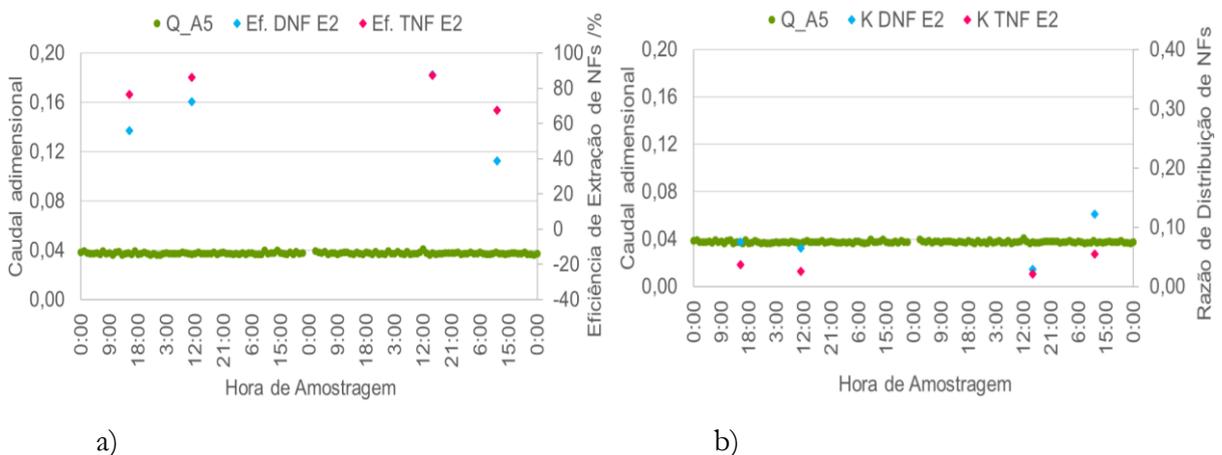


Figura F.3: Resultados da última fase do estudo de consumo de amônia em que o caudal de solução de amônia se manteve a 30% de Q_A inicial e onde estão representadas: a) as eficiências de remoção e b) a razão de distribuição normalizada dos NFs.