



Mariana Isabel Alves Cardoso

ESTUDO LABORATORIAL DA LAVAGEM ALCALINA DO MONONITROBENZENO

Dissertação do Mestrado Integrado em Engenharia Química, apresentada ao
Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Ciências e Tecnologia
da Universidade de Coimbra

Fevereiro de 2013



UNIVERSIDADE DE COIMBRA



UNIVERSIDADE DE COIMBRA
FACULDADE DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA

ESTUDO LABORATORIAL DA LAVAGEM ALCALINA DO MONONITROBENZENO

Dissertação de Mestrado Integrado em Engenharia Química orientada pela Professora Doutora Cristina Maria dos Santos Gaudêncio Baptista e pela Doutora Dulce Cristina Martins da Silva, Apresentada ao Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra

Mariana Isabel Alves Cardoso

Coimbra

2013

AGRADECIMENTOS

Ao longo da realização desta dissertação de mestrado muitas foram as pessoas que me apoiaram e ajudaram.

Em primeiro lugar, gostaria de agradecer à CUF-QI pela oportunidade de realização de um período de estágio para o desenvolvimento deste projeto.

À Professora Doutora Cristina Gaudêncio, um agradecimento especial pela disponibilidade, empenho, motivação, paciência e orientação, durante todo o trabalho.

À Doutora Dulce Silva pela simpatia, acolhimento, crítica, orientação e ajuda na discussão e correcção, no decurso deste projeto.

Ao Doutor Alejandro Ribeiro pelo acompanhamento e ajuda nas tarefas diárias do laboratório com simpatia e paciência, e pela crítica na fase final do trabalho.

Agradeço também aos amigos do Palacete: Anabela, Clara, Sofia, Joana, João, Sérgio e Dionísio, pelo acolhimento, simpatia, amizade, boa disposição, companheirismo e motivação, que me fizeram sentir *em casa* desde o início desta caminhada.

Ao meu namorado, João, um agradecimento muito especial por estar presente em todos os momentos, com muita paciência, ajuda e confiança no meu trabalho.

Por fim, um agradecimento também muito especial aos meus pais e irmã, que estão sempre presentes, com uma palavra de conforto e de coragem, e que acompanharam este projeto com muita paciência e motivação desde o início.

NOTA

Por questões de sigilo industrial as principais variáveis do processo foram normalizadas.

RESUMO

A produção do mononitrobenzeno (MNB) por nitração adiabática do benzeno é, desde longa data, um processo bem estabelecido e de grande relevo para a indústria química. O rendimento deste processo é superior a 99%, mas as reações secundárias conduzem à formação de subprodutos, nitrofenóis que, apesar de registarem muito baixas concentrações, comprometem as especificações do mononitrobenzeno e devem ser removidos. Na fábrica de nitração adiabática da CUF-QI a lavagem do dinitrofenol (DNF) e do trinitrofenol (TNF) do mononitrobenzeno é levada a cabo através de um processo de extração-reativa em meio alcalino. Apesar de esta técnica estar já bem enraizada na prática industrial, é ainda uma etapa do processo pouco estudada. Para colmatar a ausência de informação foi proposta a realização de dissertação de mestrado sobre o processo de lavagem alcalina na fábrica de mononitrobenzeno da CUF-QI. Esta tem como fim último a otimização da utilização do agente de lavagem - a amónia.

O trabalho experimental foi realizado à escala laboratorial com reprodução das condições fabris de lavagem alcalina do mononitrobenzeno. A extração alcalina decorreu a temperatura controlada e foi avaliada a influência da concentração do agente extrator, a amónia, na água de lavagem do processo. Nesta água, a concentração de carbonato de amónio tem significado e o seu contributo para a eficiência da extração foi também analisado.

A lavagem alcalina é um processo de extração líquido-líquido que envolve reação. A adição de uma base, a amónia, neutraliza os ácidos orgânicos (nitrofenóis) insolúveis em água, promovendo a formação de sais – os nitrofenolatos de amónio – que se comprovou apresentarem maior afinidade com a fase aquosa do que com a fase orgânica (MNB), o que viabiliza a sua extração.

Neste trabalho verificou-se que o aumento da percentagem de amónia na água de lavagem conduz a tendências distintas na extração dos dois nitrofenóis: aumenta a eficiência de remoção do DNF prejudicando a extração do TNF.

De uma forma geral, a presença de carbonato de amónio, formado durante o processo, prejudica a lavagem alcalina. Apesar de ser uma fonte adicional de amónia, o efeito do ião

comum conduz a uma diminuição na eficiência da lavagem de nitrofenóis, que é tanto menor quanto maior a quantidade destes compostos na água de lavagem. Os resultados obtidos mostram que a extração de dinitrofenol é mais sensível à concentração dos agentes de lavagem alcalina. A lavagem do trinitrofenol é tanto mais eficiente quanto menor a concentração de amónia e/ou de carbonato de amónio na água de lavagem.

Em condições de teor em amónia inferior ao mínimo recomendado pelo licenciador verificou-se ser possível remover nitrofenóis com eficiência de cerca de 80%. No caso do dinitrofenol, nesta gama de concentrações o aumento da concentração de carbonato de amónio na água de lavagem traduz-se numa melhor remoção deste composto.

O melhor compromisso obtido na lavagem dos dois nitrofenóis foi conseguido conjugando as concentrações de amónia e de carbonato de amónio na água de lavagem. Como previsto a eficiência desta operação atingiu valores superiores para o dinitrofenol, 96%, comparativamente ao trinitrofenol, 83%. Com este estudo comprovou-se que quanto menor a concentração em carbonato de amónio melhor a lavagem dos dois nitrofenóis, e que cada um dos nitrofenóis exige diferentes concentrações de amónia na água de lavagem. De salientar que estes resultados foram obtidos num estágio único de extração enquanto o processo industrial inclui vários lavadores alcalinos. Assim, considera-se que a informação recolhida neste estudo poderá contribuir para a melhoria do desempenho do processo de lavagem alcalina na CUF-QI.

Palavras-Chave: Mononitrobenzeno, Lavagem Alcalina, Amónia, Carbonato de Amónio, Dinitrofenol, Trinitrofenol.

ABSTRACT

The adiabatic benzene nitration is the state of the art technology for mononitrobenzene (MNB) production. The selectivity in benzene nitration process is high, allowing yields greater than 99%, however side reactions lead to the formation of undesirable products – the nitrophenols. Though its concentration is only about 3000 ppm, it is enough to determine the non-compliance with the MNB selling requirements. At CUF-QI plant, the removal of nitrophenols is achieved performing an alkaline extractive-reaction on the reactor outlet stream. It is a well-established procedure at industrial level, but it still lacks a deep understanding of the process. This thesis addresses fulfilling this gap of knowledge and it should be envisaged as a starting point to the optimization of the washing system, at mononitrobenzene CUF-QI plant.

Experiments were performed at lab scale, where the conditions used were similar to the industrial mononitrobenzene alkaline washing process. The ammonium role in the washing water was assessed. Ammonium carbonate was found to play an effective role in the extraction and its contribution was also evaluated.

Alkaline washing is a hybrid process that comprises a liquid-liquid extraction and a simultaneous reaction step. The addition of a weak base, the ammonium, neutralizes the water insoluble organic acids (nitrophenols) and promotes the formation of soluble salts- the nitrophenolates. The tests have shown their greater affinity to the aqueous phase than to the organic one (MNB), which enables the nitrophenols extraction from the later.

It was confirmed that the nitrophenols extraction is dependent on ammonium content in the washing water, but shows opposite trends for dinitrophenol (DNP) and trinitrophenol (TNP). While for DNP the efficiency increases with ammonium content, it decreases for TNP.

In general, the presence of ammonium carbonate in alkaline washing has negative impact on the effectiveness of the process. Though it is an additional ammonium source, the common ion effect leads to a decrease in extraction efficiency. DNP extraction was found to be more sensitive to the variation of both ammonium and ammonium carbonate concentrations.

Concerning the TNP removal a greater ammonium or ammonium carbonate content leads to a lower extraction efficiency.

The results show that even at extremely low concentration on ammonium the nitrophenols extraction is feasible with efficiencies around 80%. Concerning DNP extraction, at such low concentrations the common ion effect is negligible and the ammonium carbonate revealed to be an extraction agent.

Good results for total nitrophenols extraction were obtained but require further confirmation of best ammonium and ammonium carbonate contents. When comparing the extraction efficiency of the different nitrophenols, it was higher for DNP, 96%, than for TNP, 83%, as it was expected.

It should be noticed that the lab tests were performed in a single batch extractor, which is different from the operation mode in the industrial process - two counter current vessels. Hence, the results achieved should be taken as relevant information requiring further tests to confirm the results and its use for modeling the industrial washing process must take into account the differences.

Key-words: Mononitrobenzene, Alkaline Washing, Ammonia, Ammonium Carbonate, Dinitrophenol, Trinitrophenol

ÍNDICE

AGRADECIMENTOS.....	i
RESUMO	iii
ABSTRACT	v
ÍNDICE	vii
ÍNDICE DE FIGURAS.....	ix
ÍNDICE DE TABELAS.....	xi
NOMENCLATURA	xii
1 INTRODUÇÃO	1
2 ESTADO DA ARTE	4
2.1 Mercado mundial do mononitrobenzeno	4
2.2 Processo de produção de mononitrobenzeno	5
2.2.1 Nitração do benzeno	9
2.2.2 Lavagem do mononitrobenzeno	12
2.3 A extração líquido-líquido	13
2.4 Lavagem alcalina do mononitrobenzeno na CUF-QI.....	15
2.4.1 Fatores que influenciam a extração dos nitrofenóis.....	18
2.4.1.1 Força ácida	18
2.4.1.2 Solubilidade.....	19
2.4.1.3 Efeito do lã comum	19
2.4.2 Agentes de lavagem alcalina.....	20
3 DESCRIÇÃO TÉCNICA	22
3.1 Caracterização das correntes da fábrica	22
3.2 Ajuste da composição da água de lavagem alcalina.....	24
3.2.1 Controlo da concentração de amónia e de carbonato de amónio.....	24
3.2.2 Obtenção do carbonato de amónio.....	26
3.3 Montagem laboratorial para estudo da lavagem alcalina do MNB	27
3.4 Reagentes.....	28

3.5	Procedimento experimental	28
3.6	Métodos Analíticos	30
3.6.1	Determinação do teor em amónia.....	30
3.6.2	Determinação do teor em carbonato de amónio.....	30
3.6.3	Análise dos nitrofenóis por HPLC.....	31
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	33
4.1	Ensaio Preliminar	33
4.2	Efeito da concentração de amónia na água de lavagem alcalina	36
4.3	Efeito da concentração de carbonato de amónio na água de lavagem alcalina	40
4.3.1	Concentração de amónia na água de lavagem superior a 0,83.....	40
4.3.2	Concentração de amónia na água de lavagem inferior a 0,83.....	45
4.4	Tubo em Branco	51
5	CONCLUSÕES E TRABALHO FUTURO	53
5.1	Conclusões	53
5.2	Trabalho Futuro	57
6	BIBLIOGRAFIA	59
	APÊNDICES.....	62

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1- Processo de produção de MNB (Adaptado de Speight, 2002).....	7
Figura 2.2- Mecanismo de nitração do benzeno (Guenkel <i>et al.</i> , 1994).....	11
Figura 2.3– Mecanismo de formação do DNF e do TNF (Santos, 2005).....	12
Figura 2.4- Esquema da etapa de lavagem alcalina no processo de produção de MNB.	16
Figura 3.1– Montagem experimental para concentração de solução de carbonato de amónio	26
Figura 3.2– Conjunto de seis tubos extratores: fotografia à esquerda e esquema à direita...	27
Figura 4.1- Efeito da concentração de amónia na eficiência da remoção do di- e trinitrofenol do MNBa no 1º lavador alcalino.	35
Figura 4.2–Efeito da concentração de amónia e carbonato de amónio na eficiência de lavagem alcalina do MNBa.	36
Figura 4.3– Variação do coeficiente de partição do DNF entre a fase aquosa e orgânica em função do teor de amónia na água de lavagem.....	38
Figura 4.4- Variação do coeficiente de partição do TNF entre a fase aquosa e orgânica em função do teor de amónia na água de lavagem.....	39
Figura 4.5- Eficiência da lavagem de nitrofenóis do MNBa para diferentes concentrações de carbonato de amónio na água de lavagem e três concentrações de amónia.	41
Figura 4.6- Variação do coeficiente de partição do DNF em função do teor de carbonato de amónio na água de lavagem.....	43
Figura 4.7- Variação do coeficiente de partição do TNF em função do teor de carbonato de amónio na água de lavagem alcalina.	44
Figura 4.8- Eficiência da lavagem de nitrofenóis do MNBa para diferentes concentrações de carbonato de amónio na água de lavagem e concentração de amónia de 0,60.....	46

Figura 4.9– Eficiência da lavagem de nitrofenóis do MNBa para diferentes concentrações de carbonato de amónio na água de lavagem e concentração de amónia de 0,0747

Figura 4.10- Variação do coeficiente de partição do DNF em função do teor de carbonato de amónio na água de lavagem alcalina.49

Figura 4.11 - Variação do coeficiente de partição do TNF em função do teor de carbonato de amónio na água de lavagem alcalina.50

Figura 5.1- Variação do coeficiente de partição do DNF entre a fase aquosa e orgânica em função do teor de carbonato de amónio na água de lavagem.....54

Figura 5.2- Variação do coeficiente de partição do TNF entre a fase aquosa e orgânica em função do teor de carbonato de amónio na água de lavagem.....55

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1 – Maiores produtores mundiais de MNB em 2011.....	5
Tabela 3.1- Caracterização das correntes da secção de lavagem da fábrica de nitratação adiabática.....	23
Tabela 3.2– Eficiência de lavagem dos nitrofenóis na fábrica de nitratação adiabática.....	24
Tabela 3.3 – Variação do teor de amónia e carbonato de amónio na água de lavagem A12 durante aquecimento.....	25
Tabela 4.1 - Variação da concentração de nitrofenóis no MNB final para diferentes teores de amónia na água de lavagem do 1º lavador alcalino.....	34
Tabela 4.2– Consumo de carbonato de amónio nos ensaios 6 a 8.....	51
Tabela 4.3 – Eficiência da lavagem alcalina no Tubo B de controlo.....	52
Tabela A.1– Sumário de todos os resultados obtidos na lavagem alcalina do MNB ácido – valores normalizados.....	63
Tabela B.1 – Fator de conversão, no sistema em estudo.....	65
Tabela B.2– Balanços mássicos teóricos aos ensaios realizados (preliminar a 8) – valores normalizados.....	66

NOMENCLATURA

C – concentração mássica	mg/ml
$C_{i\text{ aquosa}}$ – Concentração do composto i na fase aquosa	ppm
$C_{i\text{ MNB}}$ – Concentração do composto i na fase orgânica	ppm
C_{oi} – Concentração inicial do composto i	ppm
C_{fi} – Concentração final do composto i	ppm
K_i – Coeficiente de partição do composto i	
K_a – Constante de ionização ácida	
m – massa	mg
pK_a – Logaritmo da constante de ionização ácida	
V – volume	ml

LETRAS GREGAS

$\eta_{L,i}$ – Eficiência de lavagem do composto i	%
--	---

LISTA DE SIGLAS

A1 – Água de lavagem que sai do primeiro lavador alcalino

A12 – Água de lavagem que entra no primeiro lavador alcalino

A2 – Água de lavagem que sai do segundo lavador alcalino

A2a – Porção da água de lavagem A2 que se mistura com A1, originando A12

A2b – Porção da água de lavagem A2 que entra no segundo lavador alcalino

DNB – dinitrobenzeno

DNF – 2,4-dinitrofenol

HPLC – Cromatografia líquida de alta eficiência

MNB – Mononitrobenzeno

MNBa – Mononitrobenzeno ácido

MNB₁ – Mononitrobenzeno à saída do primeiro lavador alcalino

MNB₂ – Mononitrobenzeno à saída do segundo lavador alcalino

NF – Nitrofenóis

TNF – 2,4,6-trinitrofenol

1 Introdução

O mononitrobenzeno, também designado por óleo de mirbano ou nitrobenzeno, de fórmula química $C_6H_5NO_2$ é, quando puro, um líquido amarelo translúcido, com um odor muito característico que lembra amêndoas amargas. Este composto é maioritariamente obtido pela nitração do benzeno na presença de ácido sulfúrico concentrado, por dois tipos de processos: isotérmico ou adiabático (Kirk-Othmer, 1996b). Atualmente, o processo adiabático é o mais utilizado.

Em 2011, a produção mundial de MNB alcançou cerca de 6,4 milhões de toneladas. Este composto é o primeiro intermediário na cadeia de fabrico do poliuretano, sendo quase na totalidade empregue na produção de anilina. Por sua vez, a anilina é convertida em metileno difenil diisocianato, comumente designado por MDI e este, como último interveniente nesta cadeia, sofre polimerização a poliuretano (Nexant, 2012; Noram, 2013).

A síntese da maior parte de anilina comercial pressupõe o recurso ao benzeno, contudo a sua produção direta a partir deste composto é, até à data, inviável do ponto de vista económico. A produção de anilina prevê, portanto, a formação de um de dois compostos intermédios – o fenol ou o mononitrobenzeno. Enquanto no primeiro caso a anilina é obtida a partir da aminação do fenol, no segundo a via seguida é a da hidrogenação catalítica do nitrobenzeno. Este último é o processo com maior implementação em todo o mundo (Kirk-Othmer, 1992; Ullmann, 2013a).

Seguindo a tendência global, a CUF-Químicos Industriais, atualmente o quinto maior produtor de anilina e um dos maiores produtores de mononitrobenzeno a nível europeu, recorre à hidrogenação do MNB para a produção de anilina (Nexant, 2012). Tendo em conta não só a sua posição de relevo no panorama europeu, mas também o peso que a produção e comercialização destes produtos representam a nível económico da própria empresa, para manter a competitividade, é essencial desenvolver estratégias que permitam aumentar a eficiência ao longo das várias etapas do processo produtivo.

Menos exigente do ponto de vista energético, a tecnologia adiabática usada na CUF-QI tem todavia como principal limitação a ocorrência de reações secundárias que, embora de expressão pouco significativa, reduzem a pureza do MNB para fora da gama de especificação, uma vez que a concentração de produtos secundários pode atingir 3000 ppm. As principais reações secundárias conduzem à produção de nitrofenóis, nomeadamente do 2,4 –dinitrofenol (DNF) e do 2,4,6–trinitrofenol (TNF), que se acredita serem responsáveis pela formação de alcatrão na superfície dos catalisadores da hidrogenação durante a produção de anilina. Por este motivo, é de extrema importância fazer o controlo da sua presença no produto final (Nexant, 2012; Berretta, 2011).

Não obstante os esforços no aumento da seletividade da reação de produção de MNB, a presença destes compostos fenólicos tem-se mostrado incontornável. Desta forma, torna-se inevitável submeter a corrente proveniente da reação a uma etapa de lavagem que permita remover os compostos indesejados, atingindo valores de concentração em conformidade com a ficha de especificação do produto.

Enquanto que a etapa de reação é um processo já bem estabelecido desde 1856 (Kirk-Othmer, 1996b), sendo a sua melhoria objeto de estudo ao longo das últimas décadas por diversos investigadores, a etapa de lavagem e, principalmente os seus fundamentos, estão ainda pouco estudados, quer pela comunidade científica, quer pela indústria.

Neste contexto, a CUF-QI pretende aprofundar o conhecimento sobre as diferentes variáveis nesta fase do processo. Da lavagem fazem parte duas etapas: lavagem ácida, seguida de uma lavagem alcalina em vários lavadores em série a operar em contracorrente.

Neste trabalho foi definido que o foco de estudo recairá sobre o primeiro lavador alcalino. A eficiência da lavagem em função da concentração do agente de lavagem, assim como o efeito do ião comum (amónio), são pois temas pertinentes e que motivam o desenvolvimento de uma tese de Mestrado.

Os principais objetivos que se pretendem alcançar com este projeto passam por estabelecer relações entre a eficiência da lavagem e a concentração dos agentes extratores e compreender os fenómenos químicos à escala molecular envolvidos na lavagem. É objetivo último deste

projeto criar bases que possibilitem, numa fase posterior, a otimização e aplicação dos resultados obtidos na unidade industrial de lavagem alcalina.

2 Estado da arte

2.1 Mercado mundial do mononitrobenzeno

O mononitrobenzeno tem como principal aplicação a produção de anilina, para a qual constitui matéria-prima e que, de acordo com o relatório da Nexant (2012), absorve cerca de 97% da sua produção. A pequena percentagem deste composto químico não canalizada para este fim destina-se à produção de uma vasta gama de produtos tais como explosivos, pesticidas, corantes, fármacos e solventes. Por sua vez, 75% a 85% (dependendo da zona geográfica) da produção de anilina é convertida em metileno difenil diisocianato (MDI). Este é usado, quase em exclusividade, na produção de poliuretanos, sendo estes usados como produtos finais em revestimentos na construção civil e aplicações na indústria automóvel (Nexant, 2012).

A nível mundial existem cerca de trinta empresas produtoras de MNB, sendo que grande parte da produção deste produto, cerca de 60% da capacidade, está concentrada em seis empresas: Bayer, BASF, Rubicon, DuPont, Huntsman e Tosoh Corporation. Em Portugal a CUF-QI é a única produtora deste composto, representando aproximadamente 9% da produção da Europa Ocidental. Para além da Europa, também a América do Norte e a China surgem como os maiores produtores deste composto. O mercado chinês, ainda que recente e alinhado com o desenvolvimento local, está em franca expansão. Ainda de acordo com o relatório da Nexant de 2012, estima-se que em 2013 a conclusão da construção de algumas fábricas coloque a China na frente do *ranking* como o maior produtor de MNB.

Em 2011 a produção global de MNB atingiu cerca de 6,4 milhões de toneladas, sendo que as previsões apontam para que, até 2016, haja um aumento na produção global a uma taxa média de 6,3% atingindo-se, nesse ano, cerca de 8,3 milhões de toneladas. Os maiores produtores de MNB a nível mundial estão listados na **Error! Reference source not found.**, organizados por área geográfica e capacidade de produção (Nexant, 2012).

Tabela 2.1– Maiores produtores mundiais de MNB em 2011.

Zona geográfica	Empresa	Capacidade de produção (%)
América do Norte		22,3
	Rubicon	39,0
	DuPont	39,0
	BASF	19,0
	Bayer	3,0
Europa Ocidental		29,0
	BASF	31,5
	Bayer	28,3
	Huntsman	21,7
	Dow	9,8
	CUF-QI	8,7
China		24,7
	Bayer	22,0
	Outras	78,0
Japão		9,5
	Tosoh Corporation	66,4
	Sumitomo	19,9
	Mitsui	10,0
	New Japan Chemical	3,7
Resto do Mundo		14,5

Em geral, as empresas referidas na Tabela 2.1 não desenvolvem tecnologia própria para a produção de MNB, recorrendo aos serviços de uma entidade licenciadora. A licenciadora líder mundial da tecnologia adiabática é a NORAM, sediada no Canadá, seguida pela Josef Meissner e a Chematur. No passado, também a Biazzi, com um processo isotérmico, competia no mercado. Aponta-se como provável causa para a retirada da Biazzi do mercado a menor competitividade que a nitrção isotérmica apresenta face ao processo adiabático (Nexant, 2012). A tecnologia utilizada pela CUF-QI é licenciada pela NORAM.

2.2 Processo de produção de mononitrobenzeno

O mononitrobenzeno foi sintetizado pela primeira vez, pelo químico alemão Eilhard Mitscherlich, em 1834, através da reação do benzeno com ácido nítrico fumegante. Oito anos depois, em 1842, Nikolay Zinin, químico orgânico russo, levava a cabo a primeira

hidrogenação deste composto para obtenção de anilina (Urbanski, 1964). O registo da produção industrial do MNB data de 1856, em Inglaterra (Kirk-Othmer, 1996b). Desde então, a nitração de compostos aromáticos tem-se desenvolvido a passos largos e, de acordo com Ullmann (2013c), a reação de substituição direta é o método mais usado para introduzir o grupo nitro nestes compostos. A facilidade de separação das fases orgânica e ácida envolvidas no processo e o facto de os compostos resultantes apresentarem uma vasta gama de aplicações, quer como compostos intermediários quer como produtos finais, são algumas das razões que fazem com que esta reação tenha um papel de relevo na indústria química (Urbanski, 1964).

O processo industrial mais comum de obtenção de MNB envolve a nitração direta do benzeno por meio de uma mistura ácida, constituída por ácido nítrico e ácido sulfúrico (Nexant, 2012). O ácido sulfúrico a misturar ao ácido nítrico atua como catalisador da reação, promovendo a dissociação do ácido nítrico com formação do ião nitrónio (Nexant, 2012). Para além desta função, o ácido sulfúrico atua também como agente desidratante ao absorver a água que se forma na reação de nitração (Nexant, 2012). Esta mistura ácida, habitualmente designada por ácido misto, pode apresentar diferentes composições. Berretta (2011), por exemplo, propõe que esta contenha menos de 3% de ácido nítrico, 55% a 80% de ácido sulfúrico e o restante de água. No processo industrial é comum adicionar benzeno em excesso para maximizar o consumo do ácido nítrico no ácido misto, mas também para reduzir a formação de produtos secundários (Kirk-Othmer, 1996b). Tendo em conta que o benzeno e o mononitrobenzeno não são miscíveis no ácido misto, a reação de nitração é heterogénea. Dado este seu carácter, a reação é controlada tanto pela cinética química como pelos fenómenos de transferência de massa (Kirk-Othmer, 1996b). Na indústria, a nitração do benzeno é levada a cabo por processo contínuo que permite obter rendimentos de 96 a 99% (Kirk-Othmer, 1996b). Na Figura 2.1 encontra-se um esquema simplificado do processo industrial de produção de MNB.

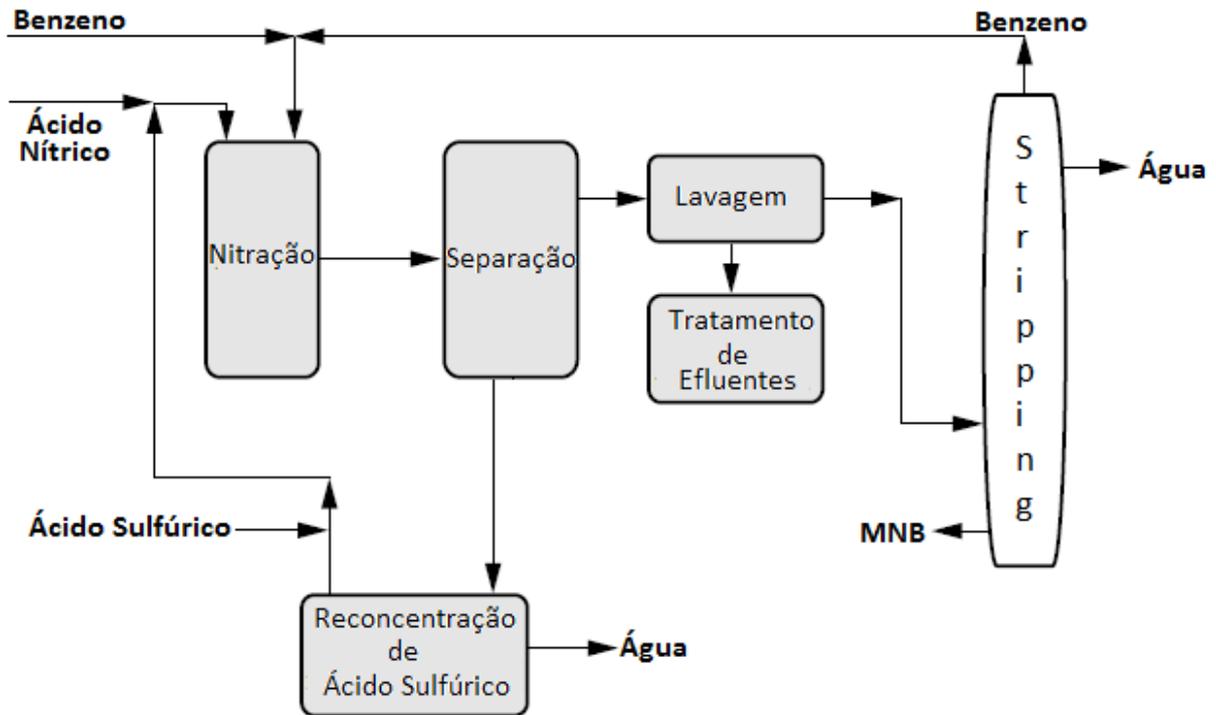


Figura 2.1- Processo de produção de MNB (Adaptado de Speight, 2002).

A reação de nitração tem lugar num ou mais nitradores adiabáticos em série. O ácido misto e o benzeno são introduzidos continuamente a uma temperatura de 50°C - 55°C. Devido à exotermicidade da reação a mistura reagente, pode atingir ou mesmo superar os 90°C. No final da reação, a fase orgânica é constituída essencialmente por MNB, benzeno que não reagiu e produtos secundários, nomeadamente dinitrobenzeno e nitrofenóis. A fase aquosa é maioritariamente composta por ácido sulfúrico diluído (Nexant, 2012). Uma das propriedades do MNB, fundamental para o processo, é a sua baixa solubilidade em água e no ácido sulfúrico, pelo que estas duas fases do processo são de fácil separação, evitando perdas de produto e contaminação das águas residuais. No separador, que se segue aos nitradores (Figura 2.1), a fase orgânica é encaminhada para uma etapa de lavagem para remoção das impurezas do produto, enquanto a fase aquosa é enviada para uma unidade de reconcentração do ácido sulfúrico, para posterior reintrodução no processo (Kirk-Othmer, 1996b; Urbanski, 1964; Nexant, 2012).

A etapa de lavagem envolve vários passos, com início na extração do ácido misto (lavagem ácida) que não foi totalmente separado da fase orgânica no separador. Nos lavadores seguintes, por adição de uma base fraca procede-se à lavagem alcalina: os ácidos inorgânicos remanescentes e os ácidos orgânicos (nitrofenóis) são removidos por formação de sais, que

apresentam grande afinidade com a água. Este trabalho centra-se no estudo desta etapa de lavagem alcalina do mononitrobenzeno bruto.

No final da etapa de lavagem é necessário remover o benzeno que, por ser introduzido em excesso (de 4% a 10% (m/m)), está ainda presente na fase orgânica onde o MNB predomina (Berretta, 2012). Assim, como os dois compostos apresentam ponto de ebulição bem distinto (80,09 °C para o benzeno e 210,8 °C para o MNB) (Lide, 2006), o MNB lavado é direcionado para a terceira etapa de purificação, que recorre a uma coluna de *stripping*, onde os dois compostos podem ser separados, obtendo-se na base da coluna MNB com uma concentração em nitrofenóis inferior a 50 ppm (Knauf *et al.*, 2008a). No topo da coluna recolhe-se o benzeno que pode ser recirculado para o nitrador (Berretta, 2012; Noram, 2013). O dinitrobenzeno não é separado em nenhuma das fases de purificação, pelo que é importante controlar a sua produção na fase reacional, mas este assunto não vai ser abordado neste estudo (CUF, 2006).

Pode dizer-se que Castner (1941) é o pai da nitração adiabática. Motivado pela redução do consumo energético associado ao arrefecimento do nitrador no processo isotérmico, propõe que essa energia seja aproveitada. Ao verificar que o processo isotérmico necessita de grandes dispositivos externos de arrefecimento onde é dissipada grande quantidade de energia, ensaia a nitração com ácido misto em descontínuo, sem qualquer tentativa de remover o calor de reação. Deste modo, a temperatura da mistura no final da nitração é bastante elevada o que facilita o processo de concentração do ácido sulfúrico. Na secção de reconcentração de ácido sulfúrico na Figura 2.1 é possível obter ácido sulfúrico com a mesma força do inicialmente introduzido no processo e que é reencaminhado para o nitrador. Este desenvolvimento (Castner, 1941) conduz a uma poupança energética que se repercute numa diminuição dos custos de operação e consequentemente numa grande vantagem económica desta tecnologia. Castner (1941) é ainda o primeiro a propor a operação em contínuo com um arranjo em série de quatro nitradores.

Em 1977, Alexanderson *et al.* retomam o processo de Castner (1941), propondo melhorias que visam a diminuição dos subprodutos da reação. Este aumento na seletividade é atingido por manipulação da composição do ácido misto (60% a 70% de ácido sulfúrico, 5 a 8,5% de ácido nítrico e água superior a 25%), com temperatura de alimentação entre 40°C e 80°C e pressão

atmosférica. Propõe ainda que a reação ocorra com um excesso de 1%(m/m) a 5% (m/m) de benzeno, de forma a obter um consumo total do ácido nítrico na mistura ácida. Em 1978, os mesmos autores (Alexanderson *et al.*, 1978) sugerem uma alteração ao processo adiabático que consiste em pressurizar o sistema, de modo a aumentar a temperatura (não excedendo os 145°C) e, conseqüentemente, a velocidade da reação. Admitem agora a alimentação de benzeno em excesso, 10% (m/m). Com esta alteração obtém-se um produto final com cerca de 500 ppm de DNB e entre 1000 e 1800 ppm de nitrofenóis, em igual proporção de DNF e de TNF.

Os reatores agitados propostos por Castner (1941) e Alexanderson *et al.* (1977) conduzem a uma área interfacial entre as duas fases da mistura que poderá ser aumentada, para além de terem associados grandes consumos energéticos, devido à agitação, e custos de manutenção. Surge assim, como alternativa, um reator tubular com dispositivos de dispersão do benzeno no ácido misto, formando-se uma emulsão. Evans (1990) propõe que a dispersão seja alcançada por atomização. Recorrendo ao reator patenteado por Rae e Hauptmann (1991). Guenkel *et al.* (1994) adotam a formação de pequenas gotas de benzeno através de chicanas perfuradas, que permite obter um produto final com 50 ppm de DNB, 1700 ppm de DNF não sendo detetável TNF.

Apesar dos resultados obtidos pelos vários investigadores terem conduzido a novos processos e nitradores com inegáveis melhorias no que concerne a seletividade do processo, estas, por si só, não permitem obter MNB de acordo com a especificação requerida, no que se refere ao teor de impurezas como o DNF e TNF. Assim, é imperioso que o produto da reação seja submetido a uma fase de lavagem.

2.2.1 Nitração do benzeno

Nas reações de nitração de compostos orgânicos um agente nitrante introduz um ou mais grupos nitro (-NO₂) que vão substituir átomos de hidrogénio no composto inicial. Este tipo de nitração, em que o grupo nitro é introduzido diretamente no meio reacional, designa-se por nitração direta. Os agentes nitrantes mais comuns são o ácido nítrico, a mistura deste com ácido sulfúrico e o dióxido de azoto. A nitração pode também ocorrer por via indireta, introduzindo um outro grupo funcional no meio, que é rapidamente substituído pelo grupo

nitro. As reações de nitração são fortemente exotérmicas, sendo o calor libertado dependente das características do composto a ser nitrado. Este processo reacional ocorre principalmente por duas vias, iónica e por radical-livre, sendo a primeira a mais comum na nitração de compostos aromáticos, nomeadamente do benzeno (Kirk-Othmer, 1996a).

O mecanismo de nitração para formação do ião nitrónio (NO_2^+) é aceite desde 1950. Este ião forma-se pela dissociação do ácido nítrico, acelerada pela presença de ácido sulfúrico, resultando numa elevada concentração do ião nitrónio. A reação de formação é apresentada na Equação 2.1 (Kirk-Othmer, 1996a; Nexant, 2012),



Devido à imiscibilidade do benzeno na mistura ácida, o sistema é composto por uma mistura heterogénea constituída por duas fases: orgânica e aquosa (Santos, 2005). Por este motivo, é fundamental promover uma boa dispersão da fase orgânica de modo a maximizar o contacto entre fases diminuindo as resistências difusionais e promovendo a reação. A formação de pequenas gotículas de benzeno que se distribuem pela fase aquosa dá lugar à reação química rápida, na interface. O benzeno, ao transferir-se para a fase aquosa, reage rapidamente com o ião nitrónio, levando à formação de MNB. O mecanismo da reação encontra-se esquematizado na Figura 2.2 (Guenkel *et al.*, 1994; Santos, 2005).

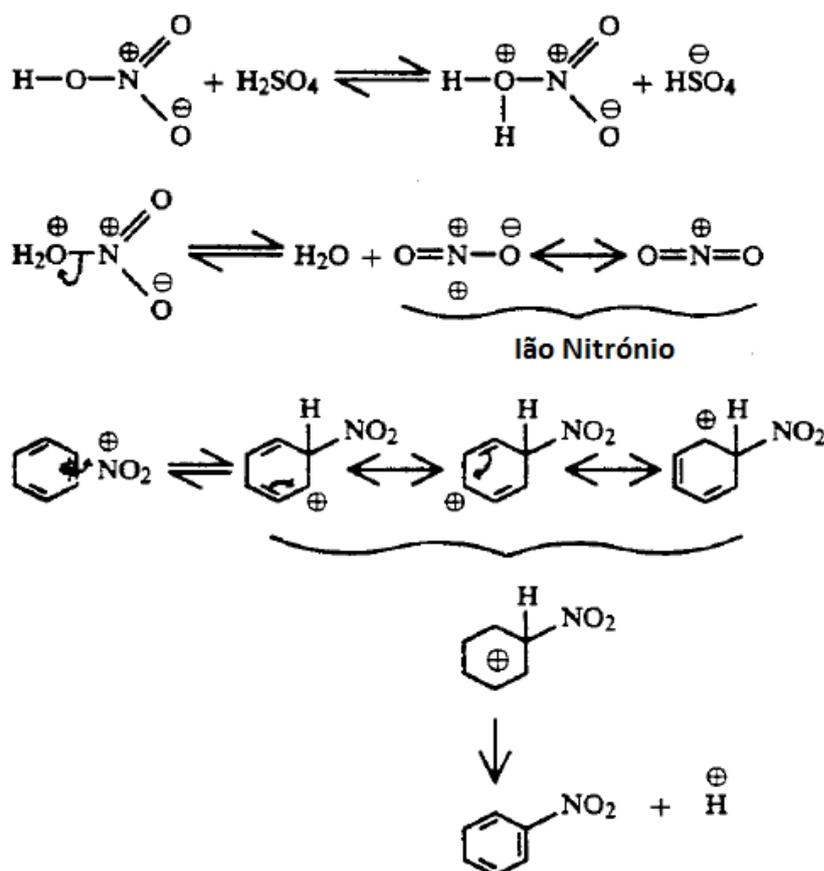


Figura 2.2- Mecanismo de nitração do benzeno (Guenkel *et al.*, 1994).

Assim que ocorre a formação de mononitrobenzeno, este, ainda na fase aquosa, compete com o benzeno pelo ião nitrônio, podendo levar à formação de dinitrobenzeno (DNB). Esta reação é bem mais lenta que a mononitração e pode ser controlada pela formação de uma emulsão mais fina (Guenkel *et al.*, 1994). Para além deste subproduto, também os nitrofenóis são formados durante a reação, devido à função oxidante que o ácido nítrico exibe. O mecanismo geralmente aceite aponta para a migração do ácido nítrico não dissociado para o seio da fase orgânica onde oxida o benzeno a fenol (Guenkel *et al.*, 1994; Santos, 2005). Por sua vez, este composto transfere-se rapidamente para a fase aquosa, onde ocorre a sua nitração. Os subprodutos fenólicos encontrados na produção de MNB são maioritariamente o 2,4-dinitrofenol (DNF) e o 2,4,6-trinitrofenol (TNF), também designado por ácido pícrico, embora outros isómeros surjam em menor concentração. Estes compostos, apresentam muito pouca afinidade com a fase aquosa, pelo que se transferem para a fase orgânica onde se juntam ao MNB e ao benzeno que não reagiu (Guenkel *et al.*, 1994; Santos, 2005). A Figura 2.3 ilustra o mecanismo de formação destes subprodutos fenólicos.

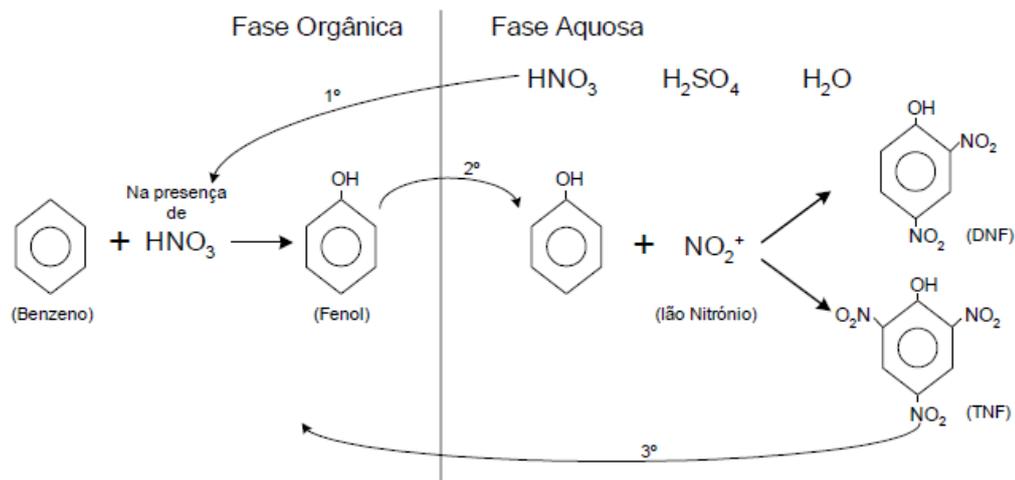


Figura 2.3– Mecanismo de formação do DNF e do TNF (Santos, 2005).

Para além da redução do rendimento do processo de produção de MNB, da diminuição da seletividade e das dificuldades sentidas no cumprimento da legislação de eliminação dos nitrofenóis, a possibilidade de contaminação dos catalisadores do processo de hidrogenação do mononitrobenzeno para a produção de anilina fundamenta também a necessidade de eliminação destes compostos no produto final (Nexant, 2012; Berretta, 2011). Deste modo, e uma vez que ainda não é possível eliminá-los na etapa de reação, é de extrema importância proceder à etapa de lavagem, para a sua eficiente remoção.

2.2.2 Lavagem do mononitrobenzeno

O mononitrobenzeno bruto, proveniente dos reatores, contém um conjunto de impurezas que é necessário remover. Estas impurezas podem ter origem na matéria-prima, como o tolueno, serem reagentes não consumidos ou ainda subprodutos da reação, tais como o dinitrobenzeno e os nitrofenóis (CUF, 2006). Assim, numa primeira etapa designada por lavagem ácida, removem-se os ácidos minerais (ácido sulfúrico e nítrico), ainda retidos na fase orgânica, por extração com água ácida. Esta etapa da lavagem ocorre, em geral, a pH igual ou inferior a 5, medido a 20°C, e num único lavador, constituído por um misturador estático, onde se promove a mistura, seguido de um decantador, onde ocorre a separação de fases por gravidade (Noram, 2013; Knauf *et al.*, 2008a). À saída deste lavador o mononitrobenzeno é designado por MNB ácido (MNBa). Numa segunda fase da lavagem, denominada por lavagem alcalina, removem-se os nitrofenóis do MNBa por extração reativa, recorrendo à adição de uma base fraca em solução. Esta etapa ocorre, em geral, a pH igual ou

superior a 9, medido a 20°C, em dois lavadores em série, de modelo idêntico ao lavador ácido, e que operam em contracorrente (Noram, 2013; Knauf *et al.*, 2008a). A temperatura da lavagem alcalina está compreendida entre 25°C e 80°C e a pressão é em geral a atmosférica (Carr *et al.*, 1986). Deste modo o mononitrobenzeno, MNB₂, sai da etapa de lavagem (Figura 2.1) a uma temperatura entre 20°C e 60°C e com uma quantidade em nitrofenóis inferior a 100 ppm, sendo a especificação do MNB uma concentração inferior a 50 ppm (Noram, 2013; Knauf *et al.*, 2008a). Existem processos industriais onde funciona uma terceira fase de lavagem com água, designada por lavagem neutra. O MNB₂ proveniente da lavagem alcalina pode conter gotículas de água com nitrofenolatos dissolvidos. Estes sais arrastados no produto final, podem apresentar consequências nefastas nos equipamentos a jusante, pelo que devem ser devidamente removidos numa ou mais unidades de lavagem neutra (Berretta, 2012).

2.3 A extração líquido-líquido

A extração líquido-líquido consiste na separação de um ou mais compostos (soluto) que se encontram em solução (diluyente), por transferência para um solvente que, ao ser adicionado à solução inicial, deverá criar uma nova fase no sistema. O solvente e o diluyente devem ser total ou parcialmente imiscíveis, e o soluto deve ter maior afinidade com o solvente. Exemplificando para uma mistura binária, a remoção de um soluto dissolvido num diluyente, por meio da adição de um solvente, será tanto mais efetiva quanto maior for a afinidade do solvente com o soluto e menor a deste com o diluyente (Seader e Henley, 2006). A maior solubilidade do soluto no solvente apresenta-se como o requisito essencial para a eleição de um solvente. Para além disso, o solvente deve apresentar uma elevada seletividade para o soluto em detrimento do diluyente. Para facilitar as etapas posteriores, separação das fases e recuperação do solvente, este deverá exibir diferença significativa de densidade em relação ao diluyente e de volatilidade em relação ao soluto. (Ullmann, 2013b; Seader e Henley, 2006)

Embora esta operação de separação seja uma técnica bem estabelecida à escala laboratorial, piloto ou industrial, por necessitar de uma outra operação de separação a jusante na indústria é frequente ser empregue como uma etapa complementar ou de preparação para a destilação. A seleção do processo de separação é baseada, fundamentalmente, em

pressupostos económicos. A escolha requer uma análise de cada caso específico mas, tendo em consideração a natureza do sistema, é possível identificar condições para as quais a extração é viável e poderá apresentar vantagens relativamente à destilação. De um modo geral, e de acordo com Richardson *et al.* (2002), Ullmann (2013b) e Seader e Henley (2006), a extração líquido-líquido será aplicável quando:

- os componentes a separar apresentam volatilidades relativas muito próximas;
- a temperatura de ebulição dos compostos é muito elevada
- a mistura inicial apresenta azeótropos;
- o diluente e o soluto são de natureza química diferente;
- há uma diferença considerável entre a solubilidade do soluto no solvente e no diluente;
- algum dos componentes iniciais é sensível ao aquecimento;
- o soluto está presente em concentrações muito baixas na mistura.

A extração pode ser levada a cabo em regime fechado ou contínuo. Contudo, independentemente do modo de funcionamento, esta comporta três etapas (Richardson *et al.*, 2002):

- Promoção do contacto entre a mistura a separar e o solvente;
- Separação das duas fases resultantes (por exemplo, por decantação);
- Recuperação do solvente (destilação ou cristalização, por exemplo).

As três etapas anteriores podem realizar-se em diferentes equipamentos ou, dependendo do regime de funcionamento e do tipo de equipamento, as duas primeiras podem decorrer no mesmo equipamento. Este é o caso da operação em regime fechado (Richardson *et al.*, 2002).

A maioria dos extratores opera em regime contínuo, sendo as colunas de extração, as centrífugas e a combinação misturador-decantador (McCabe *et al.*, 2001) os tipos de extratores mais representativos. É neste último exemplo que se enquadra a tecnologia usada para lavagem alcalina na CUF-QI. No misturador-decantador a circulação das duas fases pode ocorrer de três formas: cocorrente, corrente cruzada e contracorrente. Esta última é a configuração mais adotada na prática pois, para a mesma quantidade de solvente e número de andares de equilíbrio, é a que permite a remoção de maior quantidade de soluto e, em

determinadas condições, possibilita mesmo a extração completa do soluto (Seader e Henley, 2006).

Na extração líquido-líquido é comum utilizar o coeficiente de distribuição ou de partição, K_i (Equação 2.2), para quantificar a distribuição do composto i entre as duas fases. Uma vez que se está perante uma extração entre fluidos imiscíveis, esta equação pode ser aplicada com precisão (Richardson *et al.*, 2002), sendo fundamental conhecer a concentração do composto i em cada fase.

$$K_i = \frac{\text{Concentração } i \text{ na fase aquosa}}{\text{Concentração } i \text{ na fase orgânica}} = \frac{C_{i \text{ aquosa}}}{C_{i \text{ MNB}}} \quad (\text{Eq. 2.2})$$

2.4 Lavagem alcalina do mononitrobenzeno na CUF-QI

O trabalho aqui apresentado incide sobre a etapa de lavagem alcalina do MNB ácido no processo de nitração adiabática na CUF-QI. Como referido anteriormente, uma grande fração do mononitrobenzeno produzido é submetido a um processo de hidrogenação para obtenção de anilina. O bom desempenho do catalisador na hidrogenação do MNB a anilina é facilmente comprometido pelo teor de nitrofenóis contidos no mononitrobenzeno. Assim, é frequente incluir mais que uma etapa de lavagem alcalina do MNB no processo de nitração adiabática (Boyd *et al.*, 2001; Berretta, 2012). Esta é realizada pela dispersão das duas fases, orgânica e aquosa nos misturadores estáticos dos lavadores levando à transferência dos compostos alvo – os nitrofenóis – da fase orgânica para a aquosa (Boyd *et al.*, 2001; Berretta, 2012).

O recurso a mais de um lavador alcalino é também aplicado no processo da CUF-QI, como ilustrado de forma simplificada na Figura 2.4. A unidade de lavagem alcalina é constituída por vários conjuntos misturador-decantador designados por lavadores. Estes equipamentos são frequentemente selecionados pela simplicidade de operação, gama de caudais, facilidade de limpeza e manutenção reduzida (Taylor e Malcolm, 1995). A mistura entre as duas fases é promovida por alhetas estáticas, no interior de uma tubagem cilíndrica. Estes misturadores estáticos são frequentemente utilizados em processos contínuos envolvendo fluidos imiscíveis, devido à sua capacidade de promover a formação de finas gotículas de um

líquido, a fase dispersa, no seio de um outro, a fase contínua, com base nas propriedades dos fluidos e nas condições do escoamento (Legrand *et al.*, 2001). À fase de mistura segue-se a separação por ação da gravidade num decantador onde a mistura permanece durante o tempo necessário à completa separação das fases. A temperatura é um fator importante para uma boa separação, pelo que em geral não deve ser inferior a 20°C, sendo o limite superior determinado pelas propriedades dos líquidos em jogo (Taylor e Malcolm., 1995). Também a velocidade de escoamento da fase dispersa deve ser tida em conta, pelo que a experiência industrial dita uma velocidade na ordem dos 3 a 6 cm/s (Taylor e Malcolm., 1995). Velocidades superiores podem resultar numa turbulência excessiva, enquanto que se inferiores ao valor recomendado podem conduzir a diferentes padrões de escoamento no lavador (Taylor e Malcolm., 1995).

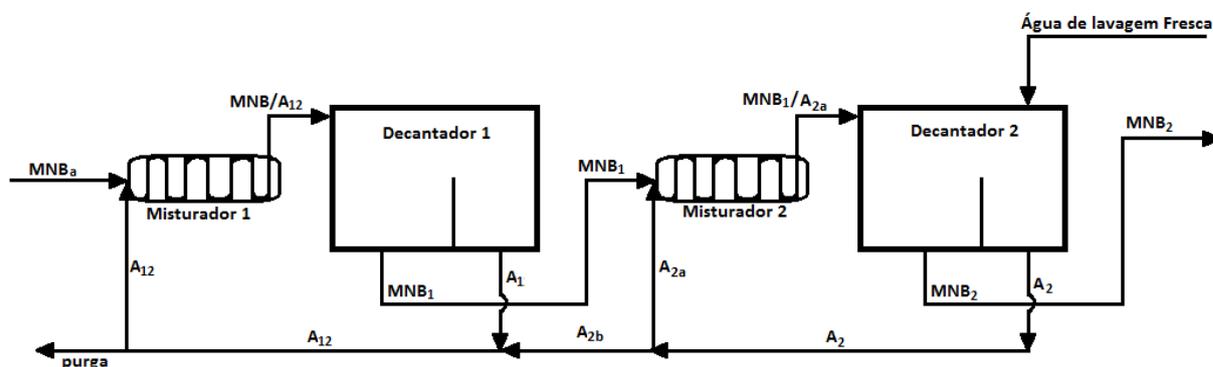


Figura 2.4- Esquema da etapa de lavagem alcalina no processo de produção de MNB.

Como a Figura 2.4 ilustra, o segundo lavador alcalino é em tudo semelhante ao primeiro.

A operação de lavagem ocorre em contínuo e em contracorrente. O mononitrobenzeno proveniente da lavagem ácida, MNBa, entra no primeiro lavador alcalino e a água de lavagem fresca no segundo lavador, em extremos opostos do processo de extração, de modo a aumentar a eficiência da lavagem, mantendo a driving-force aproximadamente constante ao longo de toda a extensão do processo.

O MNBa proveniente da lavagem ácida alimenta o primeiro misturador estático, onde é promovido o contacto líquido-líquido com a água de lavagem A12. Esta água de lavagem, para além do excesso de amónia, agente extrator, apresenta na sua composição uma concentração elevada em nitrofenolatos de amónio, uma vez que resulta da recirculação da fase aquosa recolhida no primeiro decantador (A1) e de parte da fase aquosa recolhida no

segundo decantador (A2b). Apesar desta composição, quando a A12 entra em contacto com o MNBa, dá-se a reação de formação dos nitrofenolatos de amónio seguida da transferência da fase orgânica para a aquosa, reduzindo em cerca de 80% os nitrofenóis contidos no MNB ácido (CUF, 2006).

A mistura segue para o primeiro decantador onde ocorre a separação de fases. A fase aquosa A1, ou extrato, por ser a fase mais leve, transborda para o segundo compartimento onde é recolhida e misturada à saída com parte da água de lavagem A2b, resultando na água de lavagem A12, como referido anteriormente. Parte desta corrente é então enviada para o misturador estático 1 e a fração remanescente é purgada do sistema de lavagem alcalina. Esta corrente de purga é muito importante na medida em que é através do seu caudal que se controla a quantidade de água no sistema, assim como a concentração de nitrofenolatos na corrente A12 (CUF, 2006) que deve manter-se entre 0,7% a 1,4% (m/m) (Carr *et al.*, 1986).

A fase orgânica MNB₁, também designada por refinado, é transferida da base do primeiro compartimento do primeiro decantador para o segundo misturador estático onde é misturada com parte da água de lavagem A2a proveniente do segundo decantador alcalino, Figura 2.4. Esta corrente A2a contém os mesmos compostos que a água de lavagem A12, mas em menor concentração. Tal como no primeiro lavador, depois do misturador estático 2, a mistura passa para o segundo decantador onde ocorre a separação de fases. O novo refinado, MNB₂ ou MNB lavado, sai pela base do compartimento principal, ao passo que a fase aquosa A2 transborda para o segundo compartimento, permitindo a sua recolha (A2) (CUF, 2006).

O efluente da lavagem alcalina, corrente de purga, contém o agente de lavagem básico, os nitrofenóis e parte da fase orgânica que fica retida na água, como o benzeno (100-3000 ppm) e MNB (1000-10000 ppm) (Boyd *et al.*, 2001; Knauf *et al.*, 2008b). Esta água residual é frequentemente designada por efluente rico. O seu tratamento é ainda alvo de estudo e desenvolvimento pois a presença de nitrofenóis, tóxicos para os microrganismos, inviabiliza o tratamento biológico. Atualmente as principais técnicas de tratamento deste efluente são: a incineração direta; o tratamento térmico (150°C a 500°C) na ausência de oxigénio e a alta pressão; a digestão alcalina a elevada temperatura; a precipitação ácida e a oxidação e adsorção em carbono ativado (Boyd *et al.*, 2001; Knauf *et al.*, 2008b). Estas técnicas não são atrativas do ponto de vista económico e ambiental. Os estudos mais recentes centram-se no

tratamento por oxidação supercrítica, que produz um efluente mais limpo e que pode ser recirculado para a lavagem ou diretamente descarregado (Boyd *et al.*, 2001). Uma das preocupações na etapa de lavagem alcalina é a utilização de um caudal mínimo de água sem todavia comprometer a qualidade do MNB final. No sistema convencional é frequente utilizar cerca de 0,15 a 0,25 kg de água por kg de MNBa a lavar. Esta água é, geralmente, desmineralizada ou de elevada pureza (Boyd *et al.*, 2001). No sistema de lavagem, na Figura 2.4, a implementação de recirculação da água de lavagem, reduz a proporção de água fresca necessária por kg de MNBa a lavar e, conseqüentemente, o caudal de efluente rico.

2.4.1 Fatores que influenciam a extração dos nitrofenóis

2.4.1.1 Força ácida

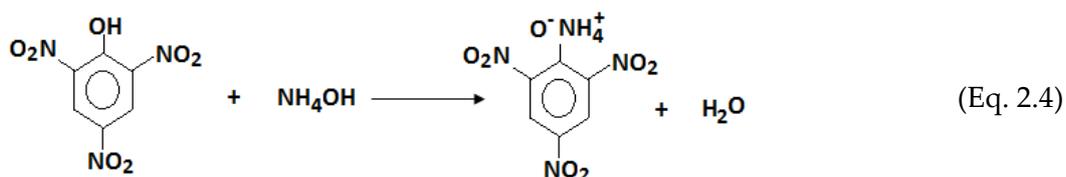
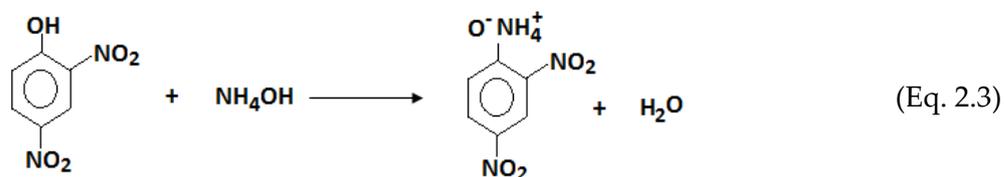
A eficiência de remoção dos dois nitrofenóis, DNF e TNF, pode não ser necessariamente igual, já que são moléculas diferentes com estruturas químicas distintas. A facilidade de ionização de um ácido, neste caso o DNF e o TNF, está intimamente relacionada com a sua força e é influenciada essencialmente por dois fatores: a força da ligação hidrogénio-radical e a polaridade da molécula. Quanto mais forte for esta ligação, mais difícil se torna a formação de ligações H-OH₂⁺, e conseqüentemente menor a força do ácido. Pelo contrário, quanto maior for a polaridade da ligação, maior a facilidade desta se quebrar, tornando o ácido mais forte (Chang, 2005; Atkins e Jones, 2008).

A força de um ácido é medida através do valor da sua constante de ionização ácida, k_a , ou pelo seu logaritmo negativo, pK_a , que traduzem o poder de ionização no equilíbrio. Para uma dada temperatura, quanto maior o valor de k_a e menor o valor de pK_a , mais forte é o ácido. De notar que um ácido forte se ioniza completamente em solução, pelo que o uso destas constantes faz sentido apenas para medir a força de ácidos fracos, os mais comuns na natureza (Chang, 2005; Atkins e Jones, 2008).

Uma vez que a solubilidade do composto está intrinsecamente relacionada com a sua polaridade, pode afirmar-se que, o TNF por apresentar maior solubilidade (1,4g/100mL de água (InChem, 2013b)) que o DNF (0,14g/100mL de água (InChem, 2013a)) é o ácido mais forte. Esta informação pode ser confirmada pela diferença nos valores de pK_a a 25°C: $pK_{aTNF} = 0,42$ e $pK_{aDNF} = 4,07$ (Lide, 2006).

2.4.1.2 Solubilidade

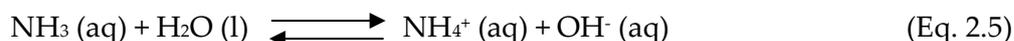
Como referido na secção anterior, os ácidos orgânicos (DNF e TNF) contidos no MNBa são muito pouco solúveis em água (Inchem, 2013a e b). Para promover a sua remoção é adicionada uma base fraca, a amónia, que neutraliza os ácidos e conduz à formação de sais, os nitrofenolatos de amónio (Carr *et al.*, 1986; Berretta, 2012). As reacções de formação do dinitrofenolato e trinitrofenolato de amónio estão representadas nas equações 2.3 e 2.4, respetivamente. Estes sais apresentam maior afinidade com a fase aquosa do que com a fase orgânica o que viabiliza a sua transferência do MNBa para a água de lavagem. É curioso registar que a relação entre a solubilidade destes sais em água é inversa à do TNF e DNF sendo o dinitrofenolato de amónio mais solúvel em água que o trinitrofenolato. De acordo com a literatura a solubilidade do dinitrofenolato e do trinitrofenolato são, respetivamente: 5,2% (m/m), com um excesso de amónia de 0,5% (m/m) a 100°C (Boyd *et al.*, 2001); 1,1% (m/m), a 20°C (Inchem, 2013c).



2.4.1.3 Efeito do lã comum

Análises à água de lavagem alcalina da fábrica mostram que, para além dos nitrofenolatos de amónio e da amónia, existe também no sistema carbonato de amónio. O dióxido de carbono, provavelmente proveniente da oxidação dos compostos orgânicos durante a nitração, dá origem a carbonato de amónio no segundo lavador. A presença de amónia, em dois solutos diferentes, origina o chamado efeito do lã comum.

Este efeito tem repercussão na ionização do amoníaco (NH₃) conducente à formação de amónio (NH₄⁺). Na presença de apenas amoníaco em solução, ocorre a formação dos iões NH₄⁺ e OH⁻, apresentada na equação 2.5. Como referido anteriormente, a amónia é responsável pela extração dos nitrofenóis da fase orgânica, por formação de sais, que apresentam maior afinidade com a fase aquosa do que os ácidos orgânicos que lhes deram origem (Equações 2.3 e 2.4).



Em solução aquosa o carbonato de amónio dissocia-se muito facilmente em iões NH₄⁺ e CO₃²⁻, o que provoca um excesso de ião amónio em solução. Pelo princípio de Le Chatelier, o sistema vai tender para o equilíbrio, que neste caso conduz ao consumo de amónia e conseqüentemente à precipitação dos sais de amónio, reduzindo, assim, a extração dos nitrofenóis da fase orgânica para a fase aquosa (Chang, 2005; Atkins e Jones, 2008).

2.4.2 Agentes de lavagem alcalina

São vários os produtos químicos alcalinos que podem ser usados na lavagem dos nitrofenóis: hidróxido de potássio; hidróxido de sódio, carbonato de sódio; bicarbonato de sódio; amónia; entre outros. No entanto, os mais usados na indústria são o hidróxido de sódio e a amónia (Carr *et al.*, 1986; Boyd *et al.*, 2001; Berretta, 2012)).

A amónia é uma base mais fraca do que a soda cáustica pelo que a lavagem alcalina com esta base torna-se menos eficiente. Para melhorar a eficiência da remoção de nitrofenóis deve adicionar-se um excesso de amónia, entre 0,2% a 1,0%, base molar (Boyd *et al.*, 2001). Este excesso acaba por se traduzir numa perda constante deste composto e num consumo de amónia significativamente superior ao do processo de lavagem com soda cáustica. Por outro lado, a pressão de vapor elevada, permite que parte da amónia contida no efluente rico seja recuperada e reutilizada antes de este ser submetido a tratamento (Boyd *et al.*, 2001).

Para além do maior consumo, também os nitrofenolatos de amónio são menos solúveis em água que os nitrofenolatos de sódio. Para colmatar esta diferença de solubilidade, a lavagem

com amónia deve decorrer na gama de 50°C a 80°C, para manter a solubilidade destes sais em água (Boyd *et al.*, 2001).

Apesar de a soda cáustica apresentar maior eficiência na remoção dos nitrofenóis, quando o tratamento do efluente rico é a incineração, a amónia torna-se preferível devido à composição de cinzas de combustão e ainda pelo facto de o hidróxido de sódio conduzir à formação de incrustações nos equipamentos (Boyd *et al.*, 2001). Uma vez que na CUF-QI o efluente rico é incinerado, o agente de extração utilizado neste estudo e no processo industrial é a amónia.

3 Descrição Técnica

3.1 Caraterização das correntes da fábrica

No processo industrial a lavagem alcalina do MNB consiste em dois estágios em diferentes lavadores como ilustrado na Figura 2.4. Apesar de este estudo visar apenas a primeira etapa de lavagem alcalina, que ocorre no primeiro lavador, para contextualizar este trabalho considerou-se pertinente a caraterização de todas as correntes envolvidas na etapa de lavagem alcalina do processo industrial. A Figura 2.4 ilustra a designação atribuída a cada uma das correntes nesta secção da fábrica:

- MNBa, corrente orgânica que sai do lavador ácido e entra no primeiro lavador alcalino;
- MNB₁, corrente orgânica que sai do primeiro lavador alcalino e entra no segundo;
- MNB₂, corrente orgânica à saída do segundo lavador alcalino;
- A12 e A2a são as correntes de água de lavagem que entram no primeiro e segundo lavadores alcalinos, respetivamente.

A avaliação da composição destas correntes permite determinar a eficiência do processo atual de lavagem alcalina na fábrica, que será referência para avaliação dos resultados dos vários testes laboratoriais realizados no âmbito deste estudo e a apresentar no Capítulo 4. Na Tabela 3.1 está registada a composição das várias correntes da secção de lavagem no que respeita os compostos relevantes para este estudo – amónia, carbonato de amónio e nitrofenóis (dinitrofenol e trinitrofenol). Por razões de confidencialidade, e ao longo de todo o trabalho, a concentração de cada um destes compostos está normalizada, o que justifica serem apresentadas como grandezas adimensionais. Uma vez que o volume (1 L) das amostras das correntes industriais MNBa e A12 recolhidas numa fase inicial se revelou insuficiente para a concretização de todos os ensaios, foi efetuada uma nova recolha no mês de Dezembro. Relativamente à corrente A12, é também apresentada a sua massa volúmica. Esta propriedade é utilizada para a realização dos balanços mássicos, necessária para o

cálculo do coeficiente de partição dos nitrofenóis nas fases orgânica e aquosa, após a lavagem alcalina.

Tabela 3.1- Caracterização das correntes da secção de lavagem da fábrica de nitração adiabática.

Data da recolha	Corrente	Massa volúmica (kg/m ³)	Amónia	Carbonato de amónio	Nitrofenóis		
					DNF	TNF	Total
22.Out.2012	MNBa	-	-	-	0,49	0,32	0,80
	MNB ₁	-	-	-	0,02	0,11	0,13
	MNB ₂	-	-	-	5,71x10 ⁻⁴	0,04	0,04
	A12	998	1,72	1,07	5,01	2,55	7,56
	A2	-	-	-	0,67	0,62	1,29
06.Dez.2012	MNBa	-	-	-	0,50	0,29	0,79
	A12	994	1,57	1,00	4,47	2,42	6,88

Pela análise da Tabela 3.1 verifica-se que a composição e a massa volúmica das correntes dependem da data de recolha. Estas diferenças são resultado das oscilações inerentes ao normal desenvolvimento da atividade industrial, mas não irão afetar a análise e conclusões alcançadas com este trabalho.

Na Tabela 3.1 observa-se que, na lavagem alcalina do MNB, o teor de DNF no MNB é reduzido de 0,49 para 0,02 no primeiro lavador, sendo removido quase na totalidade no segundo lavador. O mesmo não acontece com o TNF, que na corrente MNB₂ ainda apresenta uma concentração de 0,04.

A eficiência de lavagem do composto *i* pode ser calculada pela Equação 3.1

$$\eta_{L,i} = \frac{\text{Variação da concentração de } i}{\text{Concentração inicial de } i} = \frac{C_{0i} - C_{fi}}{C_{0i}} \times 100 \quad (\text{Eq. 3.1})$$

Onde C_{0i} e C_{fi} são as concentrações inicial e final do composto em análise.

Utilizando esta equação para calcular a eficiência atual do processo de lavagem na fábrica obtêm-se os valores na Tabela 3.2. Estes resultados indicam que a capacidade de remoção é superior para o DNF, não atingindo 70% no caso do TNF. Os resultados obtidos não dependem do lavador em análise.

Tabela 3.2- Eficiência de lavagem dos nitrofenóis na fábrica de nitração adiabática.

	Eficiência de lavagem (%)	
	DNF	TNF
1º lavador	95,1	65,9
2º lavador	97,6	63,9

3.2 Ajuste da composição da água de lavagem alcalina

O processo de nitração adiabática envolve duas fases líquidas (l/l). As correntes MNB_a, MNB₁ e MNB₂ correspondem à fase orgânica do processo e a remoção dos nitrofenóis decorre por extração para uma fase aquosa – a água de lavagem. Neste processo de extração emprega-se amónia como agente extrator. Assim, à água de lavagem é adicionada amónia em concentração previamente definida. Todavia, o carbonato de amónio presente no circuito de lavagem também constitui uma fonte de amónia cujo efeito na lavagem se pretende compreender.

O objetivo deste estudo consiste em perceber o papel das concentrações de amónia e de carbonato de amónio na água de lavagem, pelo que os ensaios de lavagem se realizam com diferentes concentrações destes compostos.

3.2.1 Controlo da concentração de amónia e de carbonato de amónio

De acordo com os valores na Tabela 3.1, a água de lavagem A12 utilizada no primeiro lavador alcalino do processo industrial apresenta uma concentração de amónia entre 1,57-1,72 e na gama 1,00 a 1,07 para o carbonato de amónio.

Uma vez que se pretende avaliar a influência da concentração destes compostos no processo de lavagem alcalina, incluindo concentrações inferiores às medidas em A12, foi necessário confirmar a possibilidade de reduzir o conteúdo em amónia e carbonato de amónio em A12.

A redução da concentração de amónia na amostra de água de lavagem requer um procedimento que envolve o aquecimento e agitação moderada da água de lavagem. Estes promovem a evaporação da amónia, componente mais volátil da mistura, cujo ponto de

ebulição varia com a concentração, que para amónia a 25% (m/m) se encontra na gama de 38°C a 100°C. Antes de promover a libertação da amónia, há que solubilizar os nitrofenóis contidos na água de lavagem. Para que esta operação ocorra sem alterar a composição da água procede-se ao aquecimento de todo o volume de amostra remanescente em frasco fechado. A temperatura de aquecimento é uma variável crítica, sendo mantida a temperatura igual à dos lavadores da fábrica de MNB, valor que foi utilizado para a normalização da temperatura ao longo deste estudo.

O teste de validação do processo de diminuição de concentração do solvente na água de lavagem foi realizado por aquecimento da solução A12 num Erlenmeyer colocado sobre uma placa de aquecimento com agitação magnética, até uma temperatura de 0,68. O teste decorreu durante 2h25min e ao longo desse período retiraram-se amostras de água que foram analisadas para avaliar a evolução da concentração de amónia e carbonato de amónio. Os resultados estão compilados na Tabela 3.3.

Tabela 3.3 – Variação do teor de amónia e carbonato de amónio na água de lavagem A12 durante aquecimento.

Tempo decorrido [min]	Temperatura	Agitação	Amónia	Carbonato de Amónio
0	-	Não	1,28	na
25	0,42	Sim	1,25	na
50	0,68	Sim	0,90	0,36
80	0,68	Sim	0,68	na
145	0,68	Sim	0,40	0

na – não analisada

Pela análise da Tabela 3.3, conclui-se ser possível baixar o teor em amónia por aquecimento da solução sob agitação. À temperatura máxima de 0,68, foi possível reduzir para cerca de um terço a concentração de amónia na água de lavagem A12. Verifica-se ainda que, em simultâneo à evaporação de amónia, ocorre a redução da concentração de carbonato de amónio, obtendo-se uma solução final onde este composto não está presente.

Nos ensaios em que se pretende uma concentração de amónia superior à registada na A12 recolhida na fábrica adiciona-se um dado volume de solução de amónia a 25% (m/m) de acordo com a concentração final pretendida para o ensaio. A correção da concentração em carbonato de amónio é efetuada por adição deste composto recolhido numa corrente de

purga da fábrica de MNB. Todavia, a amostra da corrente de purga tem que ser tratada para se obter o carbonato de amónio. Esse procedimento é descrito na secção seguinte.

3.2.2 Obtenção do carbonato de amónio

O carbonato de amónio utilizado é proveniente de uma das correntes de purga da fábrica de MNB, tendo sido o volume recolhido submetido a um processo de concentração.

Uma vez recolhida uma amostra significativa desta corrente, a solução é sujeita a aquecimento em banho térmico à temperatura a que operam os lavadores da fábrica. O aquecimento decorre num balão a que é acoplada uma coluna de fracionamento que, por sua vez, é ligada a um condensador. Na coluna e no condensador há circulação externa de água fria, para arrefecimento. Um esquema da montagem é apresentado na Figura 3.1.

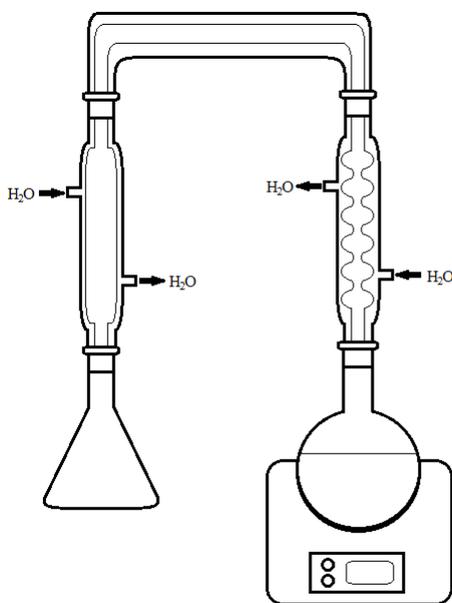


Figura 3.1– Montagem experimental para concentração de solução de carbonato de amónio.

Ao longo do processo de evaporação verifica-se a deposição de um sólido branco sublimado, o carbonato de amónio, que é arrastado na corrente de vapor, e se fixa sobre as paredes internas da coluna e do condensador. No final da operação, que decorre durante aproximadamente 2 h, o carbonato de amónio sólido é recolhido das paredes das colunas para um frasco que deve ser mantido fechado e afastado de fontes de calor.

3.3 Montagem laboratorial para estudo da lavagem alcalina do MNB

Para estudar a lavagem alcalina à escala laboratorial recorreu-se a um conjunto de seis tubos, aqui designados por tubos extratores, como ilustrado na Figura 3.2.

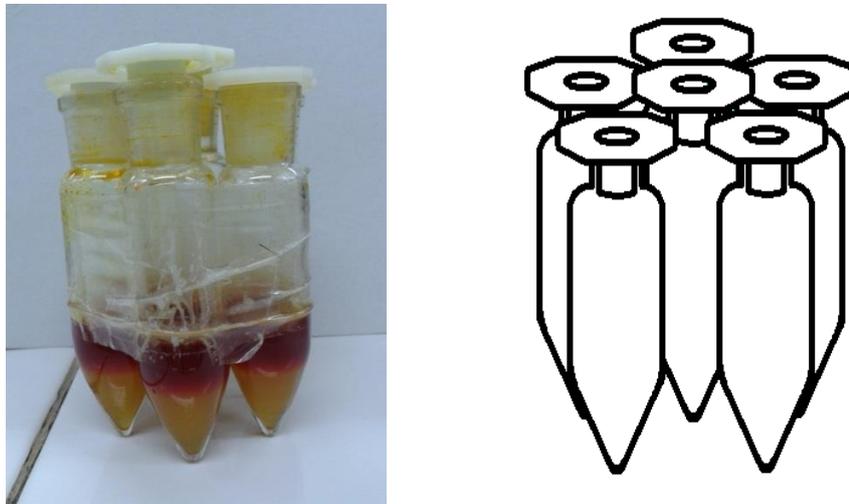


Figura 3.2- Conjunto de seis tubos extratores: fotografia à esquerda e esquema à direita.

Esta opção visou garantir que em cada ensaio as condições de temperatura, agitação e tempo de decantação fossem exatamente iguais nos seis tubos. Cada tubo tem um volume de 50 mL e foi carregado com 10 mL de MNBa e 15 mL de A12. A concentração de amónia e carbonato de amónio na A12 variou de tubo para tubo. Este conjunto de seis tubos permitiu seis experiências diferentes em simultâneo, que constituíram um ensaio, em que se estuda a variação da concentração inicial do agente extrator em análise (amónia e/ou carbonato de amónio). Em todos os ensaios, o sexto tubo foi utilizado para controlo ou como um branco. Neste tubo, a concentração de amónia e carbonato de amónio não foi alterada, correspondendo às condições da fábrica. Este tubo passará a ser designado por Tubo B.

O conjunto de seis tubos, unidos, era introduzido num banho térmico. Para garantir que a extração decorria à temperatura da lavagem alcalina no processo industrial, no início do ensaio a temperatura da solução no interior dos tubos foi medida com um termómetro de

resistência Extech Instruments, equipado com uma sonda de platina (Pt 385, 100 Ω), que possibilita a medição de temperatura na gama -200°C a 800°C . Verificou-se que para que a temperatura no interior dos tubos fosse a pretendida, a temperatura no banho teria que ser 1°C superior.

3.4 Reagentes

As amostras da fábrica e os reagentes utilizados nos ensaios e nos métodos de análise foram:

- MNBa
- água de lavagem A12
- carbonato de amónio
- amónia a 25% (m/m), Fluka
- hidróxido de sódio 1N, Merck
- ácido clorídrico 20 N, Merck
- cloreto de cálcio (solução) , Merck, >99,5%
- acetonitrilo , Merck, >99,9%
- dihidrogenofosfato de potássio, Merck, >99,5%

3.5 Procedimento experimental

O procedimento descrito corresponde a um ensaio experimental onde foram testadas cinco lavagens alcalinas com diferentes composições de água de lavagem e realizada lavagem de controlo no sexto tubo, Tubo B.

1. Preparação das amostras do agente de extração, percorrendo as seguintes etapas:
 - Dissolução dos nitrofenóis no volume disponível de água de lavagem A12 por meio de aquecimento em banho térmico à temperatura do ensaio, durante 30 a 60 min;
 - Transferência de 100 mL da água de lavagem A12 para um balão de Erlenmeyer;
 - Transferência de 15 mL da água de lavagem A12 para o Tubo B;

- Redução do teor de amónia e de carbonato de amónio no volume de água A12 restante, seguindo o procedimento descrito na Secção 3.2.1;
 - Quantificação das concentrações de amónia e carbonato de amónio atingidas, por titulação e gravimetria, respetivamente;
 - Transferência de 20 mL da água de lavagem A12 para cada um dos tubos 1 a 5;
 - Adição de amónia e/ou de carbonato de amónio de acordo com a concentração pretendida;
 - Análise da composição final da A12 obtida em cada um dos tubos 1 a 5. Registo do valor;
 - Remoção do excesso de A12 até o volume em cada tubo perfazer 15 mL.
2. Pré-aquecimento do MNBa no banho térmico.
 3. Adição de 10 mL de MNBa a cada um dos seis tubos.
 4. Lavagem alcalina a temperatura constante ao longo de duas etapas:
 - 1: Mistura das fases orgânica e aquosa mediante agitação manual do conjunto de seis tubos extratores mergulhados no banho, duração 1 minuto;
 - 2: Separação de fases garantida pelo repouso dos tubos durante 5 minutos.
 5. Recolha e pesagem de uma amostra da fase orgânica. Repetição para todos os tubos;
 6. Preparação da amostra recolhida para análise por HPLC, o que inclui os seguintes passos:
 - Adição de igual volume de soda cáustica 1 N (1:2) para extração dos nitrofenóis, após agitação vigorosa;
 - Adição de água para diluição da mistura obtida no passo anterior (1:5);
 - Separação das duas fases por centrifugação durante 1 minuto.
 7. Recolha de uma amostra da fase aquosa resultante do processo de centrifugação para análise por HPLC.

O conjunto de composições de água de lavagem testadas, e os ensaios respetivos, está compilado no Apêndice A, Tabela A.1.

3.6 Métodos Analíticos

O trabalho experimental desenvolvido exige a análise química da composição das soluções utilizadas, desde as soluções recolhidas no processo até às soluções resultantes do estudo de extração alcalina. Nas soluções aquosas extratoras os compostos químicos a quantificar são os agentes de lavagem em estudo: a amónia e o carbonato de amónio. Cada um destes compostos é analisado por uma técnica diferente. Estas soluções contêm também compostos orgânicos do processo de nitração adiabática, residindo o interesse deste trabalho na quantificação de dois produtos secundários que devem ser removidos do MNB: o dinitrofenol (DNF) e o trinitrofenol (TNF).

3.6.1 Determinação do teor em amónia

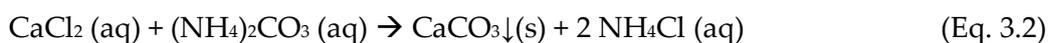
A quantificação do teor em amónia na água de lavagem fez-se por titulação utilizando um titulador automático da Metrohm, modelo 751 GPD, Titrino. Este aparelho tem um método específico, já introduzido e calibrado, e que foi utilizado neste trabalho. Para a análise do teor em amónia pesa-se, para um copo de 100 mL, 0,5 a 2 g da água de lavagem A12, regista-se esse valor e dilui-se com água desmineralizada. Introduce-se neste copo uma barra magnética, o eléctrodo, a sonda de temperatura e “burette tip” e coloca-se no titrino. Como agente titulante é utilizado ácido clorídrico 20 N. Define-se o método para solução rica em amónia, introduz-se o valor da massa de amostra pesada e a titulação decorre por adição controlada do titulante, com registo da curva de titulação em tempo real. Assim que o equipamento deteta o ponto de equivalência, pára a titulação e fornece um relatório com os resultados da análise da amostra.

3.6.2 Determinação do teor em carbonato de amónio

O teor em carbonato de amónio na água de lavagem é determinado por gravimetria.

Introduce-se um excesso de solução de cloreto de cálcio a 20% (m/m) (CaCl_2) num copo de 100 mL. À solução de CaCl_2 junta-se uma amostra de 3 a 5 g de A12, pesada com rigor, regista-se o valor e dilui-se com água desmineralizada. Forma-se um precipitado branco de carbonato

de cálcio, muito pouco solúvel em água ($K_s = 6,6 \times 10^{-4} \text{g}/100\text{gH}_2\text{O}$) (Lide, 2006). A reação de precipitação é traduzida pela Equação 3.2.



O precipitado é filtrado sob vácuo, com um papel de filtro previamente pesado. O filtro com o carbonato de cálcio é colocado sob uma placa de aquecimento para secar e depois de seco é novamente pesado. A diferença do valor da massa registada nas duas pesagens corresponde à massa de carbonato de cálcio obtida. Pela estequiometria da reação na Eq 3.2, é sabido que o número de moles de carbonato de amónio na amostra de A12 analisada é igual ao número de moles de carbonato de cálcio obtidas, desde que se assegure que todo o carbonato precipita. Esta condição é garantida utilizando um excesso de solução de cloreto de cálcio.

3.6.3 Análise dos nitrofenóis por HPLC

Para efetuar a análise de nitrofenóis usou-se Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC).

A cromatografia líquida de alta eficiência é o método analítico mais usado quando se pretende fazer análise a compostos não voláteis. Esta técnica envolve a injeção automática de uma pequena amostra da solução a analisar (fase móvel), que por ação da alta pressão provocada por uma bomba, vai ser forçada a atravessar uma coluna de enchimento (fase estacionária). Esta coluna é constituída por partículas de diâmetro muito reduzido (3 a 5 μm). Ao atravessar a coluna os componentes da fase móvel vão desenvolver interações físicas e/ou químicas com as moléculas do enchimento da coluna. Assim, a afinidade de cada composto com a coluna leva a que cada componente da solução apresente o seu tempo de retenção característico. No final da coluna, os componentes são detetados por um dispositivo de fluxo contínuo, o detetor, que mede a quantidade de cada composto, resultando a informação final num cromatograma (Agilent Technologies, 2013).

O cromatógrafo disponível na empresa é da marca Hitachi Elite LaChrom. A coluna utilizada é do tipo de fase reversa e é operada a um caudal de 1mL/min por método analítico isocrático, estando o forno à temperatura de 30°C. O eluente é constituído por uma mistura

de acetonitrilo e de dihidrogenofosfato de potássio. Cada análise tem uma duração de 13 min, no final da qual já todos os compostos de interesse (DNF e TNF) foram detetados.

Por se tratar de uma coluna de fase reversa, a fase estacionária é apolar e conseqüentemente a fase móvel é forçosamente polar. Assim, a fase orgânica não pode ser diretamente analisada por HPLC, pelo que os nitrofenóis devem ser extraídos para uma solução aquosa. A soda cáustica apresenta uma eficiência muito elevada na remoção de nitrofenóis, e é esta base que é selecionada para agente extrator do DNF e TNF. Uma vez estes compostos extraídos para um meio aquoso há ainda que diluir a solução com água, até se atingir a gama de calibração do aparelho. No caso de análise aos nitrofenóis extraídos para a água de lavagem, já em fase aquosa, realiza-se apenas a etapa de diluição.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

O estudo da lavagem alcalina do mononitrobenzeno decorreu em diferentes etapas e recaiu sobre o primeiro dos lavadores alcalinos no processo industrial. Numa primeira fase, o objetivo centrou-se no teste da viabilidade de reprodução das condições de lavagem industrial no laboratório e na definição da gama de concentração de amónia a empregar no estudo.

Os primeiros resultados apontaram para o interesse em considerar uma outra fonte de ião amónio nesta operação de separação, o carbonato de amónio. O carbonato de amónio circula na água de lavagem alcalina da fábrica de nitratação adiabática e foi considerado que, para aproximar o estudo laboratorial do processo industrial, a sua presença não poderia ser ignorada. Assim, o corpo principal do trabalho experimental aqui reportado sobre a extração do di- e trinitrofenol do mononitrobenzeno ácido avalia a influência da concentração de dois compostos na água de lavagem: a amónia e o carbonato de amónio. Numa primeira etapa é estudada a influência do teor em amónia e, numa segunda etapa, a contribuição do carbonato de amónio é analisada a dois níveis de concentração de amónia na água de lavagem.

No apêndice A, apresenta-se a Tabela A.1 que resume as condições experimentais utilizadas e os principais resultados obtidos.

4.1 Ensaio Preliminar

A execução de ensaios preliminares é de extrema importância pois permite verificar a operacionalidade do sistema de lavagem, quer do ponto de vista da utilização da montagem laboratorial descrita na secção 3.3, quer da definição das condições operatórias dos ensaios futuros.

Na Tabela 4.1 apresentam-se os resultados de um ensaio preliminar do processo de lavagem alcalina em laboratório, realizado à temperatura do processo de lavagem na fábrica, e

utilizando as correntes A12 e MNBa, recolhidas a 22 de Outubro, numa razão volumétrica de 1,5. Neste ensaio, a concentração de amónia variou entre tubos extratores (como descrito no Capítulo 3) e esse facto está refletido nos resultados obtidos para as concentrações dos nitrofenóis no MNB, após a lavagem alcalina.

Tabela 4.1 - Variação da concentração de nitrofenóis no MNB final para diferentes teores de amónia na água de lavagem do 1º lavador alcalino.

	NH ₄ OH	DNF (x10 ²)	TNF (x10 ²)	Total NF (x10 ²)
Tubo 1	0,50	4,89	5,86	10,74
Tubo 2	1,23	2,83	6,74	9,57
Tubo 3	1,72	2,54	7,94	10,49
Tubo 4	2,00	2,37	8,20	10,57
Tubo 5	2,45	2,31	8,74	11,06

A concentração mássica de amónia empregue no tubo 3, 1,72 corresponde às condições no primeiro lavador alcalino da fábrica, e este é considerado como o ensaio de referência. Deste modo, pode avaliar-se em cada ensaio se a eficiência da lavagem laboratorial é equiparável à atingida na fábrica, e, simultaneamente, retirar uma primeira ilação sobre o efeito da variação do agente de extração na lavagem.

Comparando o ensaio de referência com os dados fabris (ver MNB₁ na Tabela 3.1, Capítulo 3), verifica-se que, à escala laboratorial, a eficiência da lavagem do DNF e do TNF (Equação 3.1) é de aproximadamente 94,8% e 75,0%, respetivamente, face a 95,1% para o DNF e 65,9% para o TNF obtidas no processo industrial. Estes resultados demonstram que a montagem laboratorial aproxima bem a operação no lavador da fábrica, sobretudo no caso do dinitrofenol.

Na Figura 4.1 estão representados os resultados da eficiência da lavagem do di e trinitrofenol do MNBa em função da variação da concentração mássica de amónia, na água de lavagem.

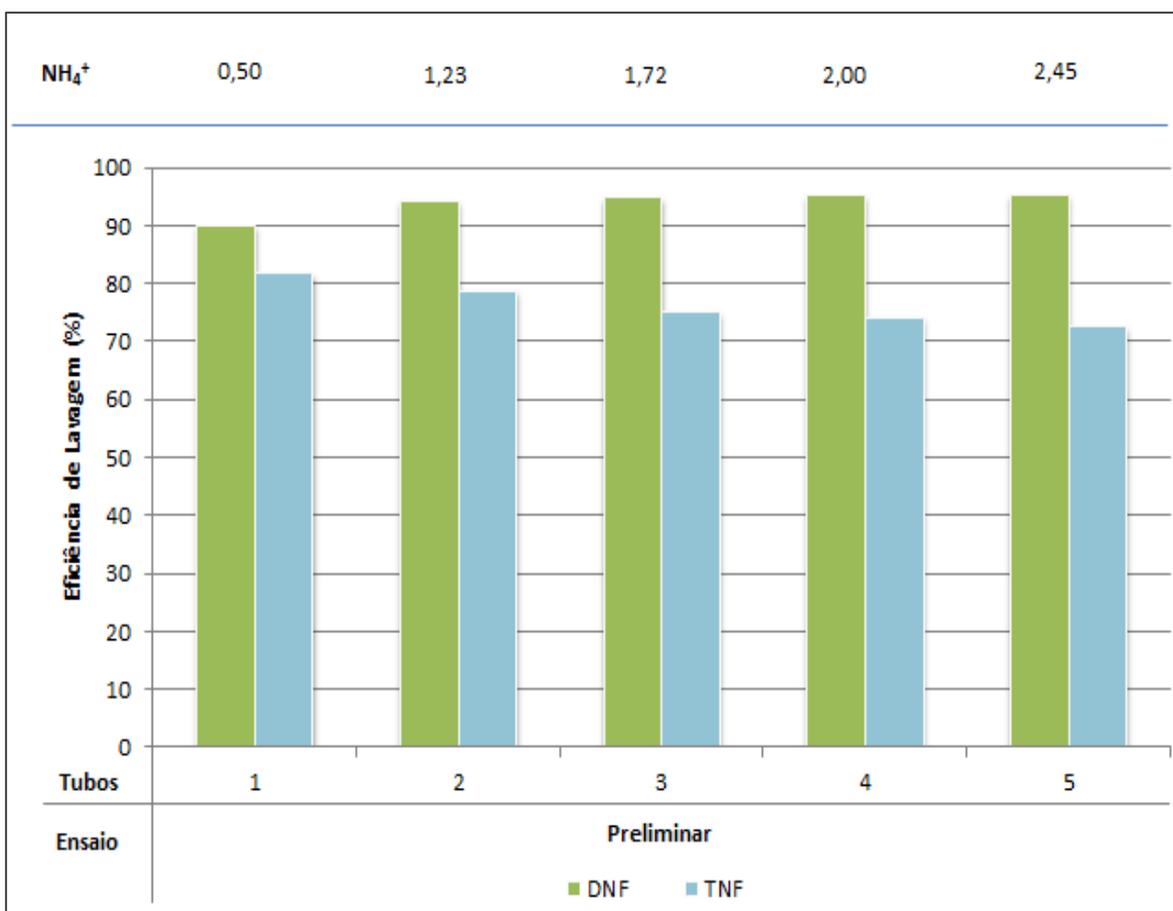


Figura 4.1- Efeito da concentração de amônia na eficiência da remoção do di- e trinitrofenol do MNBa no 1º lavador alcalino.

Observando a Figura 4.1 constata-se que o aumento da concentração de amônia na água de lavagem, da esquerda para a direita, se repercute de forma antagônica na remoção dos dois compostos. Se, por um lado, esse aumento melhora a extração do DNF do MNBa, verifica-se o comportamento oposto na extração do TNF.

Este resultado contraditório não era esperado, uma vez que se previa que a variação da concentração do agente de extração afetaria de modo idêntico a remoção do DNF e do TNF. Deste modo, este ensaio preliminar permitiu planejar os ensaios laboratoriais seguintes com vista a validar esta tendência e, conseqüentemente, identificar as causas prováveis para tal comportamento.

De realçar que neste ensaio preliminar não foi quantificado o teor de carbonato de amônio presente na água de lavagem de cada tubo.

4.2 Efeito da concentração de amónia na água de lavagem alcalina

O estudo do efeito da concentração de amónia na eficiência da lavagem surge como o primeiro objetivo do presente trabalho, por ser o agente de lavagem utilizado pela empresa. O ensaio preliminar da lavagem alcalina efetuado no laboratório revelou que o aumento da concentração de amónia na água de lavagem beneficia a remoção de DNF, mas prejudica a lavagem de TNF, pelo que os ensaios seguintes têm como objetivo aprofundar o conhecimento do efeito da concentração da amónia.

Para a realização dos dois primeiros ensaios utilizou-se a água de lavagem A12 e o MNBa recolhidos no dia 22 de Outubro. No primeiro ensaio pretendeu-se validar a tendência anteriormente encontrada, pelo que se procedeu à lavagem alcalina do MNBa mantendo as mesmas condições experimentais, sendo que, desta feita, se mediu o teor de carbonato de amónio. No segundo ensaio repetiu-se a variação da concentração de amónia fixando a concentração de carbonato de amónio na água de lavagem em 0,38. A Figura 4.2 mostra a eficiência de lavagem relativa aos dois nitrofenóis (DNF e TNF) nestes dois ensaios.

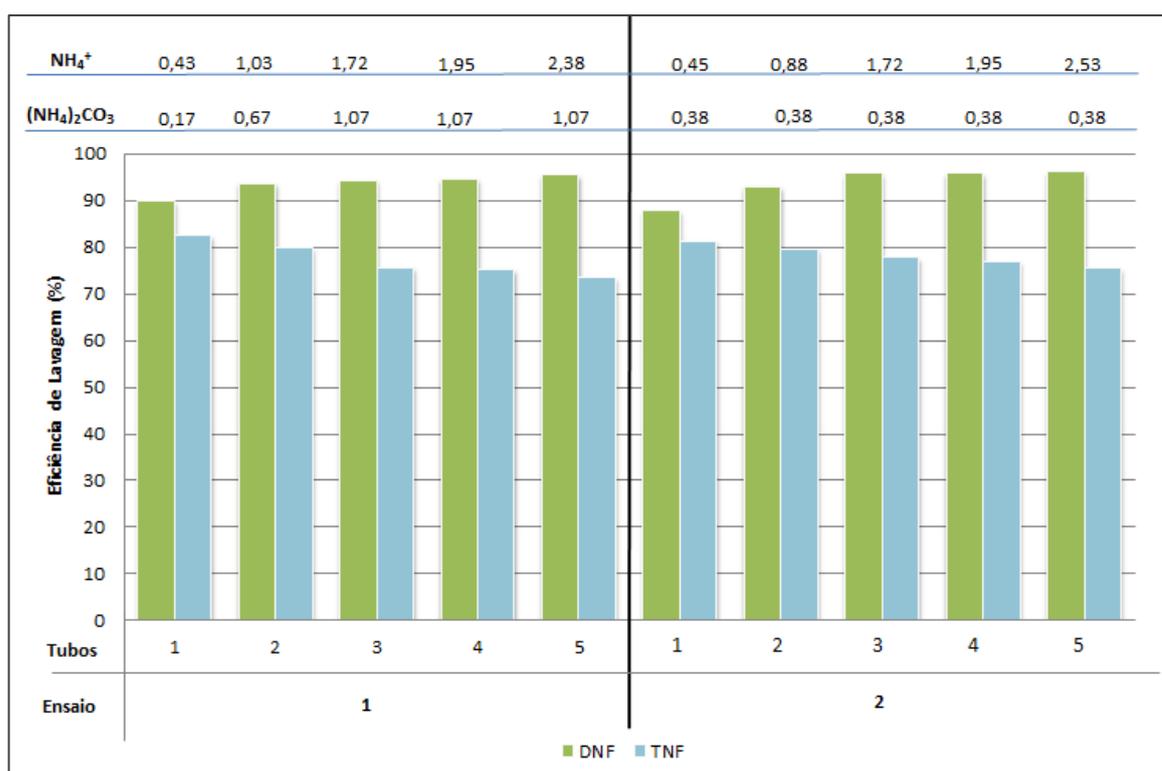


Figura 4.2– Efeito da concentração de amónia e carbonato de amónio na eficiência de lavagem alcalina do MNBa.

Da análise da Figura 4.2 retira-se que, em ambos os ensaios, se repete a tendência verificada no ensaio preliminar, ou seja, quanto maior a percentagem de amónia na água de lavagem, melhor é a eficiência de lavagem de DNF e menor é a eficiência na remoção de TNF do MNBa.

A justificação para este comportamento distinto pode ajudar a melhorar o processo de lavagem pelo que é importante analisar os fatores que podem estar a contribuir para o resultado. Uma vez que na solução aquosa se tem um excesso de amónia, a concentração do agente de lavagem não estará a limitar a eficiência da extração. Por outro lado, a diferente solubilidade dos sais formados, pode ser a base da justificação para este comportamento. A solubilidade do dinitrofenolato de amónio a 100°C, em fase aquosa com excesso de 0,5% (m/m) de amónia, é de 5,2% (m/m) (Boyd *et al.*, 2001), e a solubilidade do trinitrofenolato de amónio a 20°C é de 1,1% (m/m) (Inchem, 2013c). Assim, a concentração do dinitrofenolato de amónio na fase aquosa será maior, podendo ser esta a causa para a diferente evolução da extração dos dois nitrofenóis com o aumento de amónia no meio.

Comparando os resultados nos tubos 1 de cada ensaio, Figura 4.2, verifica-se que, para uma baixa concentração de amónia, o aumento de carbonato de amónio na água de lavagem aparenta reduzir a eficiência de remoção dos nitrofenóis (de 89,7 para 87,8 % no DNF e de 82,4 para 81,2% no TNF).

A informação disponibilizada pela análise dos tubos 3 de cada ensaio corrobora a informação dos tubos 1, dado que uma vez mais, para a mesma quantidade de amónia (1,72), a concentração de carbonato de amónio, superior no ensaio 1, se traduz numa lavagem um pouco menos eficiente. Também os tubos 4 e 5 dos dois ensaios confirmam os resultados analisados anteriormente. Apenas os tubos 2 não apresentam uma melhor eficiência de remoção quando a percentagem de carbonato de amónio é inferior, isto é, no ensaio 2 (0,38) remove-se 92,9% de DNF e 79,6% de TNF, enquanto no ensaio 1 (0,67) se extrai 93,7% de DNF e 79,7% de TNF, mas as diferenças são pouco significativas. Este resultado pode dever-se ao facto de a concentração de amónia ser ligeiramente superior (0,15) no primeiro ensaio, sobrepondo-se o efeito positivo da amónia na lavagem do DNF ao efeito negativo da presença de carbonato de amónio na água de lavagem. No que concerne a remoção do TNF, seria de esperar um aumento da eficiência do ensaio 1 para o 2 que não se regista, uma vez

que quer a percentagem de amónia, quer a de carbonato de amónio diminuam. Os erros experimentais também podem justificar esta diferença.

Na Figura 4.3 está representada a variação do coeficiente de partição do DNF, K_{DNF} , em função da concentração de amónia na água de lavagem, para diferentes valores de concentração de carbonato de amónio. Para calcular este parâmetro a concentração de cada composto na fase orgânica de cada ensaio foi analisada por HPLC (secção 3.6.4) e para conhecer a concentração de nitrofenóis na fase aquosa, fez-se um balanço mássico a cada tubo, como explicado no Apêndice B. O ensaio E e tubo T a que corresponde cada coeficiente de partição são identificados pelos números a seguir às letras E e T, por exemplo, E2T3 – 2º ensaio, tubo 3.

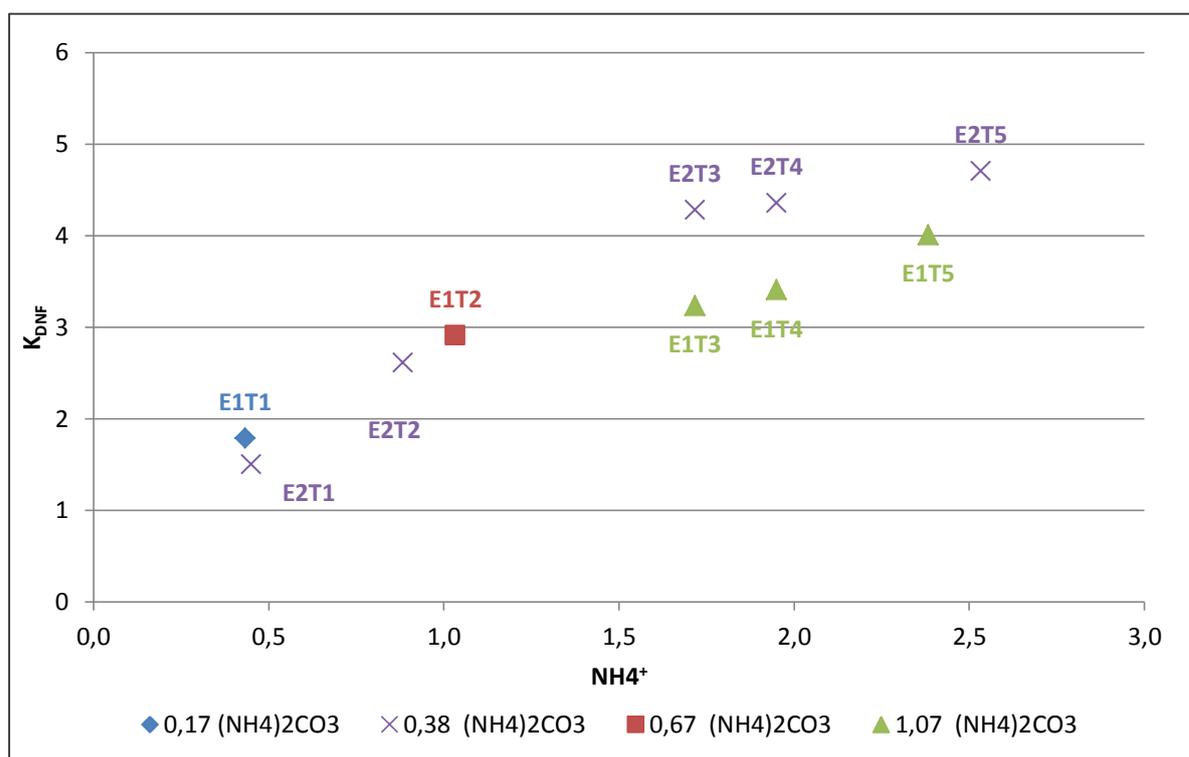


Figura 4.3– Variação do coeficiente de partição do DNF entre a fase aquosa e orgânica em função do teor de amónia na água de lavagem.

A variação do coeficiente de partição do DNF ilustrada na Figura 4.3 aponta claramente para uma menor eficiência da lavagem com o aumento da percentagem de carbonato de amónio na água, confirmada pela diferença entre os resultados obtidos nos tubos 1 e 3 a 5 dos dois ensaios. No ensaio 1, onde a concentração de carbonato de amónio nos tubos 3 a 5 é constante e igual a 1,07, o coeficiente de partição do DNF varia entre 3,23 e 4,01 aumentando com a concentração de amónia. No segundo ensaio, com menor concentração de carbonato

de amónio (0,38) o coeficiente de partição, nestes tubos, toma valores entre 1,72 e 4,28, confirmando valores crescentes com o teor em amónia na água de lavagem.

Aplicando a mesma análise para o TNF, isto é, representando a variação do coeficiente de partição, K_{TNF} , em função do teor de amónia na água de lavagem, para diferentes valores de concentração de carbonato de amónio obtém-se a Figura 4.4.

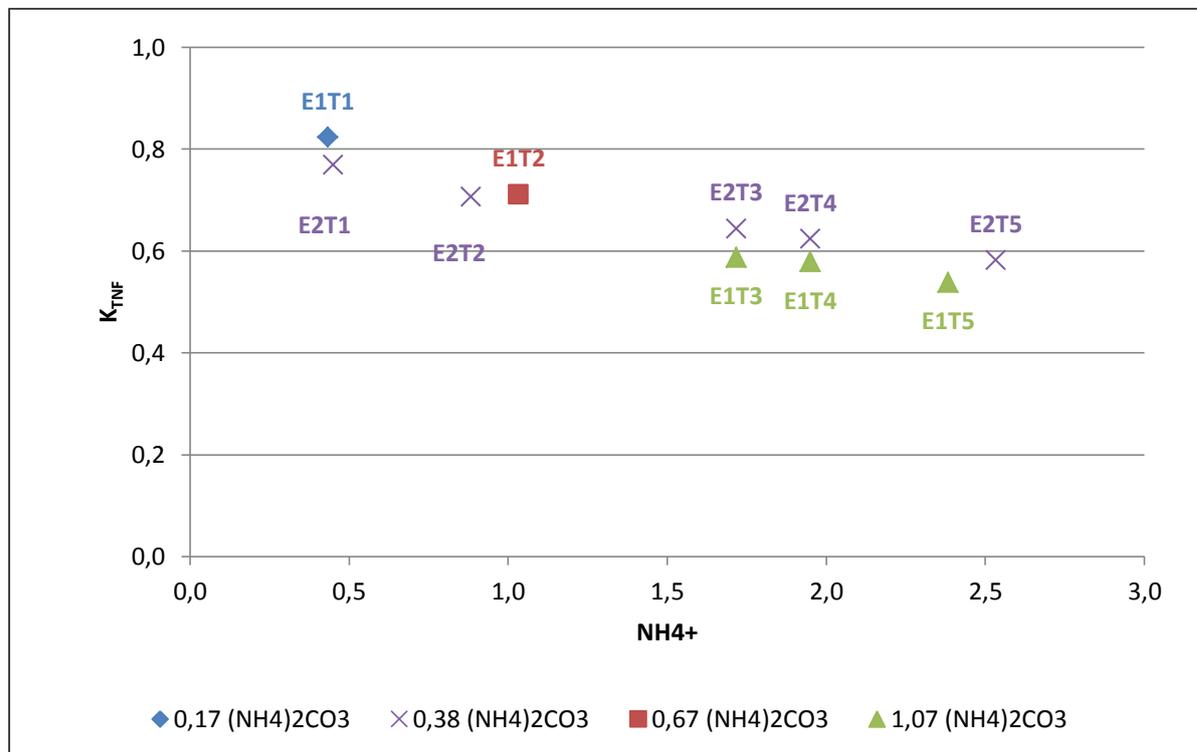


Figura 4.4- Variação do coeficiente de partição do TNF entre a fase aquosa e orgânica em função do teor de amónia na água de lavagem.

Na Figura 4.4 está bem patente o efeito negativo que o aumento da percentagem de amónia causa na remoção do TNF do MNBa, representado pela tendência decrescente do valor do coeficiente de partição com o aumento da concentração de amónia. É ainda de assinalar que, para concentração em amónia na mesma gama a influência do teor em carbonato de amónio na água de lavagem não é tão evidente quanto para o DNF.

Comparando as Figuras 4.3 e 4.4 encontra-se justificação para a diferença entre a eficiência de remoção dos dois compostos por lavagem alcalina, bastante melhor para o DNF, pois a ordem de grandeza dos valores do coeficiente de partição é bastante superior. Esta diferença nos valores do coeficiente de distribuição pode ser explicada pela maior solubilidade do

dinitrofenolato de amónio na fase aquosa (Boyd *et al.*, 2001), face à solubilidade do trinitrofenolato de amónio (Inchem, 2013c).

4.3 Efeito da concentração de carbonato de amónio na água de lavagem alcalina

Nos ensaios realizados anteriormente comprovou-se que a presença de carbonato de amónio na água de lavagem influencia a lavagem alcalina do MNB. Assim, é plausível direcionar o estudo de forma a compreender em que medida este composto afeta a lavagem alcalina, qual a sua interação com a amónia, e como se pode beneficiar da sua presença, ou como se pode minimizar o seu efeito. Este estudo foi realizado para duas gamas diferentes de concentração de amónia na solução de lavagem: superior a 0,83 e inferior a este valor.

4.3.1 Concentração de amónia na água de lavagem superior a 0,83

Com o objetivo de compreender melhor qual a influência da presença do carbonato de amónio na água de lavagem alcalina realizaram-se três novos ensaios (3 a 5), onde se variou a concentração deste composto em cada um dos cinco tubos. A percentagem de amónia aumenta de ensaio para ensaio, sendo a concentração intermédia a praticada na fábrica (1,72), uma concentração inferior (1,23) e outra superior (2,85). Ao fixar estes três valores de concentração de amónia, pretende-se também avaliar a sua influência na lavagem alcalina do MNBa. Para a realização do conjunto de ensaios aqui apresentado utilizou-se a água de lavagem A12 e o MNBa recolhidos no dia 22 de outubro e o ensaio de lavagem decorreu à temperatura do processo na fábrica. As condições dos ensaios e os resultados obtidos estão listados na Tabela A.1 no Apêndice A.

No ensaio 3, para atingir a concentração de amónia desejada (1,23), a amostra foi submetida ao procedimento de aquecimento detalhado no capítulo 3. Como verificado antes, o teor em carbonato de amónio na água A12 decresce em simultâneo com a redução do teor em amónia. Uma vez atingida a concentração em amónia de 1,23, fez-se variar a concentração de carbonato de amónio em torno do valor atualmente utilizado na fábrica (1,07). O tubo 1 corresponde à concentração mínima ensaiada e, para atingir concentrações superiores em

carbonato de amónio foi adicionado a cada tubo (2 a 5) a massa necessária. A recolha de carbonato de amónio no processo encontra-se explicada na secção 3.2.2.

Na Figura 4.5 está representada a eficiência de lavagem atingida em cada tubo nos três novos ensaios realizados, bem como, a concentração de amónia e carbonato de amónio utilizada em cada um.

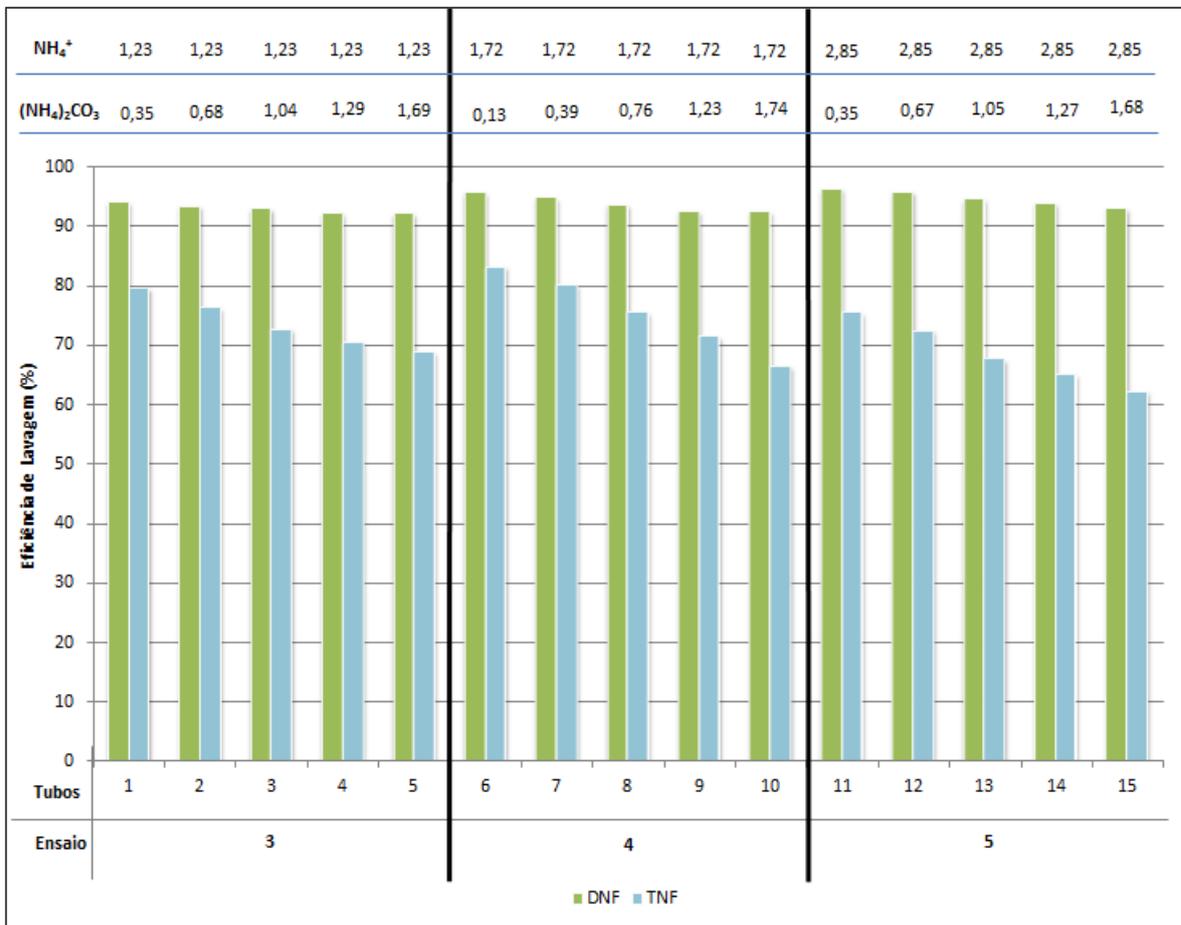


Figura 4.5- Eficiência da lavagem de nitrofenóis do MNBa para diferentes concentrações de carbonato de amónio na água de lavagem e três concentrações de amónia.

Em cada um dos ensaios 3 a 5, a concentração em amónia na água de lavagem está fixa num dado valor, e os resultados na Figura 4.5 confirmam que um aumento na percentagem de carbonato de amónio na água de lavagem reduz a remoção de nitrofenóis do MNBa (tanto DNF como TNF). Esta tendência é registada nos três ensaios realizados e pode ser explicada pelo efeito do ião comum.

Na Figura 4.5 é claro o decréscimo mais acentuado da eficiência de lavagem do TNF do que do DNF, independentemente da concentração da amónia utilizada. O mesmo se verifica

quando se mantém a percentagem de carbonato de amónio fixa, isto é, o aumento da percentagem de amónia, repercute-se efetivamente numa melhoria da eficiência na remoção do DNF, ainda que menos significativa do que a perda de eficiência na remoção do TNF.

Comparando os três ensaios, 3 a 5, pode dizer-se que, de um modo geral, à medida que a percentagem de amónia aumenta a eficiência de remoção do DNF também aumenta, e a de TNF diminui. Esta observação corrobora a informação dos ensaios 1 e 2, na Figura 4.2.

Confrontando os resultados para os tubos 1 dos ensaios 3 e 5, cujas percentagens de carbonato de amónio são iguais, verifica-se que o aumento da concentração de amónia se reflete num aumento de eficiência de lavagem igual a 2,20% para o DNF. Quanto à remoção do TNF do mononitrobenzeno ácido também se confirmam as expectativas, havendo um decréscimo de eficiência de 79,69% para 75,56%.

Também os tubos 2 dos ensaios 3 e 5, Figura 4.5, confirmam a tendência anteriormente apresentada: a eficiência de extração do DNF passa de 93,53% para 95,94%, e a do TNF toma os valores de 76,41% e 72,57%. Resultados idênticos são obtidos pela comparação dos tubos 4 dos ensaios 3 e 5, cujas percentagens tomam os valores de 92,33% e 94,05% para o DNF, e de 70,60% e 65,20% para o TNF. Também os tubos 5 dos três ensaios vão de encontro ao esperado, apresentando uma tendência crescente de remoção do DNF (92,30%, 92,62% e 93,10%) e decrescente de extração do TNF (68,98%, 66,51% e 62,37%).

Seguindo a estratégia adotada antes, secção 4.2, na Figura 4.6 está representada a variação do coeficiente de partição do DNF em função da variação da concentração de carbonato de amónio na água de lavagem, para os três ensaios realizados (3 a 5).

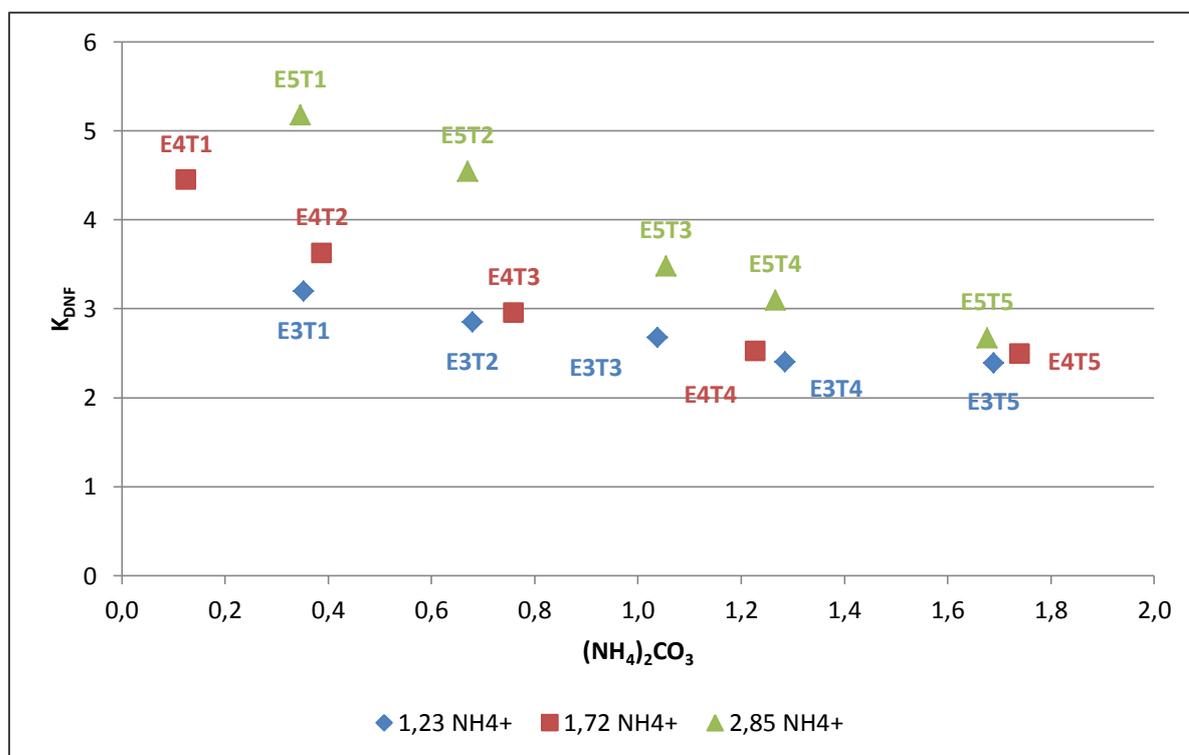


Figura 4.6- Variação do coeficiente de partição do DNF em função do teor de carbonato de amônio na água de lavagem.

Os resultados na Figura 4.6 confirmam as informações anteriores, isto é, com o aumento da concentração de carbonato de amônio na água de lavagem alcalina há uma diminuição do valor do coeficiente de partição do DNF entre as fases aquosa e orgânica e, conseqüentemente, da eficiência de lavagem. Este resultado é comum aos três ensaios. Confirma-se ainda que, para uma dada concentração de carbonato de amônio, quanto maior for a concentração de amônio na água de lavagem alcalina maior é a eficiência de lavagem de DNF no MNBa: a eficiência de lavagem é crescente entre os ensaios 3 e 5. De notar que para concentrações de carbonato de amônio superiores a 1,12 há uma tendência de estabilização das curvas num valor constante.

De referir que a variação do coeficiente de partição do dinitrofenol, K_{DNF} , com a concentração de carbonato de amônio apresenta uma tendência aproximadamente linear nos ensaios 3 e 5. A sua dependência é particularmente evidente no ensaio 5 com concentração de amônio mais elevada e onde o declive é mais acentuado, ver Figura 4.6. Assim, pode concluir-se que uma maior concentração de amônio na água de lavagem melhora a remoção do DNF no MNBa, para igual concentração de carbonato de amônio.

Os coeficientes de partição do DNF na Figura 4.6 também podem ser analisados em função da concentração de amónia na solução de lavagem, considerando concentrações idênticas de carbonato de amónio. Assim, ao comparar os resultados dos ensaios 3 e 4 pode concluir-se que, nesta gama de concentração de amónia (1,23 – 1,72), a influência do conteúdo de amónia não é significativa na extração do DNF do MNBa. Todavia, no ensaio 5 ($C_{NH_4^+}=2,85$), o processo de lavagem alcalina é muito mais sensível à concentração em carbonato de amónio e o coeficiente de partição do DNF é mais elevado do que nos ensaios 3 e 4, atenuando-se esta tendência à medida que aumenta a concentrações de carbonato de amónio.

A variação do coeficiente de partição do TNF, K_{TNF} , em função da concentração do carbonato de amónio na água de lavagem alcalina dos ensaios 3 a 5 está representada na Figura 4.7.

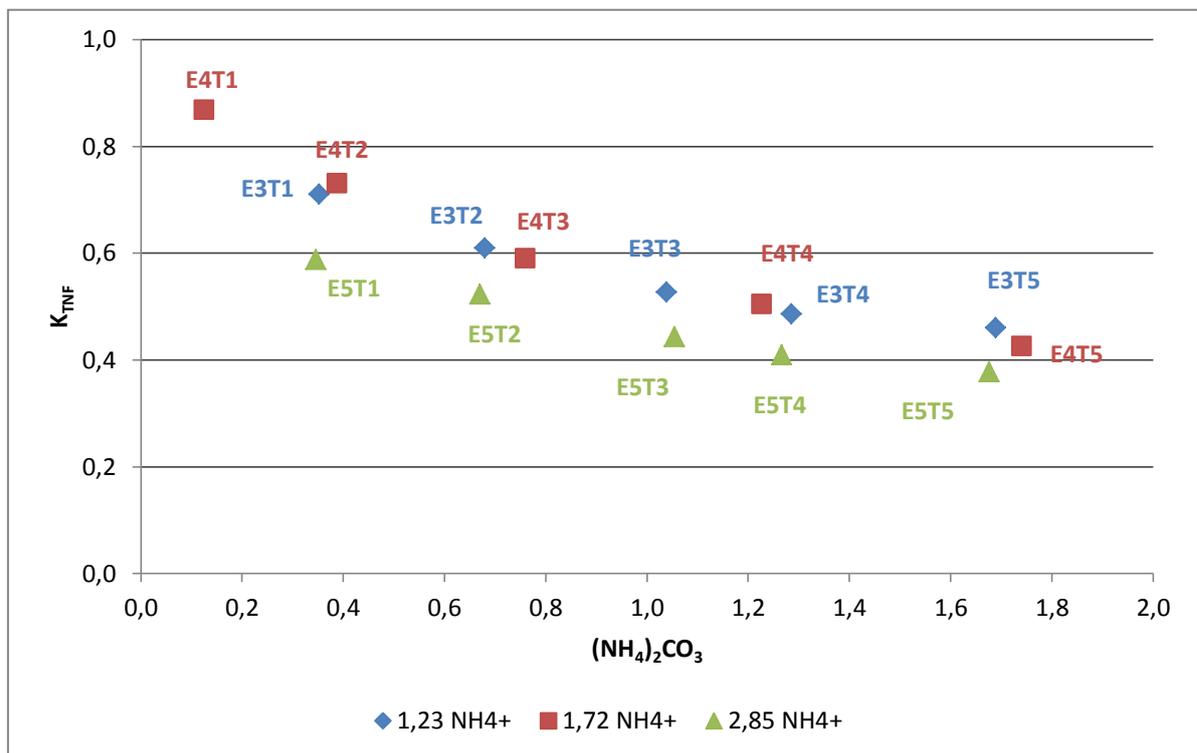


Figura 4.7- Variação do coeficiente de partição do TNF em função do teor de carbonato de amónio na água de lavagem alcalina.

A variação do coeficiente de partição K_{TNF} com a percentagem de carbonato de amónio na água de lavagem apresenta uma tendência não linear, variando de forma mais acentuada para baixas concentrações de carbonato de amónio e à medida que a concentração aumenta observa-se uma estabilização, também registada antes na análise ao K_{DNF} .

Tal como verificado anteriormente, também da comparação das Figura 4.6 e Figura 4.7 se conclui que a lavagem de DNF do MNBa é muito mais eficiente que a de TNF. Os valores do coeficiente de partição para o DNF são na ordem das unidades, sendo inferiores a um para o TNF; e quanto maior o seu valor, maior a eficiência do processo de extração dos nitrofenóis do MNBa.

O melhor compromisso encontrado para a lavagem dos dois nitrofenóis é, de entre os resultados até aqui apresentados (ensaios 1 a 5), o alcançado no tubo 1 do ensaio 4, para uma água de lavagem alcalina com concentrações de 1,72 em amónia e 0,13 em carbonato de amónio. Neste ensaio foi alcançada uma eficiência de lavagem de DNF igual a 95,85% e de TNF de 83,32%, ou seja, uma eficiência de remoção de nitrofenóis totais de 90,89%.

4.3.2 Concentração de amónia na água de lavagem inferior a 0,83

Os ensaios de lavagem alcalina do MNBa com água com teor de amónia superior a 1,23 mostraram que um aumento da concentração em carbonato de amónio se traduz numa redução na eficiência de remoção dos dois nitrofenóis. Para tornar o estudo mais abrangente será agora avaliado o comportamento do sistema quando a lavagem é realizada em condições de muito baixa concentração de amónia.

No sexto ensaio deste estudo a concentração mássica de amónia foi fixada em 0,60 e a concentração de carbonato de amónio variou entre 0,47 e 1,92. A Figura 4.8 exhibe os resultados referentes à eficiência de lavagem de DNF e de TNF, no final da lavagem alcalina do MNBa. Para efetuar este ensaio, a água de lavagem e o MNB ácido usados foram os recolhidos no dia 6 de Dezembro.

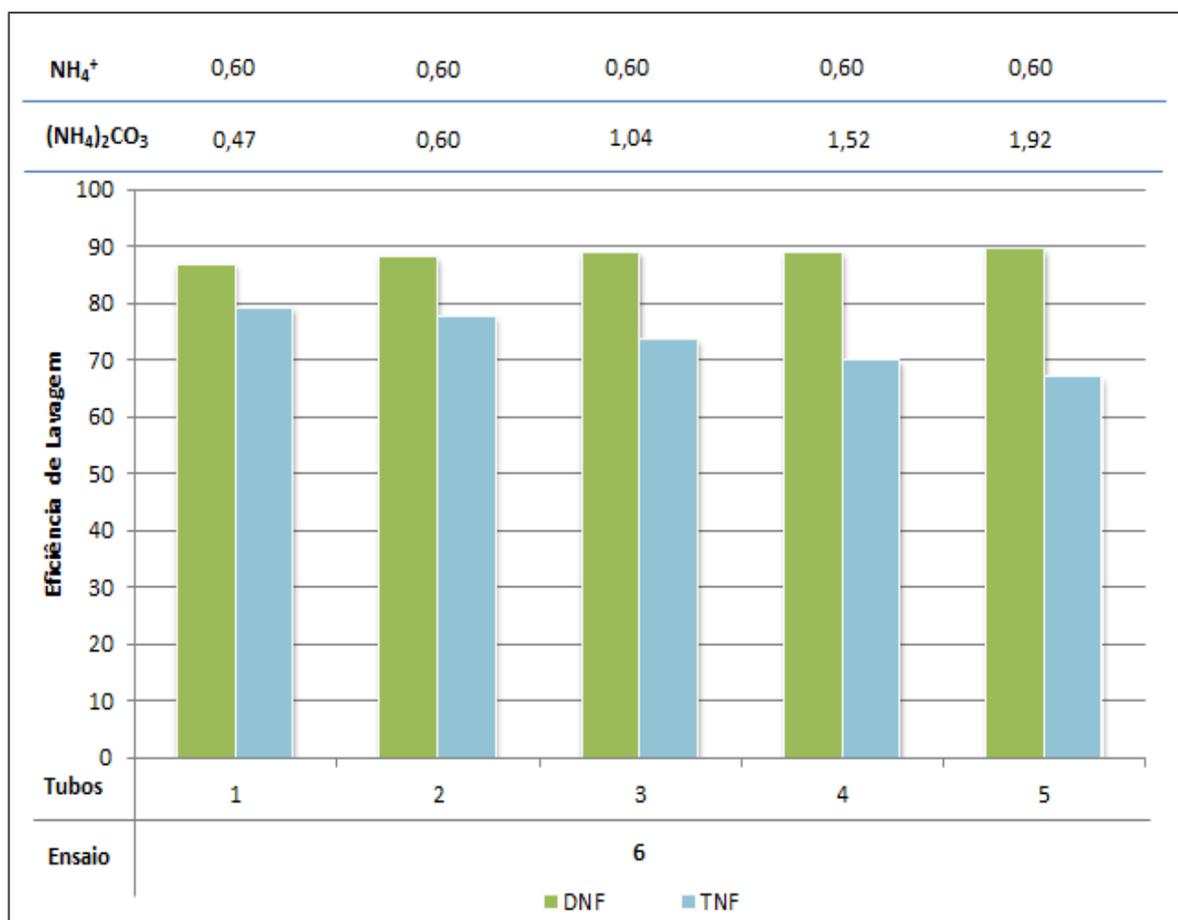


Figura 4.8- Eficiência da lavagem de nitrofenóis do MNBa para diferentes concentrações de carbonato de amónio na água de lavagem e concentração de amónia de 0,60.

Analisando a Figura 4.8 constata-se que, para a concentração de amónia a 0,60, o aumento da concentração de carbonato de amónio não prejudica a lavagem do DNF, padrão que não foi registado para concentrações de amónia superiores. Na extração do TNF a resposta está em linha com a encontrada em ensaios anteriores, isto é, à medida que aumenta a concentração de carbonato de amónio na água de lavagem, aumenta a concentração de TNF no MNB no final da lavagem.

Analisando a eficiência de lavagem global de nitrofenóis a partir dos resultados na Figura 4.8, pode considerar-se que para uma concentração de amónia de 0,60, a concentração de carbonato de amónio na água de lavagem deverá ser baixa, situando-se entre 0,48 e 0,64. Neste intervalo, atingem-se eficiências de remoção médias de 87,48% para DNF e 78,42% para TNF. Estes resultados revelam-se muito interessantes pois, não obstante a baixa concentração de amónio, são atingidas eficiências de remoção comparáveis às eficiências de

remoção obtidas nos ensaios anteriores, cujos valores médios são de 93,82% e 74,65%, para o DNF e TNF, respetivamente.

O contributo deste ensaio é de particular interesse uma vez que foi demonstrada a possibilidade de lavagem com concentração de amónia muito baixa.

Estes resultados conduziram aos ensaios seguintes, 7 e 8, em que a água de lavagem recolhida foi tratada até se atingirem os valores mínimos de concentração em amónia e em carbonato de amónio (0,07e 0,05, respetivamente) e utilizada em ambos os ensaios. Na Figura 4.9 está representada a eficiência de lavagem de DNF e de TNF do MNBa. Os resultados estão ordenados por concentração inicial crescente de carbonato de amónio. Os tubos (1' a 5') correspondem ao ensaio 8. Para a realização destes ensaios foram utilizados a água de lavagem e o MNBa recolhidos no dia 6 de Dezembro.

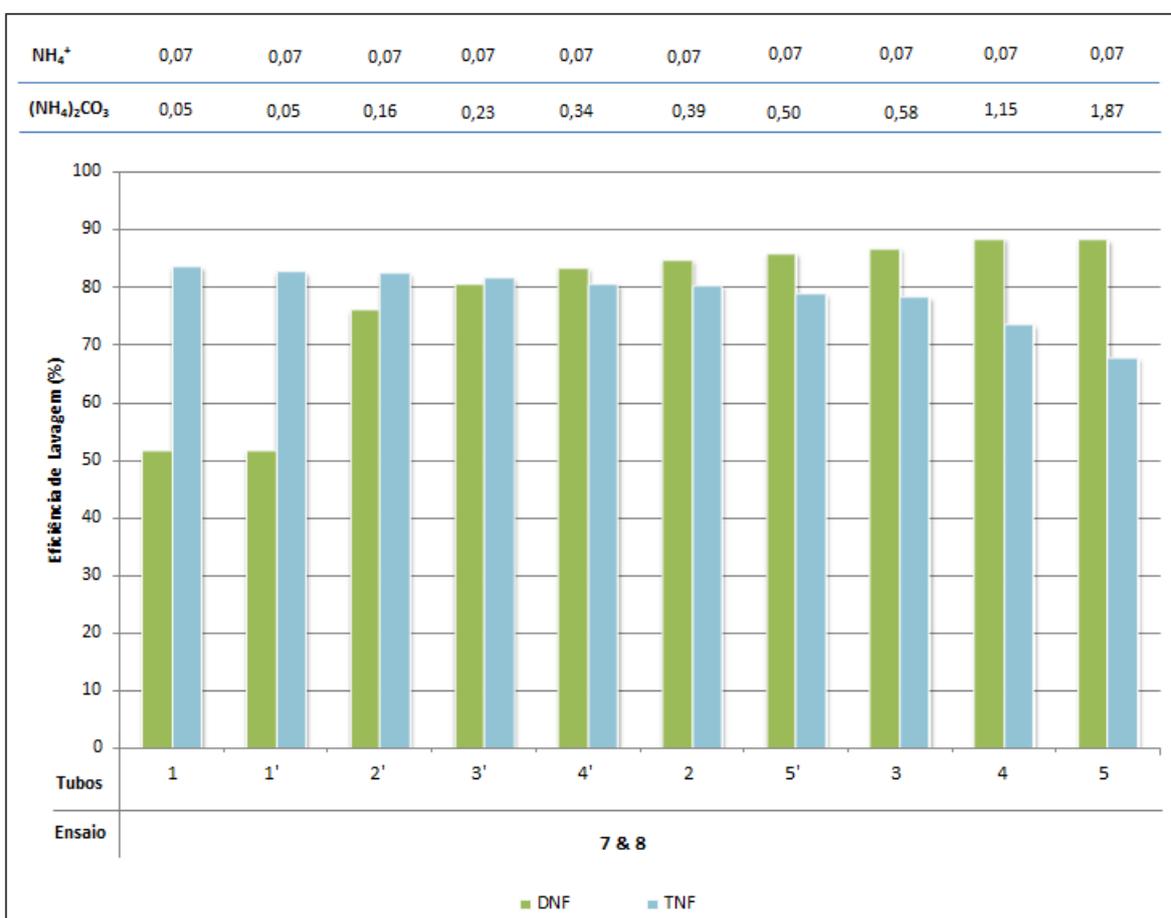


Figura 4.9– Eficiência da lavagem de nitrofenóis do MNBa para diferentes concentrações de carbonato de amónio na água de lavagem e concentração de amónia de 0,07.

Os resultados na Figura 4.9 confirmam o padrão do último ensaio: um aumento na concentração de carbonato de amónio na água de lavagem conduz à diminuição da concentração de DNF no MNB à saída do lavador e ao aumento da concentração de TNF. O decréscimo na eficiência de extração do TNF do MNBa é de 15,84% na gama de concentrações de carbonato de amónio estudadas. A eficiência de lavagem do DNF apresenta um aumento de 24,34% quando a concentração de carbonato de amónio aumenta de 0,05 para 0,16, sendo o aumento na eficiência menos significativo para concentrações superiores – a eficiência aumenta em 12,20%. Todavia, pode concluir-se pela análise da Figura 4.9 que o aumento de eficiência de lavagem de DNF com o aumento da quantidade de carbonato de amónio em A12 não compensa a acentuada perda de eficiência de remoção de TNF.

De entre os ensaios 6 a 8, o melhor compromisso encontrado para a lavagem dos dois nitrofenóis é o atingido no tubo 2 do sexto ensaio, E6T2, onde as condições de lavagem são 0,60 em amónia e 0,60 em carbonato de amónio. Foi possível atingir uma eficiência de lavagem de DNF igual a 88,11% e de TNF de 77,61%, ou uma eficiência global de 83,96%.

É ainda de salientar que para baixas concentrações tanto de amónia como de carbonato de amónio (tubos 1 dos ensaios 7 e 8) ocorre a lavagem dos nitrofenóis, sendo que a eficiência de lavagem do TNF é das mais altas verificadas de entre todos os testes (83,01% - valor médio dos dois ensaios). Todavia, nestas condições regista-se a mais baixa percentagem de remoção de DNF de entre todos os ensaios efetuados (51,57% - valor médio dos dois ensaios).

Este resultado pode ser explicado pela diferença entre as constantes de ionização ácida, k_a , e seus logaritmos (pK_a) dos dois nitrofenóis. De acordo com a literatura (Lide, 2006), DNF e TNF têm pK_a iguais a 4,07 e 0,42, a 25°C, respetivamente. Assim, o TNF é o ácido mais forte (Atkins, 2008) consumindo a pouca amónia disponível, quer proveniente da amónia em quantidade vestigial quer do carbonato de amónio. Como não há amónia suficiente para neutralizar o ácido mais fraco, o DNF, a sua extração sofre um decréscimo acentuado, e o TNF é facilmente lavado. À medida que aumenta a concentração de carbonato de amónio na água de lavagem, o DNF tem maior capacidade de captar o ião amónio e, apresentando este maior afinidade com a fase aquosa (do que o TNF), a sua extração aumenta na gama de concentração estudada.

Mesmo extraindo somente cerca de metade da quantidade de DNF é interessante registrar que quantidades residuais dos dois agentes de lavagem em estudo conseguem levar a cabo a lavagem (Figura 4.9, Tubos 1 e 1', ensaios 7 & 8). De notar que a eficiência de lavagem do TNF atingida é de 83,01% (valor médio dos dois ensaios) e que na fábrica, nas condições atuais de lavagem, à saída do primeiro lavador a eficiência é de apenas 65,86%, ver Tabela 3.1, Capítulo 3.

De forma análoga ao efetuado anteriormente (seções 4.2 e 4.3.1), a Figura 4.10 exhibe a variação do coeficiente de partição do DNF, K_{DNF} , em função da variação da concentração de carbonato de amónio na água de lavagem, para os três ensaios realizados (6 a 8).

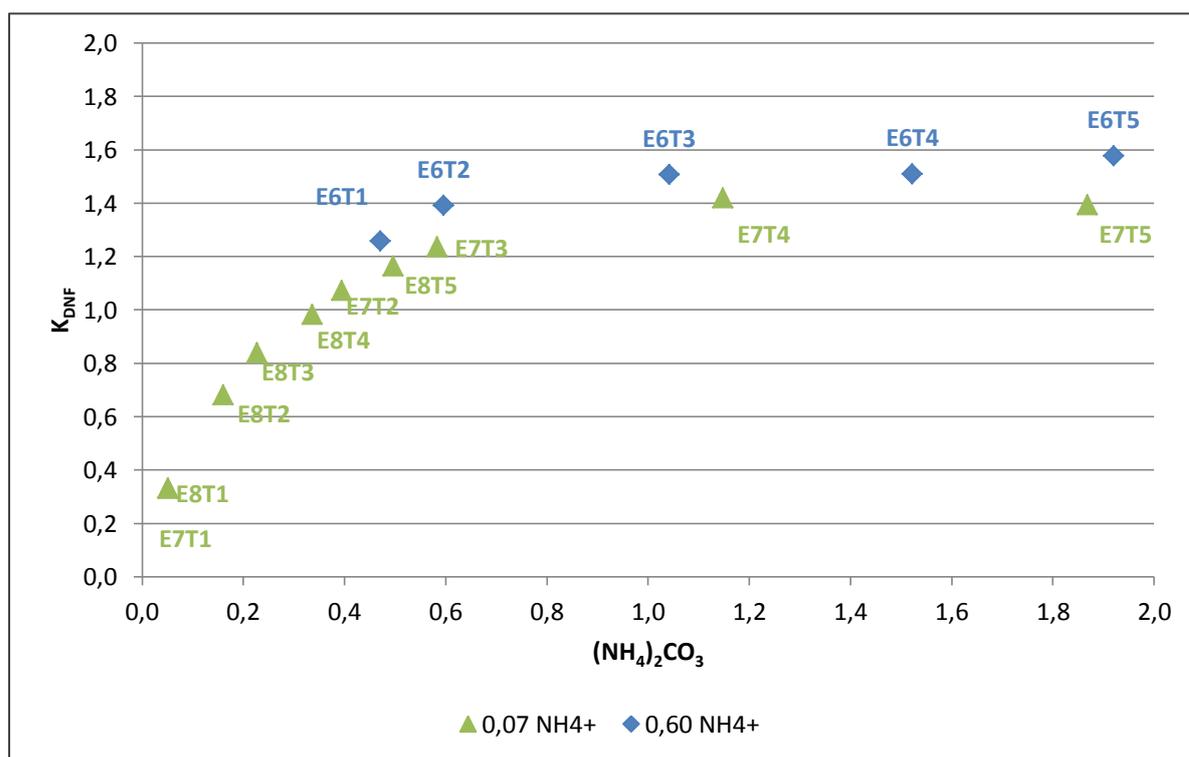


Figura 4.10- Variação do coeficiente de partição do DNF em função do teor de carbonato de amónio na água de lavagem alcalina.

Analisando a Figura 4.10 observa-se que para uma concentração de carbonato de amónio até 0,64 o coeficiente de partição apresenta uma variação significativa, aumentando com a concentração de carbonato de amónio, ao passo que para concentrações superiores o valor de K_{DNF} tende a estabilizar.

Ao contrário do verificado nos ensaios cuja concentração de amónia é superior a 0,83, o coeficiente de partição apresenta valores mais baixos, inferiores a 1,6. Devido à carência de

amónia no meio, o DNF tem que competir pelo ião amónio com o TNF, não tendo a mesma capacidade de produção de dinitrofenolato de amónio anteriormente demonstrada. Assim, os coeficientes de partição dos dois nitrofenóis neste conjunto de ensaios são da mesma ordem de grandeza como se pode observar na Figura 4.11, onde está representado o coeficiente de partição do TNF, K_{TNF} , em função da concentração de carbonato de amónio na água de lavagem.

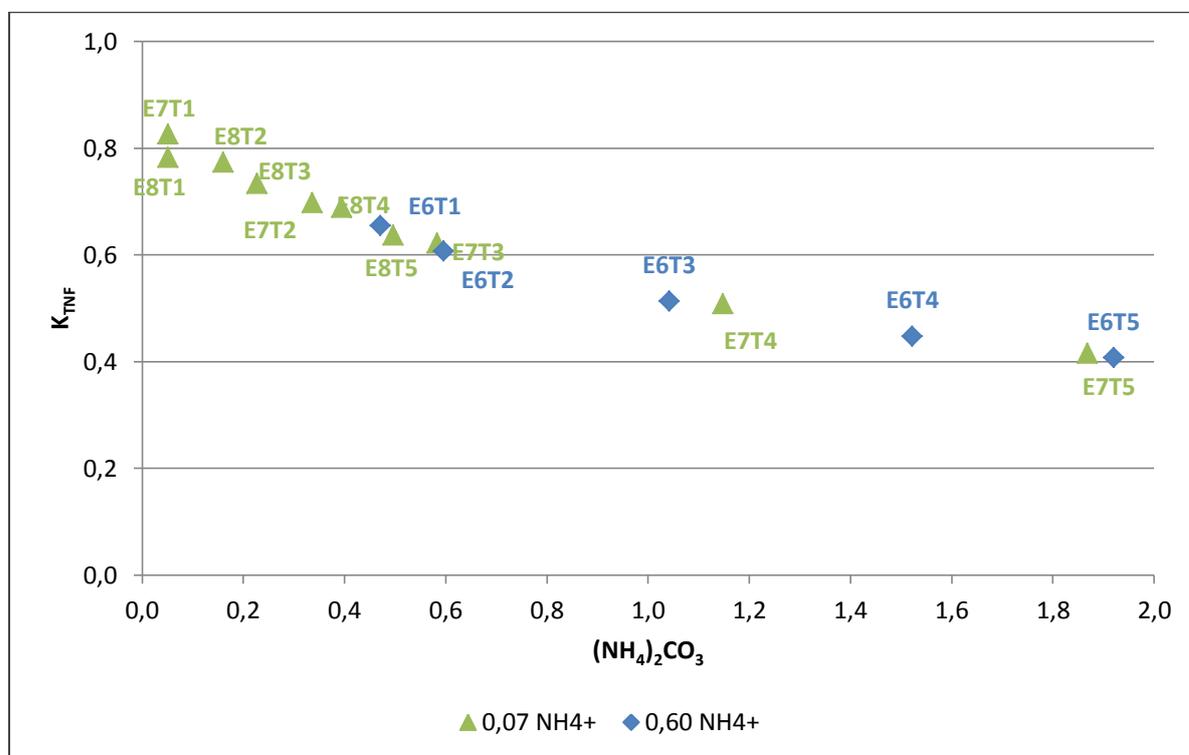


Figura 4.11 - Variação do coeficiente de partição do TNF em função do teor de carbonato de amónio na água de lavagem alcalina.

A variação do coeficiente de partição do TNF apresenta uma tendência aproximadamente linear, menos significativa que a verificada para o DNF, revelando que ao aumentar a quantidade de carbonato de amónio se reduz a sua remoção.

Os valores de K_{TNF} encontram-se dentro da mesma ordem de grandeza dos ensaios anteriores, pois a produção de trinitrofenolato de amónio não é o fator condicionante da sua extração, mas sim a sua maior afinidade com a fase orgânica (Inchem, 2013c).

É conhecido que os sais de amónio são o agente que promove a extração dos nitrofenóis. Ao utilizar baixas concentrações de amónia na água de lavagem pretendeu-se avaliar se o

carbonato de amónio podia compensar esta redução. Para tal foi calculado, pela equação 4.2, o consumo de carbonato de amónio registado nos ensaios 6 a 8, sumariado na Tabela 4.2.

$$Consumo_{CA} = \frac{C_{i,CA} - C_{f,CA}}{C_{i,CA}} \times 100 \quad (\text{Eq. 4.2})$$

Onde $C_{i,CA}$ e $C_{f,CA}$ representam a concentração mássica de carbonato de amónio no início e final da lavagem, respetivamente.

Tabela 4.2– Consumo de carbonato de amónio nos ensaios 6 a 8.

Tubo	(NH ₄) ₂ CO ₃ (%(m/m))								
	Ensaio 6			Ensaio 7			Ensaio 8		
	Inicial	Final	Consumo %	Inicial	Final	Consumo %	Inicial	Final	Consumo %
1	0,47	0,39	18,39	0,05	8,65×10 ⁻³	83,44	0,05	0,02	60,12
2	0,59	0,49	16,97	0,39	0,14	64,76	0,16	0,06	63,86
3	1,04	0,74	28,90	0,58	0,31	46,97	0,23	0,17	27,83
4	1,52	1,14	25,12	1,15	0,69	40,18	0,34	0,25	24,36
5	1,92	1,38	28,26	1,87	1,10	41,20	0,50	0,33	33,46

Sendo o carbonato de amónio o principal agente de lavagem destes ensaios, é natural que se verifique o seu consumo. Comparando os valores de consumo de carbonato de amónio na Tabela 4.2 verifica-se que este é menor no ensaio 6, onde a concentração de amónio é superior. A justificação para este resultado pode estar na diferença de concentração de amónia (0,60 e 0,07) entre o ensaio 6 e os ensaios 7 e 8, respetivamente. A presença de amónia, ainda que em muito baixa concentração, origina sais de amónio responsáveis pela remoção dos nitrofenóis. Um menor consumo de carbonato de amónio pode significar que a amónia é consumida primeiro e só depois o carbonato de amónio.

4.4 Tubo em Branco

Em cada ensaio de lavagem alcalina reservou-se um dos seis tubos extratores para reproduzir as condições de lavagem da fábrica, o qual foi designado por Tubo B ou branco, secção 3.3. Este procedimento é uma prática em trabalho experimental e permite o controlo dos resultados ao longo dos ensaios. Na Tabela 4.3 apresentam-se os resultados da eficiência

da lavagem alcançada no Tubo B em todos os ensaios efetuados, bem como, o valor da média e desvio padrão para o DNF, o TNF e total de nitrofenóis.

Tabela 4.3 – Eficiência da lavagem alcalina no Tubo B de controlo.

	Ensaio	Eficiência da Lavagem (%)		
		DNF	TNF	Total NF
22.Out.2012	0	94,76	75,06	86,97
	1	94,30	75,56	86,88
	2	94,09	74,32	86,27
	3	94,83	75,43	87,16
	4	94,28	74,34	86,40
	5	94,66	74,96	86,87
	Média	94,49	74,94	86,76
Desvio Padrão	0,30	0,53	0,35	
06.Dez.2012	6	94,32	72,10	86,18
	7	94,20	72,42	86,22
	8	94,09	72,14	86,05
	Média	94,20	72,22	86,15
	Desvio Padrão	0,11	0,17	0,09
	1º Lavador da Fábrica	95,06	65,86	83,51

Pela análise da Tabela 4.3 verifica-se que os erros aleatórios associados ao desenvolvimento da atividade laboratorial não apresentam uma magnitude muito elevada, confirmado pelo reduzido valor do desvio padrão (inferior a 0,55%). Deste modo, conclui-se que em cada ensaio, as variações observadas podem ser consideradas resposta às alterações nas condições de lavagem e não devido a erros não quantificados.

Comparando a média da eficiência de lavagem alcalina dos dois nitrofenóis atingida nos ensaios com os valores da fábrica, observa-se que o ensaio laboratorial representa bem a lavagem fabril, principalmente no que respeita ao DNF.

5 Conclusões e Trabalho Futuro

5.1 Conclusões

A formação de subprodutos nitrofenólicos no processo de nitração do benzeno limita a seletividade do processo para além de exigir a sua remoção do produto final, que deve satisfazer as especificações estabelecidas pelo mercado. A importância das etapas de lavagem e purificação do mononitrobenzeno não pode ser minimizada. Este trabalho debruçou-se sobre o processo de lavagem alcalina na fábrica de nitração adiabática da CUF-QI, etapa responsável pela extração dos subprodutos, com particular atenção para o dinitrofenol (DNF) e o trinitrofenol (TNF), que se encontram em maior concentração.

Compreender os fenómenos químicos por de trás do processo de lavagem alcalina, com vista à otimização da utilização do agente de lavagem, foram os principais objetivos deste trabalho, centrado no primeiro lavador alcalino da fábrica de MNB da CUF-QI.

O estudo decorreu à escala laboratorial e a primeira preocupação correspondeu em avaliar sobre a adequação da instalação experimental construída para reproduzir o processo de lavagem alcalina no primeiro extrator do processo. Como agente de lavagem utilizou-se amónia em concentração igual à do processo, tendo o ensaio decorrido à temperatura dos lavadores industriais. Este ensaio permitiu atingir eficiências de lavagem de 94,39% e 74,04% para o DNF e TNF, respetivamente, o que compara muito bem com a eficiência atingida na fábrica, 95,10 % para o DNF e 65,90% para o TNF, validando o recurso a ensaios laboratoriais para aprofundar o conhecimento do processo de lavagem reativa que ocorre no primeiro lavador alcalino da fábrica.

O estudo centrou-se sobre a influência da concentração do agente extrator adicionado no processo de lavagem na empresa, a amónia, mas teve ainda em consideração a presença de carbonato de amónio no processo, composto que circula na instalação e cuja presença é, atualmente, inevitável. Contrariando as expectativas iniciais, os primeiros ensaios realizados mostraram que o aumento da concentração mássica de amónia na água de lavagem apresenta um efeito diferente na extração dos dois compostos. Esse aumento traduz-se num

acréscimo da eficiência da lavagem do DNF do MNB ácido, mas numa diminuição na capacidade de extração do TNF. Este resultado é explicado pela diferença entre os coeficientes de distribuição dos dois nitrofenolatos que se formam no passo de reação associado à lavagem alcalina destes subprodutos. A afinidade com a fase aquosa do dinitrofenolato de amónio é cerca de 5 vezes superior à do trinitrofenolato de amónio, sendo a afinidade deste último maior com a fase orgânica, resultando numa maior dificuldade na sua extração.

A presença de amónia e de carbonato de amónio na água de lavagem despoleta o efeito do ião comum, que leva à precipitação dos sais de amónio na fase aquosa e, conseqüentemente, à redução da sua extração. As Figuras 5.1 e 5.2 permitem sumariar os resultados obtidos no âmbito deste estudo, não em termos da eficiência do processo de extração-reativa, mas recorrendo aos coeficientes de partição dos dois nitrofenóis, DNF e TNF, entre a fase aquosa, de lavagem, e a fase orgânica. Numa primeira análise das duas figuras é bem evidente a diferença na ordem de grandeza dos coeficientes de partição dos dois compostos que explica a maior facilidade na extração do DNF face ao TNF, em consonância com a diferença de solubilidade dos dois sais intermédios no processo.

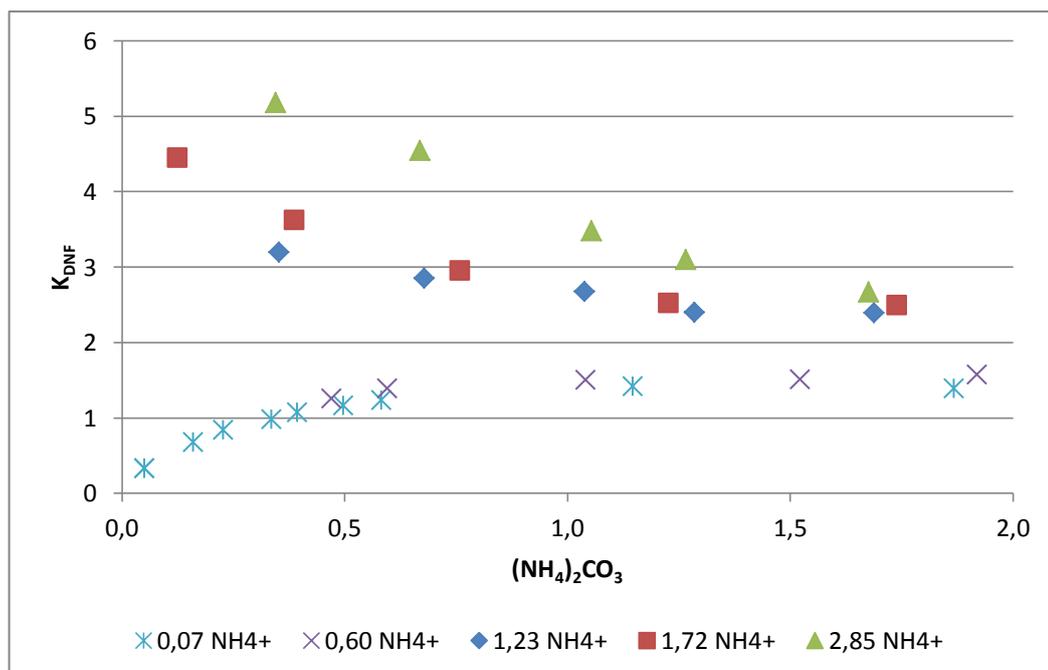


Figura 5.1- Variação do coeficiente de partição do DNF entre a fase aquosa e orgânica em função do teor de carbonato de amónio na água de lavagem.

O estudo da lavagem alcalina teve em consideração duas fontes de amónio: o carbonato de amónio no processo e a amónia adicionada. Assim os ensaios decorreram para diferentes

concentrações destes compostos tendo em atenção a prática atual no processo industrial. A análise das Figuras 5.1 e 5.2 mostra que para concentração de amónia superior a 0,83 (1,23, 1,72 e 2,85) a eficiência da lavagem alcalina dos dois compostos, DNF e TNF, diminui com o aumento da concentração de carbonato de amónio. No caso do dinitrofenol, Figura 5.1, o coeficiente de partição aumenta com a concentração em amónia na água de lavagem, para um valor fixo de carbonato de amónio. Este padrão não é seguido pelo TNF, Figura 5.2, onde a influência da concentração de amónia só se regista para concentrações mais elevadas (2,85) e com um efeito contrário, ou seja, piorando o processo de lavagem.

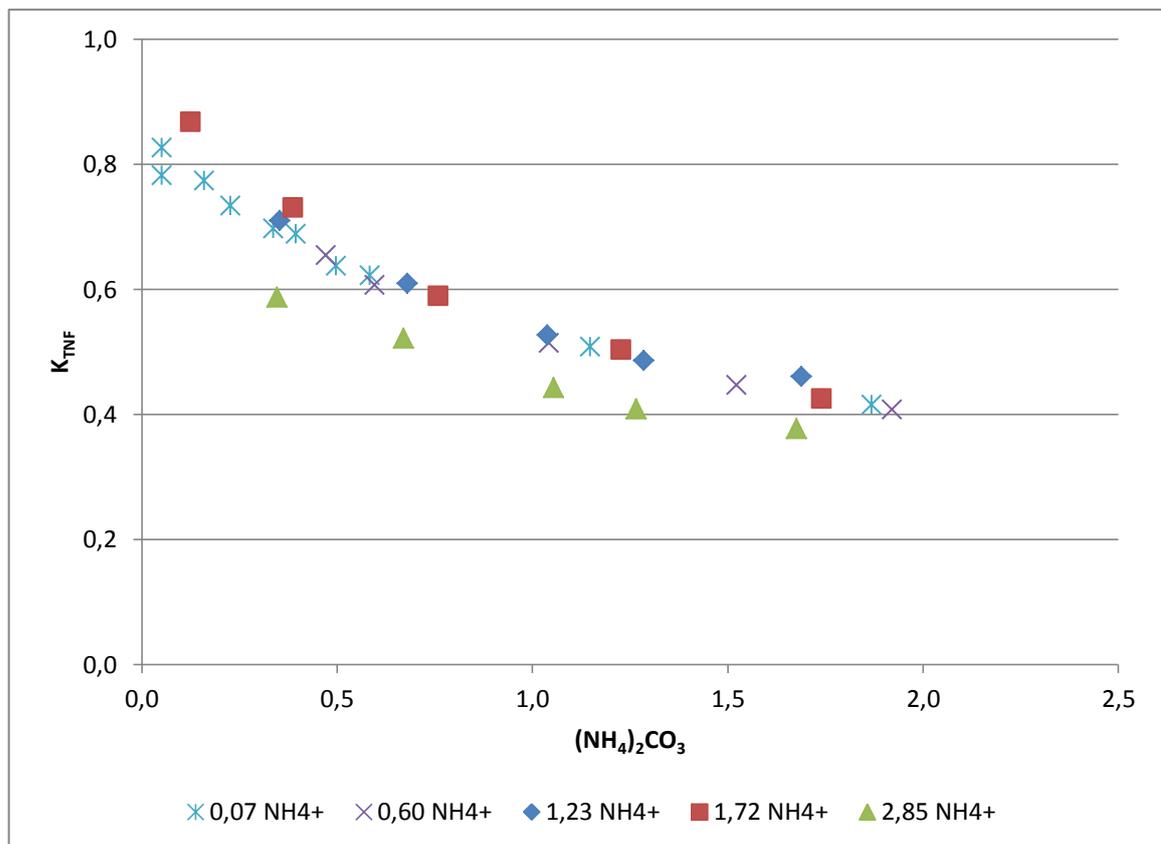


Figura 5.2- Variação do coeficiente de partição do TNF entre a fase aquosa e orgânica em função do teor de carbonato de amónio na água de lavagem.

A Figura 5.1 fornece ainda informação complementar muito interessante ao evidenciar que na lavagem alcalina do DNF o comportamento depende do nível de concentração da amónia utilizado, o que não se regista na Figura 5.2. Para uma concentração de amónia na água de lavagem inferior a 0,83 o efeito do ião comum é suprimido, e a eficiência de lavagem do DNF volta a ter um comportamento idêntico à lavagem apenas com amónia, ou seja, a sua extração aumenta com o aumento de carbonato de amónio na água de lavagem. Verifica-se também que um aumento da concentração de carbonato de amónio para além de 0,64 não influi no coeficiente de partição, desde que a concentração em amónia seja inferior a 0,83,

confirmado pela estabilização dos coeficientes. Apesar de na Figura 5.1 o K_{DNF} aumentar nos ensaios com concentração de amónia inferior a 0,83, a carência de ião amónio no meio leva a que este coeficiente de partição seja inferior a 2, o que se traduz numa eficiência de lavagem inferior a 90%. Pelo contrário, para concentração de amónia superior a 0,83 os valores de K_{DNF} decrescem com o aumento do teor de carbonato de amónio, mas são superiores a 2, o que se traduz numa eficiência de extração deste composto superior a 90%.

Para além do padrão de variação do coeficiente de partição do TNF, a Figura 5.2 evidencia uma menor dependência deste parâmetro da composição da água de lavagem em amónia, que fora registada para o outro subproduto, o DNF. Por outro lado, o aumento da concentração de carbonato de amónio na água de lavagem reflete-se numa maior variação da extração do TNF, representada pelo decréscimo do valor de K_{TNF} desde 0,30 até 0,90. Estes valores traduzem-se numa variação da eficiência de lavagem alcalina do trinitrofenol entre 83,5% e 62,4%.

Uma vez que o objetivo da lavagem alcalina é a remoção dos dois nitrofenóis, é importante verificar quais as concentrações de agentes de lavagem que melhor respondem a este propósito. De acordo com o trabalho realizado à temperatura da fábrica, essas condições são: concentração de amónia igual a 1,72 e 0,13 para o carbonato de amónio, atingindo-se eficiências de lavagem para o DNF e o TNF de 95,85% e 83,32%, respetivamente.

Face aos resultados obtidos neste estudo pode ser interessante introduzir alterações ao sistema de lavagem da empresa com o objetivo de atingir as especificações de produto no que concerne a concentração dos dois nitrofenóis no final da etapa de lavagem. A sugestão é recorrer a diferentes composições da água de lavagem utilizada na bateria de lavadores. Tendo em consideração os resultados obtidos pode ser viável baixar a concentração de TNF atualmente ainda superior ao valor desejado.

Para tal, propõe-se que no primeiro lavador o processo ocorra com concentrações de agentes extratores na água de lavagem próximas de 1,72 em amónia e 0,13 em carbonato de amónio, removendo assim cerca de 83,32% do TNF e 95,85% do DNF e o MNB à saída do primeiro lavador teria concentrações de nitrofenóis na ordem dos 0,05 e 0,02, respetivamente. No segundo lavador, a água de lavagem seria mais rica em amónia, cerca de 2,85, mantendo a concentração de carbonato de amónio em 0,13. Com esta composição considera-se possível

atingir eficiências de lavagem de 96,43% para o DNF e 75,56% para o TNF, o que conduziria a um MNB à saída do trem de lavagem com cerca de $8,57 \times 10^{-4}$ de DNF e 0,01 de TNF, ou seja, um produto dentro das especificações.

Este trabalho acrescentou conhecimento na medida em que se desconhecia que o aumento da quantidade de agente de lavagem tem efeitos diferentes na extração do DNT e do TNF. De salientar ainda que a possibilidade de proceder à lavagem com concentrações de amónia inferiores a 0,83 é também uma novidade, que deve ser confirmada em ensaios complementares a este estudo.

5.2 Trabalho Futuro

Ao longo deste trabalho, novas questões e desafios foram surgindo a que não foi possível dar resposta por limitações de tempo. As sugestões para a continuação deste estudo são registadas nesta secção.

Uma das limitações encontradas para compreender os fenómenos químicos da lavagem alcalina prendeu-se com a falta de informação no que concerne à solubilidade dos sais de amónio formados nesta etapa, nomeadamente, o dinitrofenolato de amónio e o trinitrofenolato de amónio. Para colmatar esta lacuna sugere-se a realização de estudo de avaliação da afinidade destes sais de amónio com a água a diferentes temperaturas.

Neste estudo concluiu-se que a presença de carbonato de amónio na água de lavagem pode deixar de ter um impacto negativo na lavagem do dinitrofenol se a sua concentração for controlada. Porque ainda não há um conhecimento bem fundamentado sobre a formação do carbonato de amónio durante o processo, e de como controlar a sua formação, propõe-se que seja realizada pesquisa no sentido de quantificar a sua presença com o objetivo de a conjugar com a adição de uma quantidade mínima de amónia à água de lavagem.

Num estudo futuro que recorra ao processo de ajuste da concentração de amónia por evaporação e agitação da água de lavagem, sugere-se um controlo mais rigoroso da massa de água que se perde nesta operação. Para além do ajuste da concentração de amónia e carbonato de amónio na água de lavagem nos valores pré-definidos, uma nova quantificação

da concentração dos nitrofenóis nessa água permitirá uma avaliação rigorosa da eficiência do processo de extração alcalina.

Seria de todo interessante, a aplicação do conhecimento adquirido com este trabalho aos restantes lavadores alcalinos, assim como a reprodução da sequência da lavagem no laboratório. Desta forma, seria possível ensaiar diferentes combinações da composição da água de lavagem em cada um dos lavadores, para melhorar ao máximo a eficiência da lavagem alcalina com a adição de um mínimo de amónia. O objetivo mantém-se em, no final desta etapa de extração, obter um mononitrobenzeno dentro das especificações do produto.

6 Bibliografia

Agilent Technologies (Access, 2013). "Fundamentals of Liquid Chromatography (HPLC)", <http://polymer.usc.edu.cn/xwxx_20/xw/201109/P020110906263097048536.pdf>

Alexanderson, V., Trecek, J. B. e Vanderwaart, C. M. (1977). "Adiabatic process for nitration of nitratable aromatic compounds", US Patent 4,021,498.

Alexanderson, V., Trecek, J. B. e Vanderwaart, C. M. (1978). "Continuous adiabatic process for the mononitration of benzene", US Patent 4,091,042.

Atkins, P. e Jones, L. (2008). "Chemical Principles – The Quest for Insight", 4ª Edição, W. H. Freeman and Company, New York.

Berretta, S. (2011). "Adiabatic process for making mononitrobenzene", US 2011/0245547 A1.

Berretta, S. (2012). "Washing system for nitroaromatic compounds", US 2012/0136181 A19.

Boyd, D. A., Gairns, S. A. e Guenkel, A. A. (2001). "Integrated effluent treatment process for nitroaromatic manufacture", US 6,288,289 B1.

Carr, R. V. C., Sawicki, J. E. e Toseland, B. A. (1986). "Precipitative removal of nitrocresols from dinitrotoluene waste streams", US 4,597,875.

Castner, J. B. (1941). "Nitration of organic compounds", US Patent 2,256,999.

Chang, R. (2005). "Química", 8ª Edição, McGraw-Hill. Lisboa, Portugal.

CUF (2006). "Efeito das condições operatórias de lavagem alcalina no MNB", Relatório Interno, Estarreja, Portugal.

Evans, C. M. (1990). "Manufacture of organic nitro compounds", US Patent 4,973,770.

Guenkel, A. A., Rae, J. M. e Hauptmann, E. G. (1994). "Nitration process", US Patent 5,313,009.

- InChem (Access, 2013a), "2,4-Dinitrophenol",
<<http://www.inchem.org/documents/icsc/icsc/eics0464.htm>>
- InChem (Access, 2013b), "Picric Acid",
<<http://www.inchem.org/documents/icsc/icsc/eics0316.htm> >
- InChem (Access, 2013c), "Ammonium Picrate",
<<http://www.inchem.org/documents/icsc/icsc/eics1631.htm> >
- Kirk-Othmer (1992). Aniline and its derivatives. In "Encyclopedia of Chemical Technology", 4ª Edição. John Wiley & Sons, Inc., Vol.2, pp. 426-441.
- Kirk-Othmer (1996a). Nitration. In "Encyclopedia of Chemical Technology", 4ª Edição. John Wiley & Sons, Inc., Vol.17, pp. 68-80.
- Kirk-Othmer (1996b). Nitrobenzene and nitrotoluenes. In "Encyclopedia of Chemical Technology", 4ª Edição. John Wiley & Sons, Inc., Vol.17, pp. 133-152.
- Knauf, T., Gehlen, F., Schmiedler, J. e Drinda, P. (2008a). "Process for the production of nitrobenzene", US 7,326,816 B2.
- Knauf, T., Gehlen, F., Dohmen, W. e Schmiedler, J. (2008b). "Process for the working-up waste waters containing aromatic nitro compounds", US 7,344,650 B2.
- Legrand, J., Moranças, P. e Carelle, G. (2001). "Liquid-liquid dispersion in an SMX-Sulzer static mixer". Institution of Chemical Engineers, Trans IChemE, Vol 79, Part A.
- Lide, D. R. (2006). "CRC Handbook of Chemistry and Physics", 86ª Edição, Taylor and Francis Group LLC, Boca Raton, FL. Versão na internet <<http://www.hbcpnetbase.com>>.
- McCabe, W. L., Smith, J. C. e Harriott, P. (2001). "Unit Operations of Chemical Engineering", 6ª Edição, McGraw-Hill., U.K.
- Nexant (2012). "Nitrobenzene/Aniline/MDI – PERP 2011-4", Nexant Chem Systems, Nova Iorque, E.U.A.

NORAM (Access, 2013). "NORAM Engineering and Constructors", <<http://www.noram-eng.com/groups/nitration-group-technologies.html>>

Rae, J. M. e Hauptmann, E. G. (1991). "Jet impingement reactor", US Patent 4,994,242.

Richardson, J. F, Harker, J.H. e Backhurst, J.R. (2002). "Coulson & Richardson's Chemical Engineering - Particle Technology and Separation Processes", 5ª Edição, Butterworth-Heinemann, Vol. 2, Oxford.

Santos, P. A. Q. O. (2005). "Nitração de compostos aromáticos: Transferência de massa e reação química", Tese de Doutorado, Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra, Coimbra, Portugal.

Seader, J. D. e Henley, E. J. (2006). "Separation Process Principles", 2ª Edição, John Wiley & Sons, Inc., U.S.A.

Speight, J. (2002). "Chemical Process and Design Handbook", McGraw-Hill, U.S.A.

Taylor, A., e Malcolm, L. J. (1995). "Solvent Extraction Mixer-Settler Design." Product Development International Ltd., North Sydney, New South Wales.

Ullmann (Access, 2013a). Aniline. In "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry". John Wiley & Sons, Inc., <<http://onlinelibrary.wiley.com/book/10.1002/14356007>>.

Ullmann (Access, 2013b). Liquid-liquid extraction. In "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry". John Wiley & Sons, Inc., <<http://onlinelibrary.wiley.com/book/10.1002/14356007>>

Ullmann (Access, 2013c). Nitro Compounds, Aromatic. In "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry". John Wiley & Sons, Inc., <<http://onlinelibrary.wiley.com/book/10.1002/14356007>>.

Urbanski, T. (1964). "Chemistry and Technology of explosives", Pwn-Polish Scientific Publishers, Vol.I, Warszawa, Polónia.

APÊNDICES

APÊNDICE A – SÍNTESE DE RESULTADOS

Tabela A.1– Sumário de todos os resultados obtidos na lavagem alcalina do MNB ácido – valores normalizados.

Ensaio	Tubos	[NH ₄ ⁺]	(NH ₄) ₂ CO ₃	Concentração de nitrofenóis na fase orgânica no MNB ₁		
				DNF x 10 ²	TNF x 10 ²	Total NFs x 10 ²
Preliminar	Tubo 1	0,50	na	4,89	5,86	10,74
	Tubo 2	1,23	na	2,83	6,74	9,57
	Tubo 3	1,72	na	2,54	7,94	10,49
	Tubo 4	2,00	na	2,37	8,20	10,57
	Tubo 5	2,45	na	2,31	8,74	11,06
1	Tubo 1	0,43	0,17	5,00	5,57	10,60
	Tubo 2	1,03	0,67	3,09	6,46	9,54
	Tubo 3	1,72	1,07	2,77	7,77	10,54
	Tubo 4	1,95	1,07	2,63	7,89	10,51
	Tubo 5	2,38	1,07	2,23	8,46	10,71
2	Tubo 1	0,45	0,38	5,94	5,97	11,91
	Tubo 2	0,88	0,38	3,43	6,49	9,91
	Tubo 3	1,72	0,38	2,09	7,11	9,20
	Tubo 4	1,95	0,38	2,06	7,34	9,40
	Tubo 5	2,53	0,38	1,91	7,83	9,74
3	Tubo 1	1,23	0,35	2,80	6,46	9,26
	Tubo 2	1,23	0,68	3,14	7,51	10,66
	Tubo 3	1,23	1,04	3,34	8,66	12,00
	Tubo 4	1,23	1,29	3,71	9,34	13,09
	Tubo 5	1,23	1,69	3,74	9,86	13,60
4	Tubo 1	1,72	0,13	2,03	5,31	7,31
	Tubo 2	1,72	0,39	2,49	6,29	8,74
	Tubo 3	1,72	0,76	3,03	7,74	10,80
	Tubo 4	1,72	1,23	3,54	9,03	12,60
	Tubo 5	1,72	1,74	3,60	10,66	14,23
5	Tubo 1	2,85	0,35	1,74	7,77	9,51
	Tubo 2	2,85	0,67	1,97	8,71	10,69
	Tubo 3	2,85	1,05	2,57	10,26	12,83
	Tubo 4	2,85	1,27	2,89	11,06	13,97
	Tubo 5	2,85	1,68	3,34	11,97	15,31
6	Tubo 1	0,60	0,47	6,40	6,60	13,00
	Tubo 2	0,60	0,60	5,77	7,11	12,89
	Tubo 3	0,60	1,04	5,34	8,37	13,71
	Tubo 4	0,60	1,52	5,34	9,57	14,91
	Tubo 5	0,60	1,92	5,11	10,49	15,60

Tabela A.1 (continuação) – Sumário de todos os resultados obtidos na lavagem alcalina do MNB ácido – valores normalizados.

Ensaio	Tubos	[NH ₄ ⁺]	(NH ₄) ₂ CO ₃	Concentração de nitrofenóis na fase orgânica no MNB ₁		
				DNF x 10 ²	TNF x 10 ²	Total NFs x 10 ²
7	Tubo 1	0,07	0,05	23,54	5,26	28,80
	Tubo 2	0,07	0,39	7,49	6,29	13,77
	Tubo 3	0,07	0,58	6,49	6,94	13,43
	Tubo 4	0,07	1,15	5,66	8,46	14,11
	Tubo 5	0,07	1,87	5,77	10,29	16,06
8	Tubo 1	0,07	0,05	23,51	5,54	29,09
	Tubo 2	0,07	0,16	11,69	5,60	17,31
	Tubo 3	0,07	0,23	9,54	5,91	15,43
	Tubo 4	0,07	0,34	8,14	6,20	14,37
	Tubo 5	0,07	0,50	6,89	6,77	13,69

na–não analisada

APÊNDICE B – BALANÇO MÁSSICO AO SISTEMA DE EXTRAÇÃO ALCALINA

Segundo o princípio da conservação da massa, e uma vez que cada tubo extrator constituía um sistema fechado, pode afirmar-se que a quantidade de massa total no início da extração é igual à quantidade de massa no final, equação B.1.

$$[m_{fase\ orgânica} + m_{fase\ aquosa}]_{inicial} = [m_{fase\ orgânica} + m_{fase\ aquosa}]_{final} \quad (\text{Eq. B.1})$$

Uma vez que os valores da concentração de nitrofenóis obtidos na análise em HPLC são lidos em unidades de concentração mássica, a massa de cada composto é obtida multiplicando esse valor pelo volume de cada fase, equação B.2.

$$[(C \times V)_{fase\ orgânica} + (C \times V)_{fase\ aquosa}]_{inicial} = [(C \times V)_{fase\ orgânica} + (C \times V)_{fase\ aquosa}]_{final} \quad (\text{Eq. B.2})$$

Para tal, a primeira etapa passa pelo ajuste das unidades, ou seja, pela conversão da concentração mássica para concentração volumétrica, através dos fatores de conversão apresentados na Tabela B.1.

Tabela B.1 – Fator de conversão, no sistema em estudo.

Data da recolha	Corrente	Massa volúmica (kg/m ³)	Fator de conversão x 10 ⁴
22.Out	MNBa	1203,7*	12,037
	A12	998,0	9,980
06.Dez	MNBa	1203,7*	12,037
	A12	994,0	9,940

*Valor obtido na literatura (Lide, 2006)

Na tabela B.2 mostram-se as concentrações e quantidades mássicas no início e final da extração, obtidos pela equação B.2, onde o volume da fase orgânica é de 10 mL e o volume da fase aquosa é de 15mL. Como as fases são imiscíveis, não se incorre em erro ao assumir que os volumes se mantêm durante o processo.

Tabela B.2– Balanços mássicos teóricos aos ensaios realizados (preliminar a 8) – valores normalizados.

Ensaio	Tubos	Fase Orgânica						Fase Aquosa						
		Concentração × 10 ²			Massa × 10 ⁴			Concentração × 10 ²			Massa × 10 ⁴			
		DNF	TNF	Total NF	DNF	TNF	Total NF	DNF	TNF	Total NF	DNF	TNF	Total NF	
Inicial MNBa	Correntes da fábrica	22.Out. 2012	48,60	31,80	80,40	58,50	38,28	97,77	501,21	254,71	755,92	750,32	381,30	1131,61
		06.dez. 2012	50,16	29,00	79,15	60,37	34,90	95,28	446,82	241,51	688,33	666,20	360,09	1026,30
Final Da Lavagem Do 1º Lavador Alcalino	Preliminar	1	4,90	5,85	10,74	5,89	7,04	12,93	536,35	275,57	811,93	802,92	412,54	1215,45
		2	2,82	6,75	9,57	3,39	8,13	11,52	538,02	274,84	812,87	805,42	411,44	1216,86
		3	2,54	7,93	10,48	3,06	9,55	12,61	538,24	273,90	812,14	805,75	410,03	1215,77
		4	2,37	8,21	10,58	2,85	9,88	12,74	538,38	273,67	812,06	805,96	409,69	1215,65
		5	2,31	8,75	11,06	2,78	10,53	13,31	538,43	273,24	811,67	806,03	409,04	1215,07
	1	1	5,00	5,58	10,59	6,02	6,72	12,74	536,26	275,79	812,05	802,79	412,85	1215,64
		2	3,08	6,45	9,54	3,71	7,77	11,48	537,81	275,09	812,90	805,10	411,81	1216,91
		3	2,77	7,77	10,54	3,34	9,36	12,69	538,06	274,03	812,09	805,48	410,22	1215,69
		4	2,63	7,89	10,52	3,17	9,49	12,66	538,17	273,93	812,11	805,64	410,08	1215,72
		5	2,24	8,46	10,70	2,69	10,19	12,88	538,49	273,47	811,96	806,12	409,39	1215,50
	2	1	5,94	5,97	11,91	7,15	7,18	14,34	535,51	275,48	810,99	801,66	412,39	1214,05
		2	3,43	6,49	9,92	4,13	7,81	11,95	537,53	275,06	812,59	804,68	411,76	1216,44
		3	2,10	7,11	9,21	2,53	8,56	11,08	538,60	274,56	813,16	806,29	411,01	1217,30
		4	2,06	7,33	9,39	2,48	8,83	11,31	538,63	274,38	813,01	806,33	410,75	1217,08
		5	1,91	7,84	9,75	2,30	9,44	11,74	538,75	273,97	812,72	806,51	410,13	1216,65
	3	1	2,80	6,46	9,26	3,38	7,77	11,15	538,03	275,08	813,12	805,44	411,80	1217,24
		2	3,14	7,50	10,65	3,79	9,03	12,82	537,76	274,24	812,00	805,03	410,54	1215,57
		3	3,35	8,65	11,99	4,03	10,41	14,43	537,60	273,32	810,92	804,78	409,17	1213,95
		4	3,73	9,35	13,08	4,49	11,26	15,74	537,29	272,76	810,05	804,32	408,32	1212,64
		5	3,74	9,86	13,61	4,51	11,87	16,38	537,28	272,34	809,62	804,31	407,70	1212,01

Tabela B.2 (continuação) – Balanços mássicos teóricos aos ensaios realizados (preliminar a 8) – valores normalizados.

Ensaio	Tubos	Fase Orgânica						Fase Aquosa						
		Concentração × 10 ²			Massa × 10 ⁴			Concentração × 10 ²			Massa × 10 ⁴			
		DNF	TNF	Total NF	DNF	TNF	Total NF	DNF	TNF	Total NF	DNF	TNF	Total NF	
Final Da Lavagem Do 1º Lavador Alcalino	1	2,02	5,30	7,32	2,43	6,38	8,81	538,67	276,01	814,68	806,38	413,19	1219,57	
	2	2,48	6,28	8,76	2,98	7,56	10,54	538,30	275,23	813,52	805,83	412,01	1217,84	
	4	3	3,03	7,75	10,79	3,65	9,33	12,99	537,85	274,04	811,89	805,16	410,24	1215,40
	4	4	3,55	9,04	12,59	4,28	10,88	15,16	537,43	273,01	810,44	804,54	408,69	1213,23
	4	5	3,59	10,65	14,24	4,32	12,82	17,14	537,40	271,71	809,12	804,49	406,75	1211,25
	5	1	1,73	7,77	9,51	2,09	9,35	11,44	538,89	274,03	812,92	806,73	410,22	1216,94
	5	2	1,97	8,72	10,70	2,38	10,50	12,88	538,70	273,26	811,96	806,44	409,07	1215,51
	5	3	2,58	10,25	12,82	3,10	12,34	15,44	538,22	272,04	810,25	805,71	407,24	1212,95
	5	4	2,89	11,07	13,96	3,48	13,32	16,80	537,96	271,38	809,34	805,33	406,25	1211,58
	5	5	3,35	11,97	15,32	4,04	14,40	18,44	537,59	270,65	808,25	804,78	405,17	1209,95
	6	1	6,39	6,61	12,99	7,69	7,95	15,64	482,15	259,59	741,74	718,89	387,04	1105,93
	6	2	5,78	7,12	12,90	6,96	8,57	15,53	482,64	259,17	741,82	719,62	386,43	1106,05
	6	3	5,34	8,37	13,71	6,43	10,08	16,51	483,00	258,16	741,16	720,15	384,92	1105,07
	6	4	5,33	9,58	14,92	6,42	11,53	17,95	483,01	257,18	740,19	720,16	383,46	1103,62
	6	5	5,11	10,48	15,59	6,15	12,62	18,77	483,19	256,46	739,64	720,43	382,38	1102,81
	7	1	23,55	5,26	28,80	28,34	6,33	34,67	468,30	260,68	728,98	698,24	388,67	1086,90
	7	2	7,48	6,29	13,78	9,01	7,57	16,58	481,27	259,84	741,11	717,57	387,42	1104,99
	7	3	6,49	6,94	13,44	7,82	8,36	16,17	482,07	259,31	741,38	718,76	386,64	1105,40
	7	4	5,67	8,46	14,13	6,82	10,19	17,01	482,74	258,09	740,82	719,76	384,81	1104,57
	7	5	5,77	10,29	16,06	6,94	12,39	19,33	482,65	256,61	739,26	719,64	382,60	1102,24
8	1	23,53	5,55	29,08	28,32	6,68	35,00	468,32	260,44	728,76	698,26	388,32	1086,58	
8	2	11,70	5,61	17,30	14,08	6,75	20,83	477,87	260,39	738,26	712,50	388,25	1100,74	
8	3	9,53	5,91	15,44	11,47	7,11	18,58	479,62	260,15	739,77	715,11	387,88	1102,99	
8	4	8,15	6,21	14,36	9,81	7,48	17,28	480,73	259,90	740,64	716,77	387,52	1104,29	
8	5	6,89	6,78	13,68	8,30	8,17	16,46	481,75	259,44	741,19	718,28	386,83	1105,11	