



*Alexandra Pinho*

# Otimização da Etapa de Extração Líquido-Líquido em Meio Alcalino 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 e apresentada ao Departamento de Engenharia Química

da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra

julho de 2017



UNIVERSIDADE DE COIMBRA



Universidade de Coimbra

*Alexandra Pinho*

**Otimização da Etapa de Extração Líquido-Líquido em Meio  
Alcalino do Mononitrobenzeno**

Dissertação de Mestrado em Engenharia Química apresentada ao Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Ciências e Tecnologias da Universidade de Coimbra.

**Supervisores**

Professora Doutora Cristina Maria dos Santos Gaudêncio Baptista

Doutora Dulce Cristina Martins da Silva

**Instituições**

CUF-QI-Químicos Industriais, S.A.

Departamento de Engenharia Química

Faculdade de Ciências e Tecnologias da Universidade de Coimbra

Coimbra, julho de 2017



*“N3o tenha medo de desistir do bom para perseguir o 3timo.”*

*John D. Rockefeller*



# Agradecimentos

É tempo de agradecer aqueles que me acompanharam nesta caminhada académica e também aos que contribuíram para o sucesso deste trabalho.

*Obrigada*, às minhas orientadoras por todo o acompanhamento e exigência durante a realização deste trabalho.

À *Professora Doutora Cristina Gaudêncio*, por me ter aceite neste desafio, por me ter motivado e encorajado para a realização deste trabalho, e também por todo o apoio, paciência, conhecimentos e disponibilidade demonstrada.

À *Doutora Dulce Silva* pelo constante acompanhamento, pelo apoio incondicional, pelos ensinamentos transmitidos e por todo o incentivo e força.

*Obrigada* a todas as pessoas envolvidas no departamento de desenvolvimento da CUF-QI, pelo acolhimento e a toda a comunidade CUF-QI pela oportunidade.

*Obrigada* a Coimbra, à Universidade, aos colegas e professores com quem me cruzei durante estes cinco anos e, que contribuíram para a minha aprendizagem e crescimento pessoal.

*Obrigada* aos meus queridos amigos, *Ana Rita, Andreia Madeira, Bárbara Valente, Danilo Frasson, Diogo Neves, Inês Mendes, Joana Lima, Miguel Dias, Priscila Martins, Kevin Neves, Rafael Torres, Rodrigo Pais e, Vera Raínho* pelo apoio, paciência e amizade.

*Obrigada* aos amigos da CUF-QI, *Diogo Afonso, Dorin Miscenco, Filipa Franco, Joana Duarte, Joana Neves, Rafael Morais, Rui Churro e Vanessa Gomes*, pelos bons momentos, ensinamentos e sugestões partilhadas nesta caminhada. Um especial *obrigada* à *Paula Vieira* e ao *Pedro Banza* por me incentivarem durante todo o percurso, pela amizade e por me fazerem acreditar que no final tudo fará sentido.

*Obrigada* aos meus amigos de longa data, *Ana Clara, Joana Dias, Joana Ferreira, Joana Rego, João Bastos, Pedro Sousa, Raquel Oliveira e Rui Henriques*, por todos estes anos de amizade e companheirismo.

*Obrigada* ao *Tiago Estrela*, porque ter estado sempre presente, pela força, pela paciência, compreensão e apoio incondicional. *Obrigada* por estares ao meu lado, por tudo isto e muito mais, *obrigada*.

Por último, mas não menos importante, **OBRIGADA** à minha irmã e aos meus pais, por toda a educação, compreensão, apoio, carinho e amor. E por tornarem tudo isto possível.

**Nota:** por questões de confidencialidade os dados utilizados durante o desenvolvimento da dissertação foram normalizados.



# Resumo

Encontrar soluções de melhoria de funcionamento de processos com vista à sua otimização é fundamental para as empresas. O objetivo deste estudo foi a otimização da etapa de lavagem do mononitrobenzeno (MNB) na CUF-QI.

A primeira fase de estudo consistiu na construção do modelo para o processo de lavagem, que inclui dois lavadores em série em contracorrente. Esta lavagem reativa emprega como solvente uma solução aquosa de amónia, sendo as impurezas a remover o dinitrofenol (DNF) e o trinitrofenol (TNF), subprodutos da nitração do benzeno. O modelo aplicou os princípios básicos da termodinâmica para descrever o equilíbrio líquido-líquido através do modelo NRTL. Contudo, a utilização do modelo NRTL para os compostos DNF e o TNF revelou-se pouco consistente, uma vez que as propriedades termodinâmicas dos mesmos são pouco conhecidas, o que obrigou a recorrer a modelos estatísticos. Em trabalhos anteriores foram construídos modelos estatísticos para as razões de distribuição do DNF e TNF entre as duas fases com base em dados de desenvolvimento de experiências em laboratório e do processo industrial de lavagem alcalina na CUF-QI. As soluções da função de otimização do processo de lavagem foram obtidas recorrendo ao software GAMS®.

O modelo matemático desenvolvido neste trabalho permitiu proceder a uma análise de sensibilidade das razões de distribuição de DNF e TNF entre as fases aquosa e orgânica em função das variáveis de operação, nomeadamente: concentrações de amónia e de carbonato de amónio no solvente, razão mássica entre a água de lavagem e o MNB a lavar e temperatura nos lavadores. As variáveis em estudo foram analisadas individualmente. A concentração de amónia na água de lavagem confirmou ser a variável globalmente mais influente, tanto na análise de sensibilidade como na solução de otimização do processo, apesar de ter efeitos contrários na distribuição dos dois compostos a remover entre as fases.

O estudo de otimização também teve em atenção todas as variáveis referidas em conjunto e os resultados foram analisados em função das eficiências de extração de DNF e TNF atingidas à saída do segundo lavador face às condições nominais, bem como da percentagem de redução global de nitrofenóis ( $NF = DNF + TNF$ ). Nas atuais concentrações de DNF e TNF na alimentação do MNB ao 1º lavador, as condições de operação ótimas podem permitir uma extração global de NF de 99,68%, o que representa uma melhoria de 75% em relação às condições nominais. A redução das concentrações de amónia e NF na corrente proveniente do concentrador de nitrofenóis da fábrica, que alimenta os lavadores, permitirá ainda maiores reduções dos NF em relação às condições nominais (78,1%-82,6%) sendo esta melhoria mais significativa para o TNF.

A operação dos dois lavadores com temperaturas diferentes não justifica o investimento em permutadores de calor, apesar de uma ligeira melhoria do processo. Nos diversos casos avaliados a eliminação do TNF confirmou ser o maior desafio. Os resultados apresentados tiveram em consideração que se atinge uma boa separação das fases orgânica e aquosa não havendo arrastamento da fase aquosa na fase orgânica.

**Palavras-Chave:** Mononitrobenzeno, Nitrofenóis, Extração líquido-líquido, Amónia, Modelo matemático.

# Abstract

Finding solutions to improve the operation of processes through optimization is fundamental for the chemical companies. The objective of this study was the optimization of the liquid-liquid mononitrobenzene (MNB) extraction stage, with alkaline solvent, at *CUF-Químicos Industriais*.

The first step consisted in developing the mathematical model for the liquid-liquid extraction, which includes two washers in series. This extraction is reactive and uses an aqueous solution of ammonia as solvent that extract the by-products of benzene nitration, namely dinitrophenol (DNF) and trinitrophenol (TNF). The mathematical model applied the basic principles of thermodynamics to describe liquid-liquid equilibrium by using the NRTL model. However, due to the lack of information regarding the thermodynamic properties of DNF and TNF, the on NRTL model was infeasible for these products. In previous studies, statistical models for DNF and TNF were developed for the prediction of distribution ratios between the two phases, based on laboratory results and the industrial data from alkaline washing process at CUF-QI. These models were adopted in this study the solution of the optimization functions were obtained using GAMS® software.

The mathematical model allowed a sensitivity analysis of the DNF and TNF distribution ratios between the aqueous and organic phases as function of the operating variables, namely the ammonium and ammonium carbonate concentrations in the wash water, the wash water/MNB flowrate ratio and the temperature in the washers. Each variable was analyzed independently. The concentration of ammonia in the wash water has confirmed to be the most significant variable, either in the sensitivity analysis or in optimum solution of the process, although it has shown apposite effects on the distribution of the compounds to be removed between the phases.

The optimization study also took into account all the mentioned variables together and the results were analyzed as a function of the extraction percentages of DNF and TNF at the outlet stream of the second washer compared to the nominal conditions, as well as the percentage of global reduction of nitrophenols ( $NF = DNF + TNF$ ). At the current feed concentrations of DNF and TNF, the optima operating conditions can allow an overall NF extraction of 99.68%, which represents an improvement of 75% over nominal conditions. The reduction of ammonia and NF concentrations in the stream coming from concentrator of nitrophenols, which feeds the washers, will allow even greater NF reductions over nominal conditions (78.1% -82.6%), being this improvement more significant for TNF. The operation of the two washers with different temperatures does not compensate the investment on heat exchangers. In the several cases evaluated the elimination of TNF confirmed to be the greatest challenge.

The results presented have taken into account that a good separation of the organic and aqueous phases is achieved without any flow of the aqueous phase in the organic phase.

**Key words:** Mononitrobenzene, Nitrophenols, Liquid-liquid extraction, Ammonia, Mathematical model.

# Índice

<b><i>Agradecimentos</i></b>	<b><i>i</i></b>
<b><i>Resumo</i></b>	<b><i>iii</i></b>
<b><i>Abstract</i></b>	<b><i>v</i></b>
<b><i>Índice</i></b>	<b><i>vii</i></b>
<b><i>Índice de Tabelas</i></b>	<b><i>ix</i></b>
<b><i>Índice de Figuras</i></b>	<b><i>xi</i></b>
<b><i>Nomenclatura</i></b>	<b><i>xiii</i></b>
<b><i>Capítulo 1- Introdução</i></b>	<b><i>1</i></b>
<b>1.1 A CUF – Químicos Industriais</b>	<b>2</b>
<b>1.2 Motivação do estudo</b>	<b>4</b>
<b>1.3 Objetivos do trabalho</b>	<b>4</b>
<b>1.4 Estrutura da dissertação</b>	<b>5</b>
<b><i>Capítulo 2 - Estado da Arte</i></b>	<b><i>7</i></b>
<b>2.1 Mononitrobenzeno</b>	<b>8</b>
<b>2.2 Processo de produção MNB</b>	<b>9</b>
2.2.1 A reação de nitração	10
2.2.2 Processo de lavagem	12
2.2.3 Separação do benzeno	13
2.2.4 Concentrador de nitrofenóis	14
<b>2.3 Processo de lavagem alcalina</b>	<b>15</b>
2.3.1 Patentes	15
2.3.2 Agente de extração alcalino	19
2.3.3 Lavagem alcalina com amónia	20
2.3.4 Estado da arte na lavagem alcalina na CUF-QI	21
<b><i>Capítulo 3- Modelo da Lavagem Alcalina</i></b>	<b><i>23</i></b>
<b>3.1 Extração líquido-líquido</b>	<b>24</b>

<b>3.2 Equilíbrio líquido-líquido</b>	<b>25</b>
<b>3.3 Modelos matemáticos</b>	<b>27</b>
3.3.1 Modelo NRTL	28
3.3.2 Modelos estatísticos	29
3.3.3 Modelo para o processo de lavagem alcalina	31
<b>Capítulo 4 - Otimização e Resultados</b>	<b>37</b>
<b>4.1 Condições operatórias nominais</b>	<b>38</b>
<b>4.2 Análise de sensibilidade</b>	<b>40</b>
4.2.1 Influência da concentração de carbonato de amónio na lavagem alcalina	40
4.2.2 Efeito da razão mássica entre a água de lavagem e o MNB a lavar	42
4.2.3 Efeito da concentração de amónia na remoção dos nitrofenóis	42
4.2.4 Efeito da temperatura de lavagem na extração dos NF	45
4.2.5 Conclusão do estudo de sensibilidade	46
<b>4.3 Otimização da lavagem alcalina do MNB industrial</b>	<b>46</b>
4.3.1 Cenário #1: Concentração ótima de carbonato de amónio na água de lavagem	48
4.3.2 Cenário #2: Razão mássica ótima entre a água de lavagem e o MNB a lavar	49
4.3.3 Cenário #3: Concentração ótima de amónia na água de lavagem	49
4.3.4 Cenário #4: Temperatura ótima de lavagem	52
4.3.5 Cenário #5: Condições ótimas globais do processo de lavagem	53
4.3.6 Cenário #6: Condições ótimas prevenindo a precipitação de NF.	55
4.3.7 Cenário #6.1: redução da concentração de amónia na corrente aquosa proveniente do concentrador de nitrofenóis.	58
4.3.8 Cenário #6.2: qualidade da água proveniente do concentrador de nitrofenóis.	59
4.3.9 Cenário #6.3: diferentes temperaturas nos lavadores alcalinos.	61
<b>4.4 Estudo do impacto do arrastamento</b>	<b>62</b>
<b>4.5 Resumo dos resultados</b>	<b>64</b>
<b>Capítulo 5 - Conclusões e Trabalho Futuro</b>	<b>67</b>
<b>Bibliografia</b>	<b>71</b>
<b>Anexos</b>	<b>75</b>
<b>Anexo A - Matriz do método NRTL</b>	<b>76</b>
<b>Anexo B - Informações das correntes do processo</b>	<b>77</b>

# Índice de Tabelas

Tabela 1 - Propriedades e especificações do mononitrobenzeno, na CUF-QI (adaptado da ficha de especificação da CUF (2016)).....	8
Tabela 2 - Patentes sobre processos de lavagem. ....	15
Tabela 3 - Gama de validação dos modelos para $\mathcal{D}_{DNF}$ e $\mathcal{D}_{TNF}$ . ....	30
Tabela 4 - Condições da corrente de entrada do MNB ácido no 1º lavador, corrente 1.....	38
Tabela 5 - Condições nominais normalizadas do processo de lavagem alcalina do MNB. ....	39
Tabela 6 - Solubilidade dos compostos fenólicos. ....	44
Tabela 7 - Resumo do estudo de análise de sensibilidade. ....	46
Tabela 8 - Condições operatórias ótimas em função da concentração de carbonato de amónio..	48
Tabela 9 - Condições de operação para razões de caudais, R, ótimas. ....	49
Tabela 10 - Condições ótimas de operação em função do caudal de amónia, (AA- só entra no 1º lavador e BB – só entra no 2º lavador).....	50
Tabela 11 - Condições de operação ótimas para a extração do DNF.....	51
Tabela 12 - Condições de operação ótimas para a extração do TNF. ....	52
Tabela 13 - Condições de operação para uma temperatura ótima. ....	53
Tabela 14 - Condições de ótimas do processo de lavagem. ....	54
Tabela 15 - Condições de otimização do processo de lavagem com uma temperatura prevenindo a precipitação. ....	55
Tabela 16 - Condições ótimas de operação para a extração de DNF com temperatura exequível. ....	56
Tabela 17 - Condições ótimas de operação para a extração de TNF com temperatura exequível. ....	56
Tabela 18 - Condições de operação ótimas para o cenário #6.1 com concentração de amónia reduzida a 50% do valor nominal. ....	58
Tabela 19 - Condições de operação ótimas para o cenário #6.1 com concentração de amónia reduzida a 25% do valor nominal. ....	59
Tabela 20 - Condições de operação ótimas para o cenário #6.2, quando o teor de NF na corrente 11 é superior.....	59
Tabela 21 - Condições de operação ótimas para o cenário #6.2, quando o teor de NF na corrente 11 é inferior.....	60
Tabela 22 - Condições de operação nos lavadores com diferentes temperaturas de operação. ....	61
Tabela 23 - Tabela resumo das variáveis do processo de lavagem.....	64
Tabela A1 - Matriz do método NRTL dos elementos de interação, obtidos pelo Aspen Plus.....	76

Tabela B1 - Composição e caudais das correntes 1,8,10 e 11 do processo.....	77
Tabela B2 - Condições do caudal de amónia à entrada, corrente 8, do 1º e do 2º lavador.....	77
Tabela B3 - Caudais de operação ótimos em função da concentração de amónia na água de lavagem. ....	78
Tabela B4 - Caudais de operação das correntes 8 e 11 para as condições ótimas do processo. ....	78
Tabela B5 - Caudais de operação para as condições ótimas prevenindo a precipitação de NF.....	79
Tabela B6 - Caudais de operação das correntes 8 e 11 para o cenário #6.1.....	79
Tabela B7 - Caudais de operação das correntes 8 e 11 para o cenário #6.2.....	80
Tabela B8 - Caudais de operação das correntes 8 e 11 para o cenário #6.3.....	80



# Índice de Figuras

Figura 1 - Visão simplificada da integração no complexo químico de Estarreja. Adaptado relatório de sustentabilidade.....	3
Figura 2 - Diagrama do processo de produção de mononitrobenzeno. [Adaptado de Marcos (2015)]......	9
Figura 3 - Ilustração do mecanismo de reação nitrobenzeno proposto por Guenkel et al. (1996) [em Santos (2005)]......	11
Figura 4 - Ilustração do mecanismo de reação da formação dos nitrofenóis [em Santos (2005)]......	11
Figura 5 - Processo de lavagem.....	13
Figura 6 - Coluna de stripping.....	14
Figura 7 - Concentrador de nitrofenóis.....	14
Figura 8 - Processo de lavagem alternativo, adaptado da patente WO2016/198921.....	18
Figura 9 - Processo da lavagem alcalina.....	31
Figura 10 - Sensibilidade da razão de distribuição dos NF à variação da concentração de carbonato de amónio.....	40
Figura 11 - Sensibilidade das razões de distribuição dos NF à variação da razão mássica entre a água de lavagem e o MNB a lavar.....	42
Figura 12 - Concentração de amónia em cada um dos lavadores em função do caudal de alimentação de amónia nos lavadores.....	43
Figura 13 - Sensibilidade da razão de distribuição dos NF à variação da concentração de amónia na água de lavagem.....	44
Figura 14 - Sensibilidade das razões de distribuição dos NF à variação da temperatura na lavagem.....	45
Figura 15 - Influência de R1 na extração de DNF e TNF.....	57
Figura 16 - Arrastamento na lavagem alcalina, no processo de lavagem ilustrado na Figura 9....	62
Figura 17 - Influência do arrastamento de água com a fase orgânica sobre a concentração de DNF e TNF nas correntes orgânica da lavagem alcalina.....	63



# Nomenclatura

## Abreviaturas

CUF-QI	Companhia União Fabril – Químicos Industriais
DNB	Dinitrobenzeno
DNF	2,4-dinitrofenol
DNFa	Dinitrofenolato de amónio
ELL	Equilíbrio Líquido-Líquido
GAMS®	General Algebraic Modeling System
MDI	Diisocianato de Metileno Difenilo
MNB	Mononitrobenzeno
MNF	Mononitrofenol
NF	Nitrofenóis
NRTL	Non- Random Two Liquid (modelo)
TNF	2,4,6-trinifenol
TNFa	Picrato de amónio ou trinitrofenolato de amónio

## Espécies químicas

$C_6H_3(NO_2)_2OH$	Dinitrofenol
$C_6H_3(NO_2)_2NH_4O$	Dinitrofenolato de Amónio
$C_6H_5NO_2$	Nitrobenzeno
$C_6H_2(NO_2)_3NH_4O$	Picrato de amónio
$C_6H_2(NO_2)_3OH$	Trinitrofenol
$HNO_3$	Ácido nítrico
$H_2O$	Água
$H_2SO_4$	Ácido sulfúrico
$NO_2^+$	Ião Nitrónio

NH <sub>3</sub>	Amoníaco
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Ião amónio
NH <sub>4</sub> OH	Hidróxido de amónia
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Carbonato de amónio

## Símbolos

A	Fração mássica de NH <sub>3</sub> na água de lavagem	% (m.m <sup>-1</sup> )
a <sub>i</sub>	Atividade de <i>i</i>	
α <sub>ij</sub>	Parâmetro do método NRTL	
Carb	Fração mássica de (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> na água de lavagem	% (m.m <sup>-1</sup> )
<i>D</i>	Razão de distribuição	ppm <sub>AQ</sub> .ppm <sub>ORG</sub> <sup>-1</sup>
<i>D</i> <sub>DNF</sub>	Razão de distribuição do DNF	ppm <sub>AQ</sub> .ppm <sub>ORG</sub> <sup>-1</sup>
<i>D</i> <sub>TNF</sub>	Razão de distribuição do TNF	ppm <sub>AQ</sub> .ppm <sub>ORG</sub> <sup>-1</sup>
DNF <sub>m</sub>	Concentração de DNF na corrente m	ppm
<i>f<sub>i</sub></i>	Fugacidade do componente <i>i</i>	
F	Caudal molar	kmol.h <sup>-1</sup>
G	Energia de Gibbs	J
g	Energia livre de Gibbs molar	J.mol <sup>-1</sup>
G <sub>ij</sub>	Parâmetro do método NRTL	
K	Coeficiente de partição	ppm <sub>AQ</sub> .ppm <sub>ORG</sub> <sup>-1</sup>
K <sub>DNF</sub>	Coeficiente de partição do DNF	ppm <sub>AQ</sub> .ppm <sub>ORG</sub> <sup>-1</sup>
K <sub>TNF</sub>	Coeficiente de partição do TNF	ppm <sub>AQ</sub> .ppm <sub>ORG</sub> <sup>-1</sup>
N	Número de componentes( <i>i</i> )	
PM	Peso molecular	g.mol <sup>-1</sup>
Q <sub>m</sub>	Caudal mássico	kg.h <sup>-1</sup>
R	Constante dos gases perfeitos	atm.L.mol <sup>-1</sup> . K <sup>-1</sup>
R	Razão mássica entre a água de lavagem e o MNB a lavar	kg <sub>água</sub> .kg <sub>MNB</sub> <sup>-1</sup>

$T$	Temperatura da lavagem	$^{\circ}\text{C}$
$\text{TNF}_m$	Concentração de TNF na corrente $m$	ppm
$T_k$	Temperatura	K
$\tau_{ij}$	Parâmetro do método NRTL	
$\mu_i$	Potencial químico do componente $i$	
$w_i$	Fração mássica do componente $i$	
$x_i$	Fração molar do componente $i$	
$\gamma_i$	Coefficiente de atividade do componente $i$	

## Índices superiores

E	Propriedade termodinâmica de excesso
---	--------------------------------------

## Índices inferiores

AQ	Fase aquosa
$i$	Componente genérico
$j,k$	Componentes genéricos (diferentes de $i$ )
$l$	Número do lavador
$m$	Correntes do processo
nom	nominal
ORG	Fase orgânica
$t$	Total



# Capítulo 1- Introdução

1.1 A CUF – Químicos Industriais

1.2 Motivação do estudo

1.3 Objetivos do trabalho

1.4 Estrutura da dissertação

A Engenharia evolui com o progresso da tecnologia, fazendo com que seja necessária uma constante adaptação. Cada vez mais, procura-se minimizar os custos e o tempo, maximizando rendimentos, produtividade e qualidade, daí a importância da otimização dos processos e produtos. O trabalho aqui desenvolvido baseia-se na procura de condições ótimas para uma unidade processual da empresa industrial CUF-Químicos Industriais (CUF-QI).

### 1.1 A CUF– Químicos Industriais

A CUF-QI foi fundada em 1865 em Lisboa, vocacionada para produção de sabões, estearina e óleos vegetais. Em 1898, Alfredo da Silva que tinha uma enorme paixão pela química, promoveu o crescimento industrial com a produção de adubos em grande escala. Já no século XX, nos anos 30, época da evolução da indústria química, o lema afirmava que “O que o País não tem ... a CUF-QI cria”.

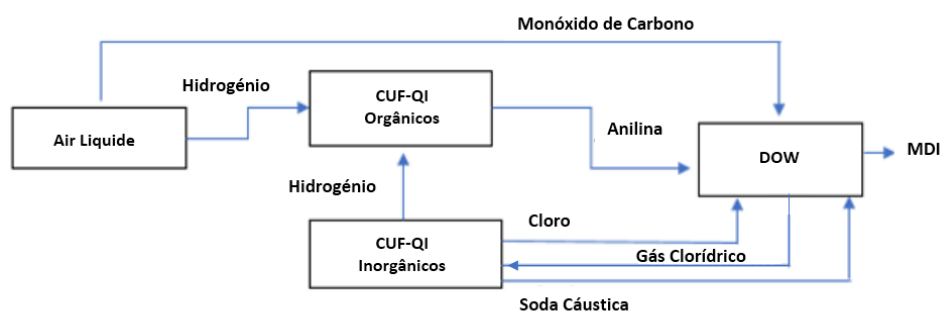
Iniciada por Alfredo da Silva e desenvolvida pela família Mello, a CUF-QI cresceu ao longo de 150 anos, cultivando valores de inovação, competência e desenvolvimento humano, mantendo o compromisso de melhoria contínua, de modo a tornar-se a maior empresa da indústria química portuguesa.

Com o objetivo de aumentar a capacidade de produção de cloro, anilina e mononitrobenzeno, em 2006, surge a expansão, no Polo Químico de Estarreja. Em 2009, concluiu-se o projeto de expansão e a CUF-QI passou a ocupar lugar entre as cinco primeiras empresas do setor químico a operar na península ibérica e o grupo José de Mello é um dos maiores da Europa, com tecnologia própria. Em 2012, em Coimbra, a CUF inaugurou a primeira fábrica de nanomateriais, a Innovnano.

A estratégia implementada no complexo químico de Estarreja consiste em que as empresas são simultaneamente fornecedoras e clientes. A CUF-QI estabeleceu um contrato de fornecimento de anilina, de cloro, e de hidróxido de sódio com a DOW Portugal. O simultâneo aumento de capacidade produtiva de hidrogénio e de monóxido de carbono por parte da Air Liquide, permitiu uma forte expansão da produção de anilina pela CUF-QI, e de difenilmetano diisocianato (MDI), pela DOW Portugal.

Na cadeia de produção de MDI, cada uma das empresas, Air Liquide, CUF-QI e DOW desempenham um papel fundamental e de certa forma insubstituível para a obtenção do produto final, como se pode verificar na Figura 1. Como tal, estas entidades são consideradas parceiros-chave que, em conjunto com a CUF-QI, trabalham para um mesmo objetivo, mas cada uma com o seu produto e funções distintas.





**Figura 1** - Visão simplificada da integração no complexo químico de Estarreja. Adaptado relatório de sustentabilidade da CUF-QI (2014).

Atualmente, a CUF-QI é uma empresa química de dimensão internacional, que produz produtos de natureza orgânica – nitrobenzeno, anilina e derivados - e natureza inorgânica – cloro-álcalis, entre outros produtos de consumo interno como é o caso dos ácidos nítrico e sulfanílico. Estes produtos são exportados para vários pontos da Europa e destinam-se a setores tão diversos como os da indústria química, farmacêutica, alimentar, têxtil, tratamento de água e papel.

Numa perspetiva de mercado interno, os produtos orgânicos são enviados para a DOW Portugal, sendo esta uma das principais multinacionais da indústria química e uma das maiores produtoras mundiais da fileira dos poliuretanos (IDAD, 2007). No mercado externo destacam-se entre outros produtores de anilina, grandes grupos químicos multinacionais, como a Bayer, BASF e Huntsman/ICI. Os produtos inorgânicos destinam-se principalmente para o mercado ibérico (CUF, 2015).

Segundo o relatório de sustentabilidade (2015), a CUF-QI tem integrado políticas e práticas ambientalmente amigáveis, como o desenvolvimento sustentável e competitividade a nível global, com o objetivo contínuo de aperfeiçoamento dos processos e produtos, aumentando a eficiência, rentabilidade e a fiabilidade no serviço ao cliente. O desenvolvimento sustentável é um fator chave para o sucesso, porque assume o compromisso com a qualidade dos processos e produtos, a proteção do ambiente e a segurança dos colaboradores, clientes e fornecedores.

A CUF-QI é “Uma química que nos une”.

## 1.2 Motivação do estudo

Na produção industrial de mononitrobenzeno, são formados subprodutos nomeadamente os nitrofenóis (NF) e dinitrobenzeno (DNB). Os nitrofenóis são ácidos orgânicos, apesar de em pequena concentração são indesejáveis, uma vez que afetam as operações a jusante. Assim, na fábrica de mononitrobenzeno, a CUF-QI inclui um processo de lavagem do mononitrobenzeno bruto que permite a remoção destes compostos. Este processo consiste numa extração em meio ácido seguida de uma extração reativa em meio alcalino de forma a obter o produto final de acordo com as especificações exigidas.

Na lavagem ácida pretende-se remover os ácidos inorgânicos como o ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) e o ácido nítrico ( $HNO_3$ ) arrastados no mononitrobenzeno (MNB) depois da separação de fases orgânica e aquosa após os nitradores. Na etapa em meio alcalino o objetivo é remover os ácidos orgânicos com a adição de um agente químico que facilita a extração destes subprodutos. O agente químico utilizado na maioria das instalações industriais é a soda caustica. Contudo, a amónia aquosa também é utilizada em algumas fábricas de nitração industriais. Apesar de não ser tão eficiente, a remoção com amónia, possui vantagens ao nível do tratamento de efluentes que pode ser realizado por incineração, uma vez que não há depósito de cinzas (Buchi e Guenkel 2016). Este depósito de cinzas é provocado pela soda usadas nos processos como agente de lavagem. A lavagem do MNB tem sido alvo de estudos nesta indústria, através dos quais se têm adquirido conhecimentos e, com estes, desenvolvido tecnologia que permite maior eficiência na extração dos NF. Assim, entende-se a importância e a constante necessidade de melhoria contínua dos processos de lavagem do mononitrobenzeno.

## 1.3 Objetivos do trabalho

Ao longo dos últimos anos tem vindo a ser feito um estudo da influência das condições operatórias sobre a concentração de DNF e TNF na corrente final do processo de lavagem. Foram realizados estudos por Cardoso (2013), Fuentes (2014) e Pedrosa (2016), que avaliaram a influência da concentração da solução de amónia, da presença de carbonato de amónio,  $(NH_4)_2CO_3$ , da temperatura nos lavadores, da razão mássica entre a água de lavagem e o MNB a lavar, da influência da composição das correntes de entrada de água, com o objetivo de melhorar a eficiência do processo de lavagem.

Marcos (2015), com base nos trabalhos de Cardoso (2013) e Fuentes (2014), desenvolveu modelos estatísticos para a previsão da concentração de nitrofenóis nos lavadores alcalinos.

Tirando partido da informação já disponível, este trabalho visa a otimização das condições operatórias da lavagem alcalina da fábrica de MNB da CUF-QI, com o objetivo de otimizar e atingir as especificações do produto. A solução ótima a encontrar para este problema está limitada aos equipamentos existentes atualmente na fábrica.

## 1.4 Estrutura da dissertação

Este trabalho foi estruturado em cinco capítulos. O **Capítulo 1** apresenta uma breve referência à Companhia de União Fabril de Químicos Industriais (CUF-QI), a motivação do estudo e os objetivos. O **Capítulo 2** é dedicado ao estado da arte, referente aos produtos e subprodutos do processo, assim como algumas das etapas essenciais do processo para este estudo. O modelo matemático da lavagem alcalina é apresentado no **Capítulo 3**, juntamente com alguns fundamentos sobre extração e equilíbrio líquido-líquido necessários para o desenvolvimento do trabalho. No **Capítulo 4** apresenta-se o estudo de otimização e a avaliação das condições ótimas de operação da instalação industrial na etapa da lavagem alcalina e discutem-se os resultados atingidos. Por fim, o **Capítulo 5** inclui a conclusão do trabalho e algumas sugestões de trabalho futuro.



# Capítulo 2 - Estado da Arte

2.1 Mononitrobenzeno

2.2 Processo de produção MNB

2.3 Processo de lavagem alcalina

## 2.1 Mononitrobenzeno

O mononitrobenzeno, também conhecido como óleo de mirbane ou nitrobenzeno, é um composto orgânico com a fórmula química  $C_6H_5NO_2$ . Em condições ambientais possui um cheiro característico, semelhante a amêndoas amargas e é insolúvel em água. No entanto com impurezas, apresenta uma cor amarelo-esverdeado (Maxwell, 2005).

Foi produzido pela primeira vez em 1834 pelo cientista E. Mitscherlich através da reação entre benzeno e ácido nítrico (Maxwell, 2005). O MNB tornou-se um composto de grande importância comercial, uma vez que mais de 90% é usado para a produção de anilina e o restante é utilizado na indústria química e farmacêutica.

A anilina é um composto orgânico de grande polivalência, e pode ser usada como matéria-prima na produção de fabrico de diisocianato de metileno difenilo (MDI) que reage com polióis para formar poliuretano para aplicações na indústria automóvel. A anilina possui outras aplicações entre as quais, produção de corantes, reagentes fotográficos, tintas sintéticas, antioxidantes e estabilizadores para a indústria látex.

Sendo o MNB, um composto intermédio na produção de anilina, é exigido que a sua pureza obedeça a determinadas especificações, nomeadamente no teor de compostos nitrofenólicos. A Tabela 1 apresenta algumas das propriedades e especificações do mononitrobenzeno.

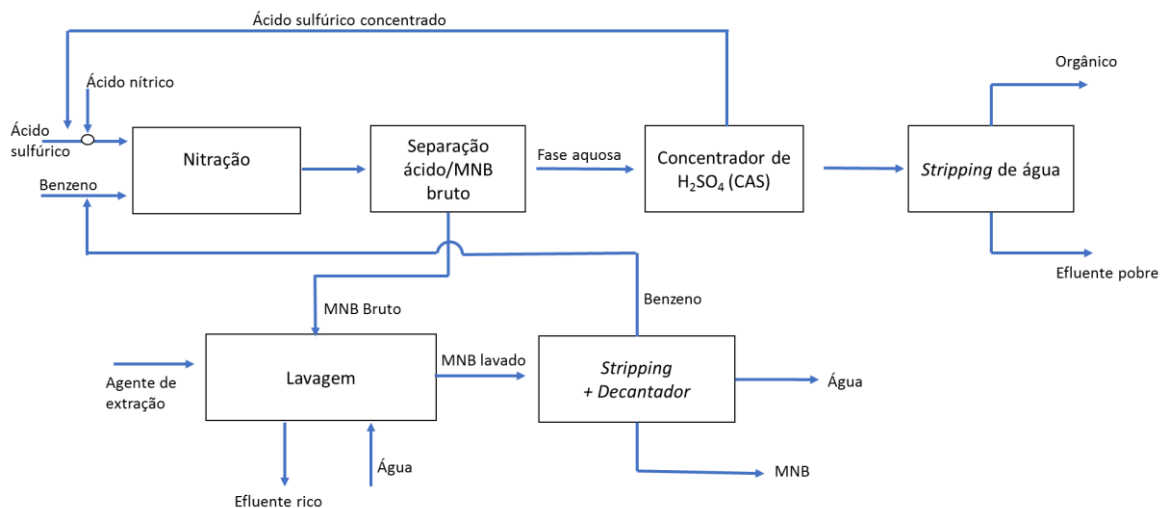
**Tabela 1** - Propriedades e especificações do mononitrobenzeno, na CUF-QI (adaptado da ficha de especificação da CUF (2016)).

<b>Propriedades</b>	
Massa Molecular	123,06 g.mol <sup>-1</sup>
Densidade	1205,9 kg.m <sup>-3</sup>
Temperatura de Fusão	5,7 °C
Temperatura de Ebulição	210,9 °C
Limite inferior de explosividade (ar)	1,8 %
Solúvel em solventes orgânicos	Sim
Solúvel em água	Ligeiramente (0,19% a 20°C)
<b>Especificação</b>	
Pureza Cromatográfica (base seca)	≥99,96%
Benzeno	< 200 ppm
Nitrofenóis	< 50 ppm
Água	< 0,5%

O mononitrobenzeno pode ser obtido por nitração do benzeno com ácido nítrico na presença do catalisador, o ácido sulfúrico, em condições específicas de composição, temperatura e pressão. No entanto, durante o processo ocorrem reações secundárias que dão origem a dinitrobenzeno, 2,4-dinitrofenol, DNF, e 2,4,6-trinitrofenol, TNF, entre outros.

## 2.2 Processo de produção MNB

A CUF-QI, tem uma capacidade de produção de MNB de 37,5 t/h. O processo de produção de mononitrobenzeno, ilustrado na Figura 2, inicia-se pela reação de nitração, em dois sistemas de reatores agitados em série onde, em condições adiabáticas se dá a nitração do benzeno. Após a nitração dá-se a separação da fase orgânica da fase aquosa.



**Figura 2** - Diagrama do processo de produção de mononitrobenzeno. [adaptado de Marcos (2015)].

A fase aquosa é constituída pelo ácido sulfúrico diluído, que por razões económicas, deve ser desnitrado e reconcentrado (McCall, 1976). A *stripping* de água recebe os condensados do processo de reconcentração do ácido sulfúrico e retira os compostos orgânicos dissolvidos. A fase orgânica no separador após nitração é maioritariamente constituída por MNB bruto que segue para um processo de lavagem que será detalhado na secção 2.2.2 e posteriormente para uma coluna de *stripping* para a remoção e reaproveitamento do excesso de benzeno.

### 2.2.1 A reação de nitração

Castner (1941), foi o primeiro inventor a patentear um processo descontínuo de nitração aromática adiabática e também o primeiro a sugerir a possibilidade de operar em contínuo. O processo de Castner é conduzido com uma temperatura inicial de 90°C. A elevada temperatura de partida é uma desvantagem do processo adiabático, porque se a mistura reacional atingir temperatura muito elevada, não só ocorrem reações secundárias, mas também aumenta o risco da operação (Alexanderson et al.,1977).

Baseando-se no trabalho de Castner, em 1977 Alexanderson et al., desenvolvem um processo adiabático de nitração de benzeno estável, contínuo ou descontínuo, usando ácido sulfúrico como catalisador e capaz de produzir mononitrobenzeno com uma concentração de compostos dinitrados inferior a 500 ppm. Para atingir este resultado alteraram algumas variáveis do processo, como a temperatura inicial no reator que varia entre os 40-80°C, de modo a operar à pressão atmosférica, evitando assim, a volatilização do reagente aromático que condicionaria a reação. É utilizado excesso de benzeno estequiométrico face ao ácido nítrico para garantir uma conversão completa do ácido (o excesso molar sugerido é de 1 a 10%). A vantagem deste processo em relação ao método de Castner é o facto de utilizar temperaturas iniciais menores, e o controlo da quantidade de água no ácido misto, que consequentemente minimiza a dinitração. (Alexanderson et al.,1977).

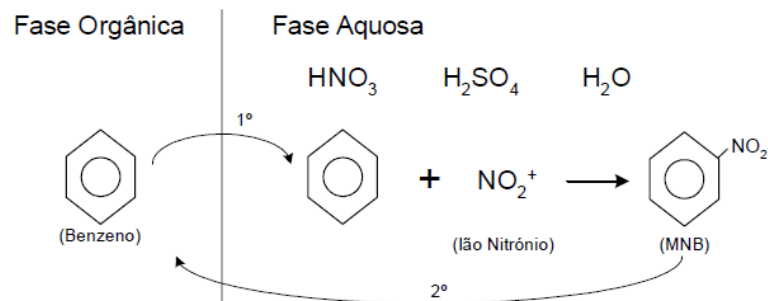
Um ano depois, em 1978, Alexanderson et al. propuseram uma melhoria do processo, em contínuo, introduzindo uma bateria de quatro reatores adiabáticos em série operando a pressão superior à atmosférica, para que não haja volatilização do benzeno. Esta patente segue o mesmo objetivo, obter mononitrobenzeno contendo menos de 500 ppm de dinitrobenzeno. As gamas de temperatura voltaram a aumentar para 80-120°C, a pressão era superior à atmosférica, para manter o benzeno na mistura reacional no estado líquido, produzindo MNB, quase livre de dinitrobenzeno. A mistura reacional que sai do quarto reator é encaminhada para um separador de fases, onde o ácido é separado da fase orgânica. O ácido é reconcentrado. A fase orgânica, alimenta o tanque de lavagem, em contracorrente, onde alguns compostos ácidos arrastados, DNF e TNF são removidos em contacto com uma solução de carbonato de sódio. Após lavagem, a fase orgânica é enviada para uma coluna de *stripping* para recuperar o excesso de benzeno (Alexanderson et al.,1977).

Note-se que, Nilsson (1956), Vaidynathan (1984), Lailach et al. (1988), Carr e Toseland (1990), Evans (1990), Rae e Hauptmann. (1991) e Guenkel et al. (1994), foram autores que fizeram uso das descobertas e dos estudos realizados, para introduzir melhorias ao processo, uma vez que este é um sistema que tem aplicação industrial a larga escala a nível mundial.



No processo da CUF-QI, ilustrado na Figura 2, o reator é alimentado por benzeno e por ácido misto, constituído por ácido nítrico e ácido sulfúrico em concentrações estabelecidas. O ácido sulfúrico desempenha o papel de catalisador e, sendo um agente desidratante, absorve a água produzida na reação. O elevado volume de ácido sulfúrico em circulação permite manter a temperatura nos reatores na gama pretendida.

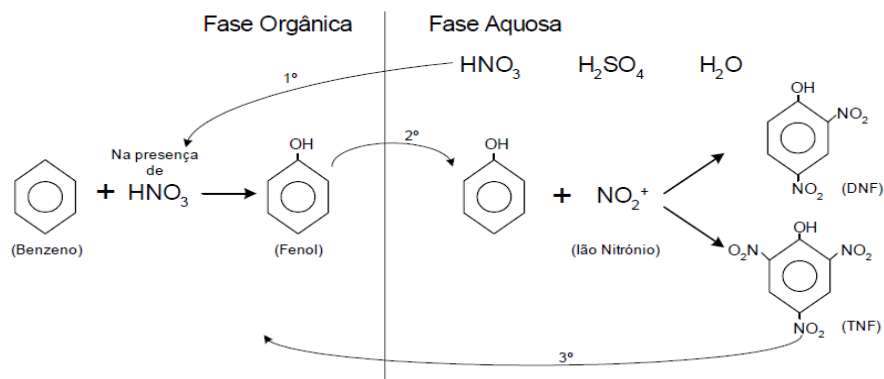
A reação é heterogénea, uma vez que o benzeno e o ácido misto formam duas fases líquidas imiscíveis, sendo não só controlada pela reação, mas também pela transferência de massa líquido-líquido. Quando o benzeno se transfere para a fase aquosa, composta pelos ácidos, ocorre rapidamente a reação com o ião  $\text{NO}_2^+$ , levando assim à formação de MNB. Uma vez formado o mononitrobenzeno é transferido para a fase orgânica, fenómenos estes ilustrado na Figura 3.



**Figura 3** - Ilustração do mecanismo de reação de nitrobenzeno proposto por Guenkel et al. (1996) [em Santos (2005)].

Para além das limitações de transferência de massa, existe o problema da formação dos subprodutos dinitrobenzeno, DNF e TNF, que diminui a seletividade e o rendimento da reação, o que compromete o nível económico e ambiental do processo (Santos, 2005).

Na Figura 4, é possível perceber o mecanismo proposto para a formação dos nitrofenóis na fase aquosa. Os nitrofenóis, produtos secundários, apresentam uma elevada afinidade com a fase orgânica onde, após a reação, o MNB é maioritário.



**Figura 4** - Ilustração do mecanismo de reação da formação dos nitrofenóis [em Santos (2005)].

Os nitrofenóis são compostos orgânicos antropogénicos, tóxicos, inibitórios e biorefratários, utilizados extensivamente nas indústrias químicas para o fabrico de pesticidas, produtos farmacêuticos e corantes (Xu et al., 2013). Entre vários compostos nitroaromáticos, os nitrofenóis estão listados entre os 114 poluentes orgânicos pela Agência dos Estados Unidos de Proteção Ambiental (EPA) (Xia et al., 2016).

Após a nitração do benzeno os compostos DNF e o TNF devem ser removidos pois conduzem a desativação do catalisador utilizado na reação de hidrogenação do MNB a anilina, e consomem parte do hidrogénio que entra no processo (Berretta, 2015). Pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos, por lei, as concentrações máximas permitidas nos efluentes não podem exceder os 20 ppb (Kavitha e Palanivelu, 2005). Devido ao impacto económico e ambiental, é importante remover e desenvolver métodos de destruição eficientes para estes nitrofenóis. A degradação de nitrofenóis obedece a uma cinética de pseudo-primeira ordem, e a eficiência de tratamento segue a sequência: MNF> DNF>TNF, independentemente dos processos avaliados (Kavitha e Palanivelu, 2005).

### 2.2.2 Processo de lavagem

A corrente de saída dos reatores, segue para a separação das duas fases, Figura 2. A fase orgânica (MNB bruto) é enviada para lavagem que, é praticada pelo contacto entre o produto orgânico e a uma corrente aquosa num sistema em contracorrente de vários estágios. Na CUF-QI o processo de lavagem está dividido em três etapas, cada uma realizada num conjunto constituído por um misturador onde é adicionada água e um tanque, com função de decantador, onde ocorre a extração e a separação das fases. Este tipo de equipamento, misturador-decantador, é frequentemente utilizado pela simplicidade de operação, facilidade de limpeza e reduzida manutenção (Cardoso, 2013). O mononitrobenzeno bruto é primeiro submetido a uma lavagem em meio ácido seguindo para duas etapas de lavagens em meio alcalino como ilustrada na Figura 5, de forma simplificada.

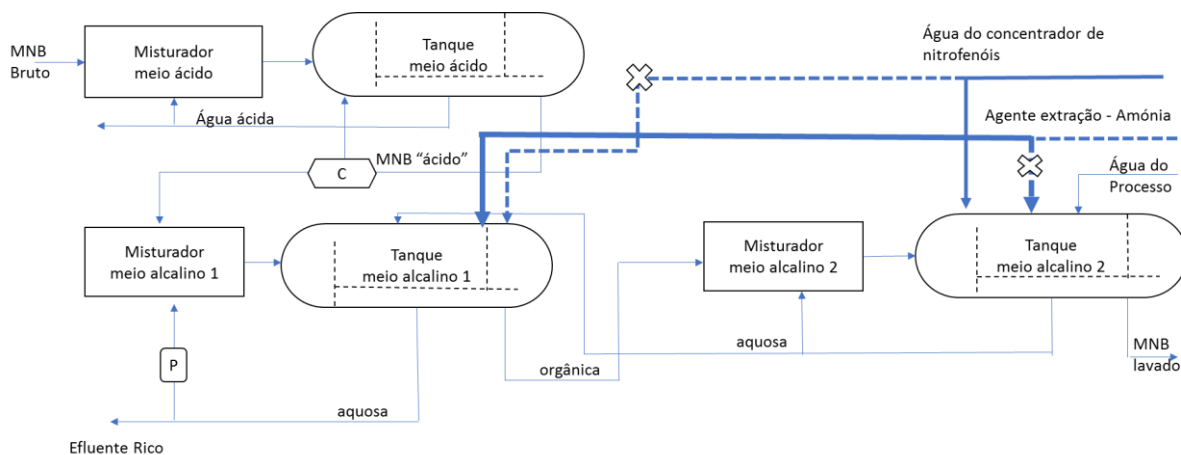


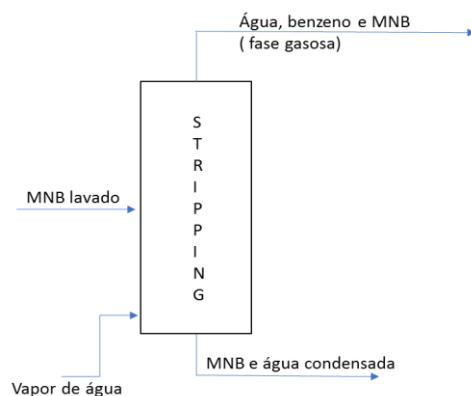
Figura 5 - Processo de lavagem.

No primeiro passo, a etapa de extração ácida, são removidos os ácidos minerais, ácido sulfúrico e nítrico, arrastados pelo MNB bruto, em condições de pH igual ou inferior a 5, medido a 20°C. À saída do tanque de lavagem ácida a fase orgânica designada por MNB ácido, contém nitrofenóis. Uma fração da fase aquosa, água ácida, é recirculada ao lavador ácido, e a fração restante volta ao processo de nitração.

A lavagem em meio alcalino, decorre em dois lavadores em série e em contracorrente, cada um constituído por um misturador e um decantador. A remoção dos ácidos orgânicos, nitrofenóis, ocorre por extração reativa alcalina a  $\text{pH} \geq 9$ , medido a 20°C (Cardoso, 2013). Alguns processos industriais utilizam uma quarta etapa de lavagem, designada por lavagem neutra para remover vestígios de alcalinidade e impurezas (Pedrosa, 2016). A descrição da lavagem em meio alcalino é detalhada, no ponto 2.3.

### 2.2.3 Separação do benzeno

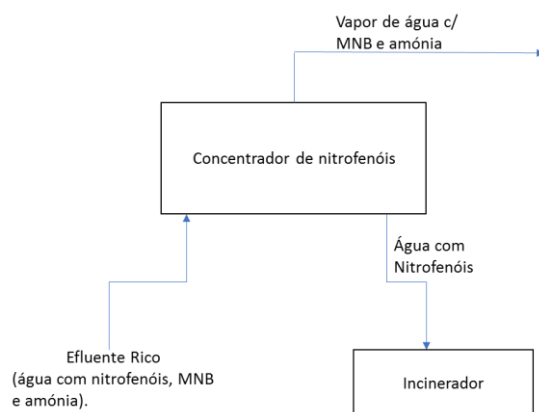
No final do processo de produção de mononitrobenzeno, a corrente de MNB lavado (Figura 2) é enviada para uma coluna de *stripping*, ver Figura 6, para que o excesso de benzeno durante a reação, seja recuperado. A separação do benzeno é feita por destilação, sendo introduzido vapor de água na base da coluna. Para além do benzeno, a corrente gasosa, no topo da coluna, contém outros compostos como o nitrobenzeno e água. Esta corrente passa por um condensador parcial e é encaminhada para um separador onde, por diferença de densidades se separa em duas fases. A fase leve é constituída por benzeno e nitrobenzeno, e é reenviada para os reatores (ver Figura 2), a fase pesada constituída por água é enviada para tratamento. Na base da coluna de *stripping* é obtido o MNB, ainda com condensado de vapor de água.



**Figura 6** - Coluna de *stripping*.

### 2.2.4 Concentrador de nitrofenóis

Toda a evolução tecnológica desenvolvida na CUF-QI, fez com que o processo crescesse não apenas no sentido científico e económico, mas também em responsabilidade a nível ambiental e na qualidade do produto final. Após a remoção dos NF do produto final, por extração alcalina, o efluente aquoso era encaminhado para incineração na totalidade (Carr et al., 1986; Adams e Barker, 1990). Atualmente, o processo é integrado com o objetivo de incinerar uma corrente com uma maior concentração de matéria orgânica para que a concentração de NF na lavagem seja mínima e que o efluente a tratar seja menor, a fim de reduzir os custos que esta operação acarreta.



**Figura 7** - Concentrador de nitrofenóis.

Do efluente rico, que dá entrada no concentrador de nitrofenóis, é recuperada a água com MNB e o agente de extração (amónia) usado em excesso, como ilustrado na Figura 7. Os vapores que saem pelo topo do concentrador (água com MNB e amónia) são recolhidos num reservatório e enviados posteriormente para o segundo lavador alcalino. Os não condensados, que saem na base, são encaminhados para o incinerador, como mostra a Figura 7. O processo de incineração permite tratar este efluente com elevada carga orgânica, entre eles os nitrofenóis, e é eficaz na eliminação, mas tem associado custos energéticos significativos.

## 2.3 Processo de lavagem alcalina

O processo de produção do mononitrobenzeno na indústria química continua em constante desenvolvimento, conduzindo sempre para melhores condições de operação, melhor desempenho e menores custos. Foi realizado o estado da arte de algumas patentes na lavagem, registadas na Tabela 2, acompanhadas por um resumo, algumas condições operatórias e observações mais relevantes.

### 2.3.1 Patentes

**Tabela 2** - Patentes sobre processos de lavagem.

Patente/Autor	Descrição
“Method for manufacturing organic nitro compounds” <b>Nilsson (1956)</b>	<b>Resumo</b> É utilizado um dispositivo de nitratação com um agitador. Segue-se um separador e são removidos ácidos nitrados através de um sistema de lavagem, que é suficientemente grande para produzir um produto com a qualidade de pureza desejada.
	<b>Condições operatórias</b> Sistema constituído por 3 lavadores em série, cada lavador com um injetor e um separador. Os agentes de extração mencionados são: carbonato de sódio ou de amónia.
	<b>Observações</b> Desvantagem: a agitação, de que resultam suspensões que tornam difícil a separação de fases. Vantagem: a eficiência da lavagem melhora com a injeção de ar.
“Azeotropic nitration of benzene” <b>McCall (1976)</b>	<b>Resumo</b> Um processo duplex para a mononitratação do benzeno em que a nitratação é realizada num primeiro estágio azeotrópico a 120°C, seguido de um segundo estágio com ácido misto a uma temperatura baixa.
	<b>Condições operatórias</b> O produto é centrifugado para separar a fase ácida do nitrobenzeno, que depois é lavado. A fase orgânica é tratada em dois estágios com água em contracorrente e os estágios de lavagem utilizam amoníaco aquoso. No final, o produto é neutralizado e destilado.
	<b>Observações</b> < 0.05% de benzeno não reagido; < 0.02% de dinitrobenzeno e de dinitrofenol. O produto final atinge uma pureza de 99,9 %.
“Process for extracting and disposing of nitrophenolic by-products” <b>Adams e Barker (1990)</b>	<b>Resumo</b> O processo de remoção dos nitrofenóis inclui várias etapas: recuperação por destilação do solvente e remoção dos resíduos nitrofenólicos. O solvente é reutilizado e o resíduo é incinerado. Tem objetivo de redução dos custos de tratamento das águas residuais por recuperação e reutilização de 90% do solvente.
	<b>Condições operatórias</b> Utiliza um solvente na presença de um ácido a elevada temperatura e pH ácido. Na fase orgânica ficam contidos os contaminantes e algum solvente e na fase aquosa, após extração, obtém-se uma água residual sem contaminantes.
	<b>Observações</b> A água residual é tratada de forma a garantir que está livre de vestígios. A fase orgânica é encaminhada para uma coluna de destilação, onde se pretende recuperar o solvente, para ser reutilizado.

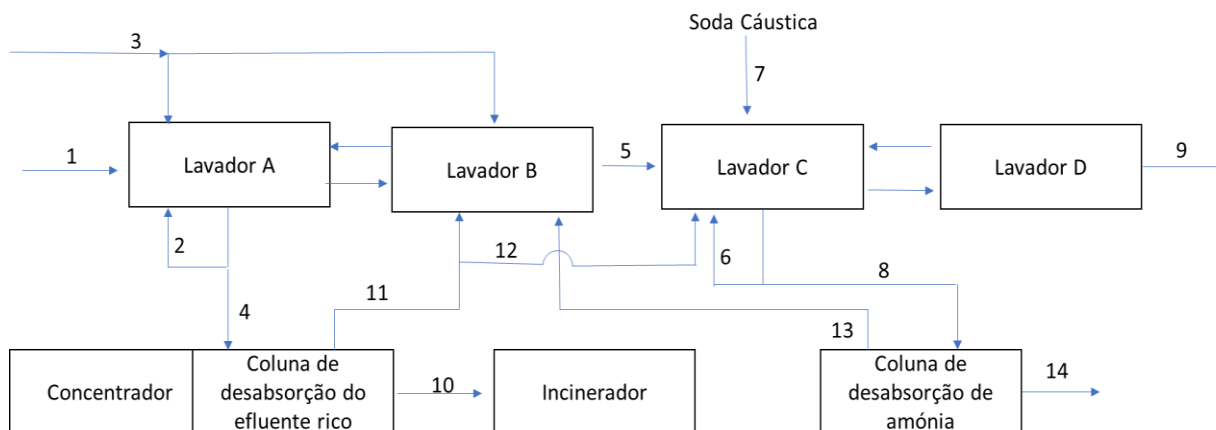
Continuação da Tabela 2 – Patentes sobre processos de lavagem.

Patente/Autor	Descrição
<p>“Toluene extraction of dinitrotolueno (DNT) wash water” Sawicki (2003)</p>	<p><b>Resumo</b> Melhoria do processo de produção do DNT, que consiste em recuperar o produto e os subprodutos orgânicos das águas residuais. O objetivo é extrair mais de 99% de DNT e mononitrotolueno e isolar a maior parte das impurezas numa única corrente que possa ser tratada eficientemente.</p> <p><b>Condições operatórias</b> Processo com duas ou três etapas de extração, incluindo misturadores estáticos em linha. A segunda etapa utiliza água de lavagem ácida em contacto com a corrente de tolueno, gerando duas fases (orgânica e aquosa). Por fim a corrente orgânica é conduzida para uma lavagem alcalina.</p> <p><b>Observações</b> A eficiência de extração do DNT aumenta à medida que o pH aumenta. Existe a possibilidade de recuperar praticamente todo o dinitrotolueno. Conclui que a extração alcalina deve ser a última etapa de lavagem.</p>
<p>“Recovery of nitration acid mixtures from nitration process” Hermann et al. (2007)</p>	<p><b>Resumo</b> Remoção e recuperação de misturas de ácidos (ácido nítrico, sulfúrico e óxidos) através de um processo extração com vários estágios, em contracorrente e uma extração em co-corrente a jusante. O objetivo passa por remover os ácidos e os óxidos que são formados, para obter produtos de elevada pureza, isentos de ácidos, recuperando-os para voltar a introduzir na nitração e, deste modo não poluir a água residual.</p> <p><b>Condições operatórias</b> Três estágios de extração em contracorrente: primeiro passo uma lavagem ácida, onde os ácidos são lavados com água e removidos; no segundo passo ocorre a lavagem alcalina, onde as substâncias mais fracas são lavadas com solução de carbonato de sódio. Por fim, uma lavagem com algum NaOH.</p> <p><b>Observações</b> O coeficiente de partição do ácido nítrico entre a fase aquosa e orgânica depende do teor de ácido sulfúrico na água de lavagem ácida. Todos os ácidos são lavados até um grau de mais de 98% e, portanto, podem ser reutilizados na nitração.</p>
<p>“Method and apparatus for purifying nitration products” Gebauer et al. (2012)</p>	<p><b>Resumo</b> Processo para remover reagentes não convertidos, produtos derivados da reação, ácido de nitração entre outras impurezas obtidas durante a nitração. Após a separação é utilizado um método de purificação que consiste em várias fases de lavagem e passos de purificação adicionais. O uso de misturador - decantador é complexo e dispendioso, mas para a remoção de nitrofenóis, quando presentes a elevadas concentrações nas matérias primas, é necessário.</p> <p><b>Condições operatórias</b> Três fases de lavagem: primeiro uma lavagem ácida, para remover ácidos minerais, segue-se uma lavagem básica com um dos seguintes compostos: carbonato de sódio, bicarbonato de sódio, sulfito de sódio, amónia, hidróxido de sódio, hidróxido de potássio, etc. Por fim, uma lavagem neutra, para remover vestígios residuais. O dispositivo de separação de fases utiliza agentes tensioativos ou auxiliares mecânicos, como por exemplo chicanas, para acelerar a separação.</p> <p><b>Observações</b> A quantidade da solução alcalina deve ser elevada para que todos os ácidos sejam convertidos nos seus sais, e que o excesso possa ser utilizado para atingir o pH básico na lavagem. Nitrofenóis: &lt;50ppm após lavagem alcalina; &lt;2ppm entre a lavagem e a purificação.</p>

Continuação da Tabela 2 – Patentes sobre processos de lavagem.

Patente/Autor	Descrição
<p>“Processo e equipamento para remoção de impurezas de compostos aromáticos nitrados” Silva et al. (2014)</p>	<p><b>Resumo</b> Processo de extração de ácidos minerais e ácidos orgânicos hidrofílicos de compostos aromáticos através do processo de lavagem e refinamento. Os ácidos minerais são recuperados e enviados para a nitração.</p>
	<p><b>Condições operatórias</b> Conjunto de dois misturadores estáticos em série e/ou paralelo, seguidos de separador líquido-líquido e posteriormente por um coalescedor para resolver os problemas do arrastamento da água ácida.</p>
	<p><b>Observações</b> A concentração de ácido sulfúrico na água ácida deve ser controlada de modo a evitar a ocorrência de inversão de fases, bem como a corrosão dos materiais. É necessário o compromisso entre o grau de extração e a eficiência de separação. Para tal é introduzido um coalescedor no sistema.</p>
<p>“Processo de remoção de compostos nitrofenólicos na produção de MNB” Ribeiro et al. (2014)</p>	<p><b>Resumo</b> Remoção de ácidos orgânicos e nitrofenóis (DNF e TNF) em processos de produção de MNB por nitração do benzeno. Lavagem alcalina em contínuo e contracorrente de multi estágios: mistura, extração líquido - líquido e recuperação da fase orgânica.</p>
	<p><b>Condições operatórias</b> A lavagem recorre a uma extração básica reativa e utiliza normalmente, amónia, soda e carbonato de sódio. Solução alcalina de amónia &lt;0,5%(m/m), concentração de carbonato de amónio até 6% (m/m) e preferência a operar a temperaturas entre 55-65°C.</p>
	<p><b>Observações</b> Os agentes de extração com base em sódio são mais eficientes do que a amónia. O TNF é um contaminante difícil de remover. A remoção de TNF aumenta se se controlar a concentração de carbonato de amónio.</p>
<p>“Method and apparatus for purifying nitration products” Pohlmann et al. (2015)</p>	<p><b>Resumo</b> Remover impurezas dos produtos nitrados. Objetivo no processo de lavagem é não só obter um produto puro, mas também obter pouca água residual que contém impurezas para que estas possam ser eliminadas a baixo custo.</p>
	<p><b>Condições operatórias</b> Três estágios de lavagem: ácida, alcalina e neutra. A lavagem ácida, para remover os ácidos minerais dissolvidos e suspensos. A lavagem básica, para remover as impurezas ácidas mais fracas dissolvidas no nitroaromático bruto. Por fim, a lavagem neutra para remover os vestígios residuais alcalinos e, reduzir ainda mais a quantidade de impurezas que permanecem no produto.</p>
	<p><b>Observações</b> Para minimizar as quantidades de água necessárias na lavagem, esta é realizada em contracorrente de tal modo que a água utilizada para a lavagem neutra é, após adição de base, utilizada na lavagem alcalina.</p>

Em dezembro de 2016, Buchi e Guenkel publicaram uma nova patente, que apresenta novas evoluções para o método de purificação de compostos aromáticos nitrados do processo de nitração. Como novidade os autores desta patente abordam estratégias de remoção de impurezas do produto bruto obtidas durante a nitração, que envolve lavagem com amónia (lavadores A e B), seguida de uma lavagem com soda cáustica (lavador C), ver Figura 8. O dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) formado nos nitradores é aqui purgado e enviado para o lavador C (corrente 12), minorando a sua acumulação no processo.



**Figura 8** - Processo de lavagem alternativo, adaptado da patente WO2016/198921.

No processo na Figura 8, o aromático nitrado, corrente 1, é primeiro lavado em contracorrente em dois lavadores em série (A e B), com uma solução de amónia, que extrai nitrofenóis e subprodutos de oxidação. O efluente rico (4), do lavador A, é enviado para incineração após passar pela etapa de concentração.

No processo de lavagem a amónia fresca (3) é alimentada aos lavadores A e B e a soda cáustica (7) entra no lavador C. São ainda recicladas algumas correntes aquosas como é o caso da corrente (2) na lavagem com amónia e a corrente (6) no lavador C. Em contacto com a amónia os ácidos minerais e os ácidos mais fortes são removidos. A corrente à saída do lavador A é dividida em duas frações, efluente rico (4) e corrente (2) de recirculação. No lavador D ocorre a lavagem neutra.

A corrente (5) de MNB proveniente do lavador B, ainda contém ácidos orgânicos nitrofenólicos. No lavador C, esta corrente entra em contacto com a soda cáustica e os ácidos orgânicos nitrofenólicos são convertidos nos respetivos sais orgânicos de sódio solúveis em fase aquosa e são extraídos. Ao sair do lavador C a corrente aquosa é dividida em duas frações. A corrente 6, é reciclada e a corrente 8 é enviada para uma coluna de desabsorção de amónia. À saída desta última etapa da lavagem cáustica o produto (9) é livre de ácidos minerais, bem como de nitrofenóis e espécies oxidadas.



Nesta patente, verificou-se que o efluente do lavador C, apresenta baixo nível de bio toxicidade o que permite ser enviado para tratamento biológico sem necessidade de recorrer a tecnologias mais complexas. No processo ilustrado, todas as lavagens (A a D) podem ocorrer num tanque agitado, numa coluna de lavagem, ou num misturador estático seguido de um separador.

Neste processo é importante a existência de uma corrente de purga de condensados, corrente 12, uma vez que o dióxido de carbono e outros compostos formados durante a nitrção, podem acumular na fase de lavagem com amónia provocando problemas operacionais. O dióxido de carbono ao entrar na lavagem com amónia, é convertido em carbonato de amónio pelo efeito do ião comum baixando a solubilidade dos NF, e pode começar a precipitar e a obstruir o equipamento e as tubagens.

Esta patente propõe que o dióxido de carbono seja capturado e convertido em carbonato de sódio, sendo este um composto não volátil e estável que pode eventualmente ser purgado do sistema pelo efluente cáustico constituído por nitrofenóis, MNB e benzeno que segue para tratamento biológico.

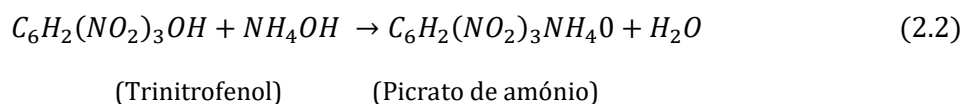
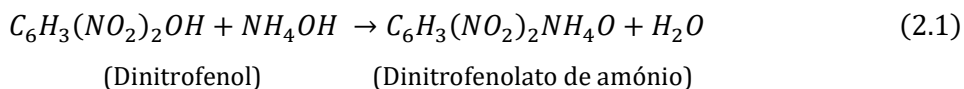
### 2.3.2 Agente de extração alcalino

Como agente de extração de nitrofenóis do MNB, pode utilizar-se amónia, soda cáustica e/ou carbonato de sódio. Na maioria das instalações industriais, é utilizada a soda cáustica por ser uma base forte e proporcionar a alcalinidade necessária para uma maior eficiência do processo e maior qualidade do MNB final. Uma vez que, se trata de um agente alcalino de extração mais forte, é mais eficiente na remoção de NF do que a amónia (Gomes et al.,2014). Sendo uma base mais fraca, a amónia é menos eficaz na neutralização de todos os subprodutos e por isso, apenas remove os ácidos orgânicos fracos. A soda cáustica ainda apresenta como vantagem o não ser volátil, enquanto a amónia exerce uma pressão de vapor significativa no processo e pode depositar sais de nitrito e nitrato de amónia instáveis e de natureza explosiva (Buchi e Guenkel 2016).

A escolha da tecnologia de tratamento depende muitas vezes das condições do local e da economia do processo. Quando a eliminação dos nitrofenóis é feita por incineração, a amónia é preferencialmente usada (Boyd et al., 2001) por não deixar depósitos de cinzas, uma vez que a amónia converte os ácidos nos respetivos sais de amónio presentes na fase aquosa e insolúveis na fase orgânica. Na CUF-QI a etapa final de eliminação dos nitrofenóis é a incineração pelo que o processo utiliza amónia como agente de extração na lavagem alcalina e a maior parte da amónia livre é recuperada e reutilizada na lavagem (Boyd et al., 2001). No entanto é importante referir que a amónia forma compostos instáveis como o nitrato de amónio ou o nitrato de diamónio e, é necessário ter em atenção à concentração destes compostos para que o processo de incineração esteja dentro do limite das emissões permitidas por lei.

### 2.3.3 Lavagem alcalina com amónia

Esta operação de lavagem ocorre em dois estágios, como ilustrado pela Figura 5, em contracorrente e em contínuo. A extração reativa com solução de amónia envolve as seguintes reações:



O MNB que sai da etapa de lavagem ácida, designado por MNB “ácido”, antes de entrar no primeiro lavador alcalino passa por um coalescedor, representado pela letra “C” na Figura 5, para remover mais alguma água que contém ácido sulfúrico remanescente que por decantação não se separou. Esta água é reciclada para o tanque de lavagem em meio ácido e o MNB é enviado para o primeiro lavador em meio alcalino. O misturador do primeiro lavador alcalino é alimentado pelo MNB “ácido” e uma corrente aquosa proveniente do tanque de lavagem em meio alcalino 1. Esta mistura entra no primeiro decantador em meio alcalino, onde o tempo de residência é o necessário para a completa separação de fases, por gravidade. Os tanques de lavagem possuem três compartimentos. No primeiro ocorre a separação por diferença de densidade e, como a água é mais leve transborda para o segundo compartimento, o MNB, mais pesado, escoar-se por gravidade ao longo da base do decantador para o último compartimento do tanque de lavagem.

Tal como ilustrado na Figura 5, é no primeiro lavador (1) em meio alcalino que entra a amónia e toda a água de lavagem proveniente do segundo lavador (2). Esta água de lavagem contém excesso de amónia e uma elevada concentração de nitrofenolatos de amónio. As correntes MNB ácido e a água de lavagem operam em contracorrente para aumentar a eficiência da lavagem e para manter a *driving-force* ao longo da extração (Cardoso, 2013). O primeiro lavador também poderá receber a corrente de água com MNB e amónia proveniente do concentrador de nitrofenóis, corrente representada a tracejado, ver Figura 5.

A água que sai do primeiro tanque e do processo de lavagem alcalina tem um elevado teor de NF. Esta água é dividida em duas correntes: a purga é denominada por efluente rico e vai diretamente para o concentrador de nitrofenóis, e a outra corrente é reciclada para o misturador em meio alcalino 1. A corrente de purga é importante neste processo por através do seu caudal se controlar a quantidade de água no sistema, assim como a concentração de nitrofenolatos (Cardoso, 2013). Antes de entrar no misturador em meio alcalino 1, a corrente passa por um permutador de calor, “P” na Figura 5, para que não ocorra a precipitação dos NF.

No segundo lavador (2) a água do processo é proveniente de várias secções de fabrico. Para além, desta corrente, entra água com amónia proveniente do concentrador de nitrofenóis (ver Figura 5). Neste lavador também é possível de adicionar amónia fresca.

À saída do segundo lavador (2) o MNB lavado contém pequenas quantidade de amónia e de nitrofenóis. Estes nitrofenóis, se não forem removidos adequadamente, podem apresentar alguns problemas nas operações a jusante, uma vez que se suspeita que a presença destes compostos afete negativamente a atividade do catalisador da reação (Berretta, 2015).

#### 2.3.4 Estado da arte na lavagem alcalina na CUF-QI

Nos últimos anos, realizaram-se vários estudos do processo de lavagem alcalina na CUF-QI avaliando a influência de parâmetros de operação como a quantidade de amónia à entrada, temperatura, carbonato de amónio, tempo de residência, caudais e pH, que passam a ser referidos.

Cardoso em 2013, avaliou a lavagem alcalina do mononitrobenzeno à escala laboratorial, mas trabalhando com amostras da fábrica. Começou por estudar a influência da concentração de amónia na lavagem alcalina, concluindo que o aumento desta variável melhora a eficiência de extração do DNF, tendo um efeito contrário na extração do TNF. O aumento da concentração de carbonato de amónia reduz a eficiência da lavagem, reduzindo a remoção dos NF, sendo esta tendência mais acentuada para o TNF. Estes estudos à escala laboratorial foram estendidos ao primeiro lavador alcalino e confirmaram que a eficiência de lavagem do DNF é maior que a eficiência da lavagem do TNF.

Em 2014 Fuentes, deu continuação ao trabalho de Cardoso 2013, debruçando-se sobre a lavagem alcalina do mononitrobenzeno no segundo lavador alcalino. Analisou a influência da temperatura nesta etapa do processo e verificou que, com a diminuição da temperatura, aumenta a eficiência de remoção dos NF. Este estudo, concluiu que a extração de DNF é mais sensível à temperatura que a extração de TNF. Quanto à influência da concentração de amónia, confirmou-se que esta tem efeitos diferentes na extração dos nitrofenóis. A uma baixa concentração de amónia a extração do DNF é mais difícil que a extração do TNF e para uma concentração de amónia, cerca de 0,2, o aumento da fração de carbonatos reduz a remoção de NF. Na ausência de carbonato de amónio o aumento da fração de amónia aumenta a remoção de DNF e reduz a remoção de TNF. Por fim, concluiu que a eficiência da lavagem do MNB, diminui para valores de razão entre o solvente e MNB (R) inferiores a 0.2 e que para valores superiores, não se verifica qualquer impacto. A diminuição de R no primeiro lavador não afeta a lavagem, nas gamas testadas por Fuentes (2014).

Em 2015, Marcos recorreu aos dados de Cardoso (2013) e Fuentes (2014), para efetuar estudos de modelação e construir modelos estatísticos para os coeficientes de partição do DNF e TNF neste processo. Este trabalho permitiu identificar quais as variáveis que melhor explicam a distribuição destes compostos nas fases do sistema de lavagens alcalinas. Concluiu que a extração do DNF e do TNF exibem comportamentos diferentes dependentes das condições operatórias.

Pedrosa em 2016, estudou a otimização das condições processuais da lavagem do mononitrobenzeno, realizando ensaios a nível industrial. Avaliou a diminuição da quantidade amónia utilizada na lavagem alcalina de MNB, e confirmou que o DNF é o contaminante mais afetado pela diminuição da amónia, visto que é um ácido mais fraco que o TNF. Quanto ao estudo da influência do pH na extração dos NF, verificou que não há qualquer vantagem em acidificar a água utilizada. Também, avaliou a possibilidade de reduzir o caudal de efluente gerado durante o processo de purificação do mononitrobenzeno e concluiu que há margem para otimização com vista a minimizar os custos globais do processo. Por fim, concluiu que a utilização de água desmineralizada em vez da água do processo, não afeta a eficiência de lavagem.

A informação recolhida ao longo destes estudos vai permitir ao longo deste trabalho desenvolver um modelo para o processo de lavagem alcalina com vista à sua otimização.

# Capítulo 3- Modelo da Lavagem Alcalina

3.1 Extração líquido-líquido

3.2 Equilíbrio líquido-líquido

3.3 Modelos matemáticos

A construção de modelos matemáticos é fundamental para o desenvolvimento e otimização das operações industriais. Os modelos matemáticos podem ser úteis em todas as fases de atuação da atividade em Engenharia Química, sendo de grande importância para a compreensão do processo e visualização das relações causa-efeito (Secchi, 1995).

As equações dos modelos traduzem os fenómenos envolvidos, pelo que é importante recordar algumas noções sobre os princípios termodinâmicos fundamentais para o equilíbrio líquido-líquido e os conceitos de extração líquido-líquido. Neste capítulo, para além de alguns conceitos base, estão também apresentados os modelos para a unidade de separação na lavagem alcalina na instalação industrial da CUF-QI.

### 3.1 Extração líquido-líquido

Os processos de extração, absorção e adsorção são caracterizados pelo contato e transporte entre duas ou mais fases de composição inicialmente deslocada do equilíbrio.

A mistura de dois ou mais líquidos pode dar origem a uma fase líquida homogénea ou a duas fases líquidas distintas. Esta situação acontece quando, do ponto de vista termodinâmico, o estado bifásico é mais estável que o monofásico. A composição de cada uma das fases depende da temperatura, da pressão do sistema e dos compostos químicos presentes. O equilíbrio termodinâmico destes sistemas é traduzido pela igualdade de potenciais químicos dos compostos em cada fase e designado por equilíbrio líquido-líquido (ELL) (Smith et al., 2000).

A afinidade que o soluto apresenta com as diferentes fases é extremamente importante pois o princípio da extração líquido-líquido traduz a remoção do soluto através de transferência de massa seletiva (Blackadder e Nedderman, 1971). Assim, o bom desempenho de uma operação de extração líquido-líquido, está diretamente relacionada com a escolha adequada do solvente a usar (Alves e Azevedo, 2009).

Num processo de extração em que o solvente reage com o soluto o processo é denominado de extração reativa e o sucesso da separação depende da diferença de solubilidade do composto de interesse.

Para a remoção dos compostos nitrofenólicos do MNB, é necessário estabelecer o contacto do MNB bruto com uma solução alcalina, promovendo a reação dos NF com o solvente selecionado. As duas fases líquidas imiscíveis presentes na extração líquido-líquido deste processo são designadas por fases orgânica e aquosa devido à sua composição. A extração básica reativa é acompanhada por reação dos solutos (DNF e TNF) com o agente de extração, o solvente.

Os sais formados na reação são mais solúveis na fase aquosa sendo para aí transferidos. Assim, à saída do extrator a corrente aquosa é designada por extrato e a fase orgânica é denominada por refinado. (Alves e Azevedo, 2009).

O planeamento de uma operação de extração líquido-líquido assenta necessariamente no conhecimento termodinâmico do sistema a tratar, designadamente o equilíbrio entre as fases, equilíbrio líquido-líquido (ELL), e a sua relação com as condições operatórias.

## 3.2 Equilíbrio líquido-líquido

Um modelo matemático para um equipamento de extração líquido-líquido baseia-se em equações de balanços mássicos, sendo necessário, conhecer previamente as equações que descrevem o equilíbrio líquido-líquido no sistema em estudo (LabVirtual, 2007).

O estado de equilíbrio termodinâmico é procurado em todos os sistemas, e a termodinâmica fornece os critérios de estabilidade que devem ser satisfeitos, a temperaturas e pressões constantes. Um dos critérios consiste na minimização da energia livre de Gibbs que, em cada fase, está relacionada com a fração molar e o potencial químico dos compostos  $i$  nessa fase  $\alpha$ ,  $x_i^\alpha$  e  $\mu_i^\alpha$ , respetivamente (Lobo e Ferreira, 2006):

$$G^\alpha = \sum_i x_i^\alpha \mu_i^\alpha \quad (3.1)$$

E  $\mu_i^\alpha$  corresponde à energia livre de Gibbs parcial molar nessa fase:

$$\mu_i^\alpha = G_i^\alpha \quad (3.2)$$

De acordo com o critério de equilíbrio de fases, assumindo temperatura e pressão constantes, a condição termodinâmica de igualdade de potencial químico do composto  $i$  nas duas fases  $\alpha$  e  $\beta$  é traduzida por:

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta \quad (3.3)$$

Estes potenciais químicos podem ser calculados em função do potencial no estado padrão a diluição infinita,  $\mu_i^{0,\alpha}$ , e da actividade do composto  $i$  nessa fase,  $a_i^\alpha$

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^{0,\alpha} + RT \ln(a_i^\alpha) \quad (3.4)$$

A actividade  $a_i^\alpha$  pode ser obtida através do cociente da fugacidade do composto  $i$  na fase  $\alpha$  da solução  $f_i^\alpha$ , e no estado padrão,  $f_i^0$ :

$$a_i^\alpha = \frac{f_i^\alpha}{f_i^0} \quad (3.5)$$

A fugacidade do composto  $i$  na fase  $\alpha$  está ainda relacionada com o coeficiente de atividade e a fração molar de  $i$  na fase,  $x_i^\alpha$

$$\gamma_i^\alpha = \frac{f_i^\alpha}{x_i^\alpha f_i^0} \quad (3.6)$$

Substituindo as equações 3.5 e 3.6 na equação 3.4 obtêm-se:

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^{0,\alpha} + RT \ln(\gamma_i^\alpha x_i^\alpha) \quad (3.7)$$

As soluções diluídas podem ser consideradas soluções ideais e, nesse caso  $\gamma_i^\alpha \cong 1$ , pelo que reunidas essas condições o potencial químico pode ser traduzido pela equação:

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^0 + RT \ln(x_i^\alpha) \quad (3.8)$$

No processo de extração líquido-líquido a transferência do soluto para o solvente ocorre quando o potencial químico do soluto não é o mesmo nas duas fases e até ser atingido o equilíbrio. Quando as fases  $\alpha$  e  $\beta$  estão em equilíbrio:

$$\mu_i^{0,\alpha} - \mu_i^{0,\beta} = RT \ln\left(\frac{x_i^\beta}{x_i^\alpha}\right) \quad (3.9)$$

O quociente  $x_i^\beta/x_i^\alpha$  é designado por coeficiente de partição ou razão de equilíbrio,  $K_i$ :

$$K_i = \frac{x_i^\beta}{x_i^\alpha} = \frac{f_i^\beta}{f_i^\alpha} \quad (3.10)$$

e pode ser calculado a partir de informação termodinâmica para misturas e seus componentes com o objetivo de saber como é que os componentes de um sistema se distribuem pelas fases presentes quando se atinge o equilíbrio.

Atendendo às reações 2.1 e 2.2, quando o soluto ioniza, precipita, reage ou participa numa reação complexa com outras espécies do sistema, o coeficiente de partição  $K_i$  deve ser adaptado, e desta forma surge o conceito de distribuição ( $\mathcal{D}$ ). Este parâmetro é definido como a relação entre a soma de todas as concentrações das formas químicas em que o soluto pode estar presente, em cada fase. Uma vez que, os nitrofenóis neste estudo são ácidos ionizáveis, a proporção de distribuição depende da extensão de ionização na fase aquosa ( $AH \leftrightarrow A^- + H^+$ ) e é dada por (Berthod e Carda-Broch, 2004):

$$\mathcal{D}_{AH} = \frac{C_{AH,AQ} + C_{A^-,AQ}}{C_{AH,ORG} + C_{A^-,ORG}} \quad (3.11)$$

Sendo  $C_{AH}$  a concentração molar do soluto na forma molecular e  $C_{A^-}$  na forma ionizada.



Em 1964 Wilson apresentou um modelo que permite calcular a energia livre de Gibbs em função da composição das fases e que foi um dos pontos de partida para outros autores apresentarem outros modelos entre os quais o modelo NRTL (*non-random-two-liquid*) (Renon e Prausnitz, 1968).

Estes modelos levam em consideração a energia de interação entre moléculas, expressa na forma de parâmetros e interações binárias. Dos três modelos mais conhecidos, Wilson, NRTL, e UNIQUAC, o último corresponde a uma segunda geração de modelos que passou a incluir um termo relativo à entropia do sistema, para além da entalpia também considerada nos modelos de Wilson e NRTL (Abrams e Prausnitz, 1975).

No modelo de NRTL a energia de Gibbs molar de excesso,  $g^E$ , relaciona-se com o coeficiente de atividade através da equação (Reid et al., 2004):

$$\frac{g^E}{RT} = \sum_i x_i \frac{\sum_j \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_k G_{ki} x_k} \quad (3.12)$$

$l, j, e k$  são índices dos componentes,  $N$  número total de componentes e  $G_{ki}$  e  $\tau_{ji}$  são parâmetros do modelo NRTL. As funções de  $g^E$  são expressas por expansões algébricas sendo os parâmetros obtidos pela regressão dos dados experimentais em função das frações molares dos componentes e temperatura da solução.

### 3.3 Modelos matemáticos

Yan e Su (2009), afirmam que não existem modelos falsos ou verdadeiros, mas sim aqueles que conseguem gerar boas hipóteses e que são relevantes para um determinado problema ou não. Com estes modelos procura-se encontrar as condições ótimas de operação no processo, com objetivo de obter um produto mais puro, ou seja, uma extração mais eficiente.

Para determinar as condições ótimas do processo de lavagem, utilizaram-se balanços mássicos globais e parciais aos lavadores do processo de extração alcalina que envolve reação química. Para traduzir a relação da composição das fases com as condições de operação a otimizar, recorreu-se ao modelo NRTL sempre que existia informação em base de dados para o composto químico em análise. Tal não acontece no caso dos solutos deste processo, o DNF e o TNF. Os modelos estatísticos construídos por Marcos, 2015, a partir de dados deste processo de lavagem foram fundamentais para a concretização do modelo global da lavagem alcalina na CUF-QI.

### 3.3.1 Modelo NRTL

O modelo NRTL apresentado por Renon e Prausnitz, 1968, correlaciona os coeficientes de atividade  $\gamma_i$  de um composto(*i*) com as frações molares  $x_i$  e é um modelo frequentemente usado na Engenharia Química para calcular as condições de equilíbrio de fases.

Os princípios base do modelo NRTL para cálculo da composição de misturas líquidas conjugam os fundamentos termodinâmicos das teorias de composição local para misturas binárias introduzindo um parâmetro que traduz a aleatoriedade (*non randomness*) da mistura. Trata-se de um modelo que, por um lado representa bem os sistemas simples e complexos, mas por outro, exige que os dados experimentais utilizados nos ajustes dos parâmetros possuam grande precisão.

Face ao conhecimento prévio do sistema em questão, aplicou-se o método NRTL para prever o equilíbrio líquido-líquido dos compostos do sistema aos componentes água, benzeno, MNB e amónia. Ao aplicar o conceito que relaciona o coeficiente de atividade com a energia de Gibbs de excesso (equação 3.12) a um sistema de multicomponentes numa fase, (Reid et al., 2004), obtém-se a seguinte equação:

$$\ln \gamma_{i,\text{fase}} = \frac{\sum_{j=1}^N \tau_{ji} x_j G_{ji}}{\sum_{k=1}^N G_{ki} x_k} + \sum_{j=1}^N \frac{G_{ij} x_j}{\sum_{k=1}^N G_{kj} x_k} \left( \tau_{ij} - \frac{\sum_{k=1}^N \tau_{kj} G_{kj} x_k}{\sum_{k=1}^N G_{kj} x_k} \right) \quad (3.13)$$

onde  $N$  representa o número de componentes do sistema,  $x_j$  e a fração molar do componente  $j$ ,  $\tau_{ji}$  e  $G_{ji}$  são parâmetros do modelo.

Os parâmetros do método NRTL são determinados através das seguintes expressões:

$$\alpha_{ij} = C_{i,j} + D_{i,j}(T_k - 273,15) \quad (3.14)$$

$$\tau_{ij} = A_{i,j} + \frac{B_{i,j}}{T} + E_{i,j} \log(T) + F_{i,j} T \quad (3.15)$$

$$G_{ij} = \exp(-\alpha_{ij} \tau_{ij}) \quad (3.16)$$

As constantes das equações anteriores foram obtidas no banco de dados do software Aspen Plus, apresentadas no Anexo A. O parâmetro  $\alpha_{ij}$  caracteriza a repartição não aleatória das moléculas na mistura e o  $\tau_{ij}$  a interação adimensional (Reid et al., 2004).

### 3.3.2 Modelos estatísticos

Dado que o modelo NRTL não dispõe de dados para os nitrofenóis, DNF e TNF, no processo de lavagem, em 2015, Marcos desenvolveu modelos estatísticos de previsão da distribuição destes compostos neste sistema. Estes modelos relacionam os coeficientes de partição,  $K_i = \frac{C_{i,aquosa}}{C_{i,orgânica}}$ , do DNF e do TNF com as variáveis do processo manipuláveis e confirmadas como influentes. Foram construídos com base nos dados da fábrica e vão permitir construir o modelo a empregar no estudo de otimização da lavagem alcalina.

Os modelos estatísticos para os nitrofenóis foram construídos através de uma técnica de regressão multivariada, denominada regressão dos mínimos quadrados parciais (PLS), dado que as variáveis processuais utilizadas são altamente correlacionadas entre si. Assim, foram construídos modelos matemáticos bastante representativos dos respetivos sistemas.

Para o cálculo do  $K_{TNF}$ , Marcos (2015) apresentou dois modelos. Tendo em consideração que um critério de escolha de modelo pode ser o número de variáveis, neste trabalho recorreu-se ao modelo C proposto por Marcos (2015), por utilizar um menor número de variáveis sem comprometer a qualidade do modelo. De referir que as unidades de concentrações dos nitrofenóis nestes modelos são especificadas em ppm.

Berthod e Carda-Broch, (2004) referem que existe alguma confusão na designação do coeficiente de partição( $K$ ) e na razão distribuição( $\mathcal{D}$ ), na realização deste trabalho optou-se por falar em distribuição, uma vez que, de acordo com a equação 3.11 este é a razão que mais se adequa aos nitrofenóis na lavagem alcalina pois trata-se de solutos ionizáveis. No entanto o trabalho de Marcos (2015) apresenta os modelos com coeficientes de partição, posto isto considera-se a seguinte igualdade:  $K \approx \mathcal{D}$ . As equações 3.17 e 3.18 representam o modelo de previsão para o  $\mathcal{D}_{DNF}$  e  $\mathcal{D}_{TNF}$  onde todas as variáveis (\*) representam a razão entre a diferença do valor da variável e o valor da média do conjunto de dados e o desvio padrão do mesmo conjunto.

$$\begin{aligned}
 \mathcal{D}_{DNF} = & 0,4886 - 0,4962T^* & + 0,6124A^* & + 0,2932T^2 * \\
 & - 0,2632A^2 * & + 0,0028(R \cdot A)^* & + 0,0650(T \cdot TNF_{AQ})^* \\
 & + 0,5761(T \cdot A)^* & + 0,1912(DNF_{ORG} \cdot A)^* & - 0,3387(TNF_{ORG} \cdot A)^* \\
 & - 0,0322(DNF_{AQ} \cdot A)^* & - 0,4284(TNF_{AQ} \cdot A)^* & - 0,0723(A \cdot Carb)^* \\
 & + 0,0015(\ln[R^2])^* & + 0,0052(\ln[TNF_{ORG}^2])^* & - 0,1469(\ln[A^2])^* & (3.17)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 1/\mathcal{D}_{TNF} = & 1,4590 + 0,0805A^* & +0,0852\text{Carb}^* & +0,0415\sqrt{A}^* \\
 & +0,0783\sqrt{\text{Carb}}^* & - 0,0258\ln(A)^* & +0,0458\ln(\text{Carb})^* \\
 & +0,5761(T \cdot A)^* & +0,1912(\text{DNF}_{\text{ORG}} \cdot A)^* & -0,3387(\text{TNF}_{\text{ORG}} \cdot A)^*
 \end{aligned} \tag{3.18}$$

Na Tabela 3 estão apresentados os valores limites em que as variáveis foram analisadas, sendo estes os intervalos de validade dos modelos estatísticos para  $\mathcal{D}_{DNF}$  e  $\mathcal{D}_{TNF}$  nas equações 3.17 e 3.18.

**Tabela 3** - Gama de validação dos modelos para  $\mathcal{D}_{DNF}$  e  $\mathcal{D}_{TNF}$ .

Variáveis	Mínimo	Máximo
T	0,50	1,167
Carb	0,0	1,920
A	0,0	2,850
R	0,019	1,317
DNF <sub>ORG</sub>	0,028	0,502
TNF <sub>ORG</sub>	0,062	0,368
DNF <sub>AQ</sub>	0,0	6,051
TNF <sub>AQ</sub>	0,0	3,893
NF <sub>t,ORG</sub>	0,003	0,249

De notar que o carbonato de amónio (Carb) na água de lavagem é uma variável de entrada nos modelos que não é usualmente quantificada através de análises de rotina no processo e de momento não existe forma de a controlar. No entanto, sabe-se que o carbonato de amónio é formado pela reação entre dióxido de carbono e amónia. Contudo uma pequena quantidade de CO<sub>2</sub> formado dissolve-se no MNB bruto, que entra no lavador ácido. Além disso, sabe-se que o CO<sub>2</sub> tem baixa solubilidade na água ácida transferindo-se para a fase orgânica que vai dar entrada no primeiro lavador alcalino (Buchi e Guenkel 2016).

3.3.3 Modelo para o processo de lavagem alcalina

Os modelos mecanísticos construídos tiveram por base as equações de balanço mássicos globais e parciais a cada componente das misturas nos dois lavadores. Foram considerados alguns pressupostos:

- O equilíbrio líquido-líquido entre fases é atingido;
- As reações dos NF com a amónia ocorrem apenas na fase aquosa;
- Os NF quantificados na fase aquosa são os sais que resultam da reação com a amónia: DNFa e TNFa (ver equações 2.1 e 2.2);
- Considerou-se que o DNF e o TNF estão na fase orgânica. No entanto sabe-se que estes também se pode encontrar na forma de sal nesta fase.

A Figura 9 apresenta o esquema do processo de lavagem alcalino com os dois lavadores e as respetivas correntes, para auxiliar a interpretação das equações de balanços mássicos.

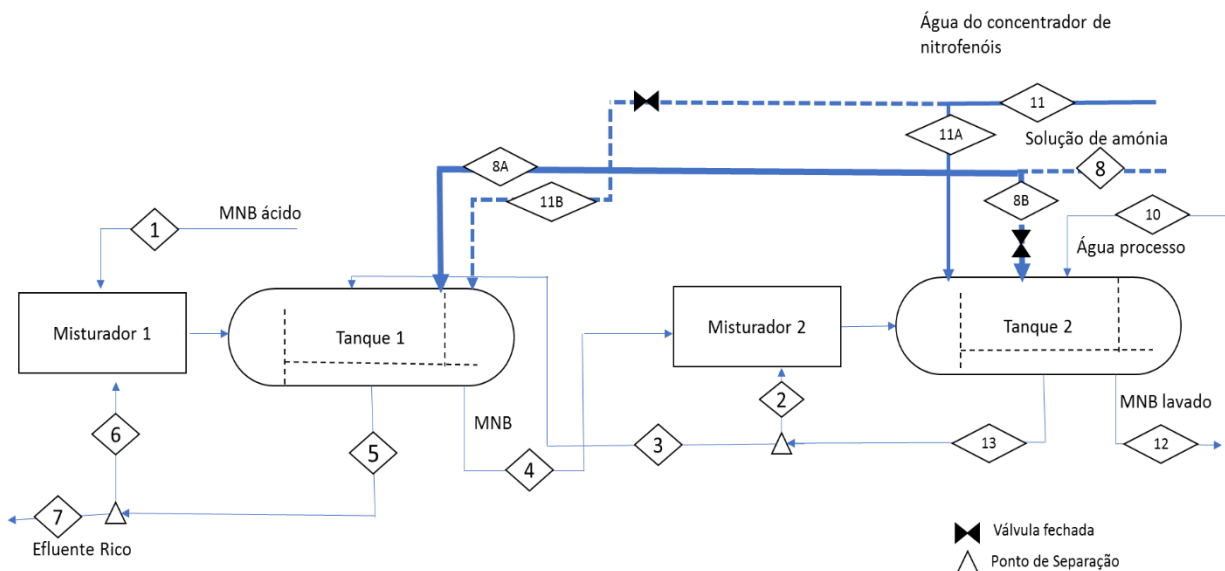


Figura 9 - Processo da lavagem alcalina.

O acompanhamento do funcionamento do processo baseia-se nas composições mássicas das correntes que foi necessário converter em frações molares, uma vez que se adotou balanços molares. Conhecidos os pesos moleculares dos compostos ( $PM_i$ ), as composições mássicas das correntes,  $w_i$ , {1,8,10,11}, e os respetivos caudais mássicos na corrente  $m$  ( $Q_{m_m}$ ), as frações molares podem ser calculadas através das equações 3.18 a 3.20:

$$F_{i,m} = \frac{w_i Q_{m,m}}{PM_i} \quad (3.19)$$

$$F_m = \sum_{i=1}^8 F_{i,m} \quad (3.20)$$

$$x_{i,m} = \frac{F_{i,m}}{F_m} \quad (3.21)$$

O somatório das frações molares deve obedecer a seguinte relação:

$$\sum_{i=1}^8 x_{i,m} = 1 \quad (3.22)$$

Sendo os índices  $i = 1$  a  $8$  correspondentes aos compostos: água, benzeno, MNB, amónia, DNF, TNF, DNFa e TNFa.

De acordo com a estequiometria das reações  $r_{1,l}$  e  $r_{2,l}$  descritas pelas equações 2.1 e 2.2, não há variação de moles no processo de extração recativa. O índice  $l$  corresponde ao número do lavador.

Balanço global ao processo de lavagem

$$F_1 + F_8 + F_{10} + F_{11} = F_7 + F_{12} \quad (3.23)$$

Balanço global ao 1º lavador (misturador + decantador)

$$(F_1 + F_6) + F_3 + F_{8A} + F_{11B} = F_4 + F_5 \quad (3.24)$$

Balanço molar à água no 1º lavador

$$(x_{1,1}F_1 + x_{1,6}F_6) + x_{1,3}F_3 + x_{1,8}F_{8A} + x_{1,11}F_{11B} + (r_{1,1} + r_{2,1}) = x_{1,4}F_4 + x_{1,5}F_5 \quad (3.25)$$

Balanço molar ao benzeno e MNB ( $i = 2$  ou  $3$ ) no 1º lavador

$$x_{i,1}F_1 + x_{i,6}F_6 + x_{i,3}F_3 + x_{i,11}F_{11B} = x_{i,4}F_4 + x_{i,5}F_5 \quad (3.26)$$

Balanço molar à amónia no 1º lavador

$$x_{4,3}F_3 + x_{4,6}F_6 + x_{4,8}F_{8A} + x_{4,11}F_{11B} - (r_{1,1} + r_{2,1}) = x_{4,4}F_4 + x_{4,5}F_5 \quad (3.27)$$

Balanço molar ao DNF no 1º lavador

$$x_{5,1}F_1 + x_{5,3}F_3 + x_{5,6}F_6 + x_{5,11}F_{11B} - r_{1,1} = x_{5,4}F_4 + x_{5,5}F_5 \quad (3.28)$$

Balanço molar ao TNF no 1º lavador

$$x_{6,1}F_1 + x_{6,3}F_3 + x_{6,6}F_6 + x_{6,11}F_{11B} - r_{2,1} = x_{6,4}F_4 + x_{6,5}F_5 \quad (3.29)$$

admitindo que  $x_{5,5}F_5 \approx 0$  e  $x_{6,5}F_5 \approx 0$ ;

Balanço molar ao DNFa no 1º lavador

$$x_{7,1}F_1 + x_{7,3}F_3 + x_{7,6}F_6 + x_{7,11}F_{11B} + r_{1,1} = x_{7,4}F_4 + x_{7,5}F_5 \quad (3.30)$$

Balanço molar ao TNFa no 1º lavador

$$x_{8,1}F_1 + x_{8,3}F_3 + x_{8,6}F_6 + x_{8,11}F_{11B} + r_{2,1} = x_{8,4}F_4 + x_{8,5}F_5 \quad (3.31)$$

Sabendo que  $x_{7,1}F_1 \approx x_{8,1}F_1 \approx x_{7,4}F_4 \approx x_{8,4}F_4 \approx 0$ ;

Balanço ao composto  $i$  no ponto de purga ( $\Delta$ ) no 1º lavador

$$x_{i,5}F_5 = x_{i,6}F_6 + x_{i,7}F_7 \quad (3.32)$$

$$x_{i,5} = x_{i,6} = x_{i,7} \quad (3.33)$$

Balanço global ao 2º lavador (misturador + decantador)

$$F_4 + F_2 + F_{8B} + F_{10} + F_{11A} = F_{12} + F_{13} \quad (3.34)$$

Balanço molar à água no 2º lavador

$$x_{1,4}F_4 + x_{1,2}F_2 + x_{1,8}F_{8B} + x_{1,10}F_{10} + x_{1,11}F_{11A} + (r_{1,2} + r_{2,2}) = x_{1,12}F_{12} + x_{1,13}F_{13} \quad (3.35)$$

Balanço molar aos componentes  $i = 2$  ou  $3$  (benzeno e MNB) no 2º lavador

$$x_{i,4}F_4 + x_{i,2}F_2 + x_{i,10}F_{10} + x_{i,11}F_{11A} = x_{i,12}F_{12} + x_{i,13}F_{13} \quad (3.36)$$

Balanço molar à amónia no 2º lavador

$$x_{4,4}F_4 + x_{4,2}F_2 + x_{4,8}F_{8B} + x_{4,10}F_{10} + x_{4,11}F_{11A} - (r_{1,2} + r_{2,2}) = x_{4,12}F_{12} + x_{4,13}F_{13} \quad (3.37)$$

Balanço molar ao DNF no 2º lavador

$$x_{5,4}F_4 + x_{5,2}F_2 + x_{5,10}F_{10} + x_{5,11}F_{11A} - r_{1,2} = x_{5,12}F_{12} + x_{5,13}F_{13} \quad (3.38)$$

Balanço molar ao TNF no 2º lavador

$$x_{6,4}F_4 + x_{6,2}F_2 + x_{6,10}F_{10} + x_{6,11}F_{11A} - r_{2,2} = x_{6,12}F_{12} + x_{6,13}F_{13} \quad (3.39)$$

$$\text{Sabendo que } x_{5,13}F_{13} \approx 0 \text{ e } x_{6,13}F_{13} \approx 0$$

Balanço molar ao DNFa no 2º lavador

$$x_{7,4}F_4 + x_{7,2}F_2 + x_{7,10}F_{10} + x_{7,11}F_{11A} + r_{1,2} = x_{7,12}F_{12} + x_{7,13}F_{13} \quad (3.40)$$

Balanço molar ao TNFa no 2º lavador

$$x_{8,4}F_4 + x_{8,2}F_2 + x_{8,10}F_{10} + x_{8,11}F_{11A} + r_{2,2} = x_{8,12}F_{12} + x_{8,13}F_{13} \quad (3.41)$$

$$\text{Sabendo que } x_{7,4}F_4 \approx x_{8,4}F_4 \approx x_{7,12}F_{12} \approx x_{8,12}F_{12} \approx 0;$$

Balanço ao composto  $i$  no ponto de purga no 2º lavador

$$x_{i,13}F_{13} = x_{i,2}F_2 + x_{i,3}F_3 \quad (3.42)$$

$$x_{i,13} = x_{i,2} = x_{i,3} \quad (3.43)$$

O número de variáveis deste modelo exige mais equações do que as apresentadas para se obter uma solução. O cálculo das frações molares da água, benzeno, MNB e amónia ( $i= 1$  a  $4$ ) recorreu ao modelo NRTL que tem informação disponível para estes compostos.

Após introduzir as equações do modelo NRTL, 3.13 a 3.16, para ambas as fases e respetivos lavadores, adicionaram-se equações de equilíbrio entre as correntes orgânica e aquosa de saída de cada lavador (4 e 5 no 1º lavador; 12 e 13 no 2º lavador) previstas pelo método NRTL para os compostos  $i = 1$  a  $4$ :

$$x_{i,5} \exp(\gamma_{i,5}) = x_{i,4} \exp(\gamma_{i,4}) \quad (3.44)$$

$$x_{i,13} \exp(\gamma_{i,13}) = x_{i,12} \exp(\gamma_{i,12}) \quad (3.45)$$

A mesma estratégia foi seguida para o DNF, TNF, DNFa e TNFa. Recorrendo aos modelos estatístico de previsão (ver equações 3.17 e 3.18), aplicado quando as duas fases estão em equilíbrio. Tornando-se mais próximo da realidade dos fenómenos de separação e, segundo a equação 3.11, a distribuição ( $\mathcal{D}$ ) dos nitrofenóis e dos seus sais é dada por (Berthod e Carda-Broch, 2004):



$$\mathcal{D}_{DNF} = \frac{(DNF + DNFa)_{AQ}}{(DNF)_{ORG}} \approx \frac{(DNFa)_{AQ}}{(DNF)_{ORG}} \quad (3.46)$$

$$\mathcal{D}_{TNF} = \frac{(TNF + TNFa)_{AQ}}{(TNF)_{ORG}} \approx \frac{(TNFa)_{AQ}}{(TNF)_{ORG}} \quad (3.47)$$

Em que no 1º e 2º lavador, AQ corresponde respetivamente às correntes 5 e 13 e ORG corresponde, respetivamente às correntes 4 e 12. Considerando que as reações são completas.

1º lavador

2º lavador

$$w_{5,4}\mathcal{D}_{DNF} = w_{7,5} \quad w_{5,12}\mathcal{D}_{DNF} = w_{7,13} \quad (3.48)$$

$$w_{6,4}\mathcal{D}_{TNF} = w_{8,5} \quad w_{5,12}\mathcal{D}_{TNF} = w_{8,13} \quad (3.49)$$

Os modelos de previsão das razões de distribuição entre as duas fases (orgânica e aquosa), obtidos com dados do processo (Marcos, 2015) completam o conjunto de equações do modelo para o processo de lavagem.

Para inicializar a programação para além dos pressupostos mencionados, ainda foram consideradas algumas simplificações e incorporadas algumas equações de controlo, como por exemplo, equações para a verificação de presença de amónia livre na água de lavagem nos lavadores.



# Capítulo 4 - Otimização e Resultados

4.1 Condições operatórias nominais

4.2 Análise de sensibilidade

4.3 Otimização da lavagem alcalina do MNB industrial

4.4 Estudo do impacto do arrastamento

4.5 Resumos dos resultados

As técnicas de simulação de processos industriais, hoje em dia são muito utilizadas para compreender os fenómenos físico-químicos presentes nas diversas etapas dos processos, para melhorar a qualidade dos produtos, prever efeitos de mudanças operacionais nas unidades e resolver problemas operacionais. Ao longo dos últimos anos têm decorrido na CUF-QI vários estudos experimentais da lavagem alcalina do MNB (Cardoso, 2013; Fuentes, 2014) e como resultado final foram construídos modelos de previsão da distribuição dos nitrofenóis na lavagem do MNB (Marcos, 2015).

Reunindo todos os conhecimentos até à data, surgiu o interesse em criar um modelo que descreva os lavadores alcalinos e possibilite estudar as condições ótimas de operação de modo a aumentar a eficiência na remoção dos nitrofenóis do MNB. Para tal, o modelo de previsão da secção da lavagem alcalina do MNB foi construído usando a linguagem de programação GAMS.

## 4.1 Condições operatórias nominais

Para que este estudo atinja os objetivos desejados, é importante perceber de que forma é que as variáveis operatórias influenciam a extração de nitrofenóis. Na Tabela 4 estão registadas as composições mássicas de DNF e TNF normalizadas na corrente orgânica à entrada do lavador, corrente 1, bem como o respetivo caudal ( $Q_{m,ORG}$ ). Na Tabela B1 em anexo, encontram-se mais informações das correntes de entrada do processo.

**Tabela 4** - Condições da corrente de entrada do MNB ácido no 1º lavador, corrente 1.

$Q_{m,ORG}$	$DNF_{ORG}$	$TNF_{ORG}$	$NF_{t,ORG}$
729,1	0,714	0,429	1,143

Na Tabela 5 estão definidas as condições operatórias nominais de lavagem alcalina do MNB, segundo o esquema do processo apresentado na Figura 9. Nesta tabela, também são apresentadas as percentagens de extração do DNF e do TNF no 1º e no 2º lavador:

$$\text{Extração}_i(\%) = \left( \frac{(w_{i,1} Q_{m,1}) - (w_{i,4} Q_{m,4})}{(w_{i,1} Q_{m,1})} \right)_1 \times 100 \quad (4.1)$$

Para o segundo lavador ( $l=2$ ):

$$\text{Extração}_i(\%) = \left( \frac{(w_{i,4} Q_{m,4}) - (w_{i,12} Q_{m,12})}{(w_{i,4} Q_{m,4})} \right)_1 \times 100 \quad (4.2)$$

$$i = \{\text{DNF e TNF}\}$$

Tabela 5 - Condições nominais normalizadas do processo de lavagem alcalina do MNB.

Variáveis	1º Lavador	2º Lavador	Variáveis	1º Lavador	2º Lavador
T	0,917	0,917	DNF <sub>ORG</sub>	0,047	0,001
Carb	0,256	0,256	TNF <sub>ORG</sub>	0,076	0,013
A	1,235	1,102	NF <sub>T,ORG</sub>	0,123	0,014
R	0,825	0,980	<b>Extração de DNF (%)</b>	<b>93,5</b>	<b>97,2</b>
DNF <sub>AQ</sub>	5,755	0,418	<b>Extração de TNF (%)</b>	<b>82,3</b>	<b>82,8</b>
TNF <sub>AQ</sub>	3,393	0,599	-	-	-

Uma vez que à entrada dos lavadores alcalinos a corrente 1, mononitrobenzeno bruto, ainda não sofreu extração de nitrofenóis, esta contém um elevado teor de NF, cerca de 1,143. No primeiro lavador alcalino o agente de extração, amónia, provém da água de lavagem do segundo lavador, corrente 3, que contém alguma quantidade de amónia e da corrente de adição de amónia fresca, ao processo, corrente 8. Na primeira etapa de lavagem alcalina observa-se uma extração de NF bastante elevada, cerca de 94% de DNF e 82% de TNF.

O MNB no 1º lavador é enviado para um 2º estágio de lavagem, corrente 4, onde se extrai cerca de 97% e 83% de DNF e TNF, respetivamente, relativamente ao que entrou. Verifica-se ainda, que no processo de lavagem alcalina, nas condições nominais, se consegue remover mais facilmente o DNF do que o TNF. O MNB lavado que sai do 2º lavador, corrente 12, contém mais TNF do que DNF, ao contrário do que acontece no MNB ácido alimentado à lavagem.

De notar que a extração dos NF é inferida através do cálculo do  $\mathcal{D}_{DNF}$  e  $\mathcal{D}_{TNF}$  e, observa-se uma grande diferença no valor de  $\mathcal{D}_{DNF}$  no 1º (0,412) e 2º (1,066) lavador. Esta diferença deve-se principalmente a dois termos do modelo de previsão (ver equação 3.17 e 3.18), sendo eles a concentração dos nitrofenóis na fase orgânica (DNF<sub>ORG</sub>, TNF<sub>ORG</sub>) e a concentração de TNF na fase aquosa (TNF<sub>AQ</sub>). Estas concentrações variam de forma bastante significativa, causando grande impacto do 1º para o 2º lavador, conduzindo ao afastamento entre os diferentes  $\mathcal{D}_{DNF}$ . Isto não acontece no caso do  $\mathcal{D}_{TNF}$ , uma vez que as variáveis com maior impacto não são variáveis incluídas no modelo C (ver equação 3.18).

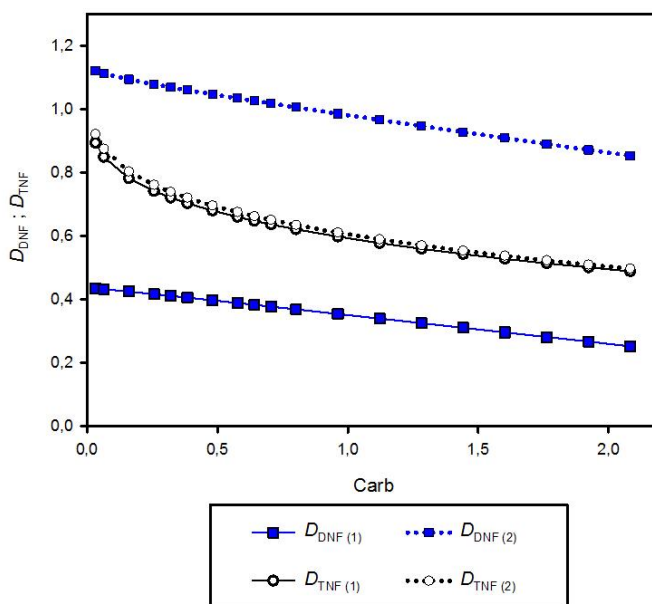
## 4.2 Análise de sensibilidade

Após a definição das condições operatórias nominais e obtida a solução do modelo de lavagem alcalina do MNB, ir-se-á verificar o efeito que as variáveis operatórias têm na extração dos nitrofenóis do MNB através de uma análise de sensibilidade.

Para esta análise variaram-se dentro da gama de validade do modelo, os seguintes parâmetros operatórios: razão mássica entre a água de lavagem e o MNB a lavar, caudal de alimentação de amónia aos lavadores, temperatura de operação e a concentração de carbonato de amónio (ver Tabela 3). Na estratégia aplicada, estudou-se uma variável de entrada de cada vez, mantendo as restantes variáveis fixas com os valores nominais, apresentados na Tabela 5. Da observação do comportamento do sistema face às alterações nas variáveis de entrada, pretende-se identificar quais as que têm maior impacto na eficiência da extração dos NF.

### 4.2.1 Influência da concentração de carbonato de amónio na lavagem alcalina

O carbonato de amónio presente na água de lavagem surge da oxidação da matéria orgânica durante a nitratação, que conduz à formação de dióxido de carbono. Uma fração deste dióxido de carbono solubiliza-se no MNB e ao encontrar amónia livre no lavador alcalino reage e forma carbonato de amónio. Para efeitos de modelação o valor mínimo de carbonato de amónio aplicado é diferente do valor da validade dos modelos estatísticos e igual a 0,032. Na Figura 10 é registada a influência da concentração de carbonato de amónio (Carb) na remoção dos nitrofenóis do MNB em cada lavador.



**Figura 10** - Sensibilidade da razão de distribuição dos NF à variação da concentração de carbonato de amónio.

Na Figura 10 é de notar que as razões de distribuição, para ambos os nitrofenóis, dependem da presença do carbonato de amónio e a eficiência de extração diminui com o aumento da concentração deste carbonato na água de lavagem.

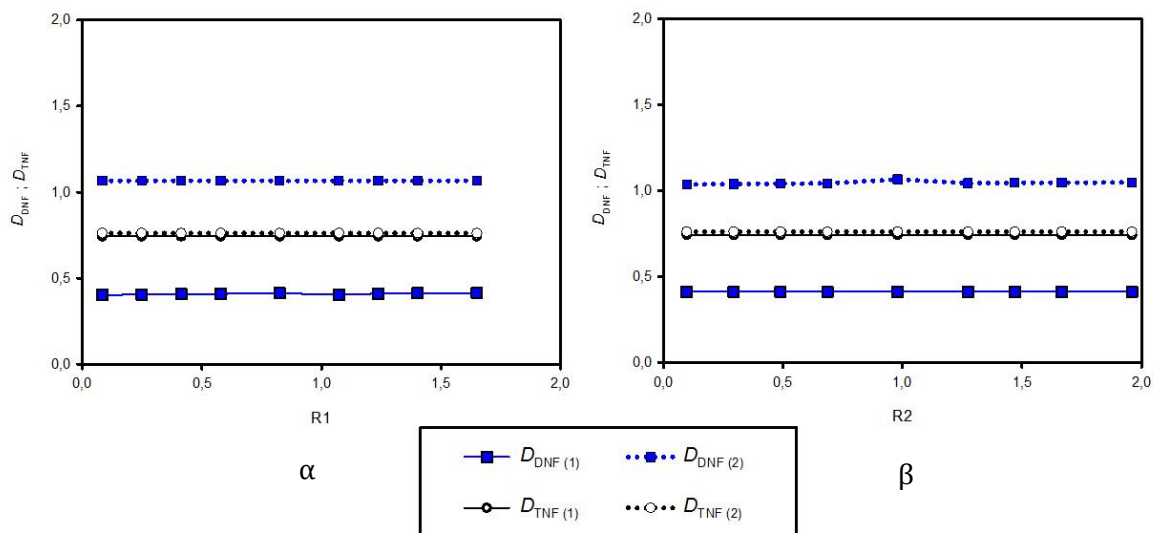
A razão de distribuição do DNF exhibe uma variação praticamente linear com a concentração de carbonato de amónio na gama estudada, diminuindo com o aumento desta concentração. O  $\mathcal{D}_{\text{TNF}}$  apresenta uma dependência não linear, variando de forma mais acentuada para baixas concentrações de carbonato de amónio na fase aquosa e, à medida que a concentração aumenta, regista-se um ligeiro patamar. Conclui-se assim, que a eficiência de remoção do TNF exhibe uma forte dependência para valores mais baixos de concentração de carbonato de amónio. Tal como referido para as condições nominais, existe uma diferença entre valores de  $\mathcal{D}_{\text{DNF}}$  do primeiro para o segundo lavador em toda a gama representada na Figura 10.

Assim, é possível concluir que o aumento da concentração de carbonato de amónio na água de lavagem reduz a remoção de nitrofenóis do MNB. Esta tendência corrobora os dados de Cardoso (2013) e pode ser explicada pelo efeito do ião comum (amónio).

A presença de iões amónio em solução aquosa dá origem ao chamado efeito ião comum. O ião amónio ( $\text{NH}_4^+$ ) surge da ionização do amoníaco ( $\text{NH}_3$ ), sendo o responsável pela extração dos nitrofenóis da fase orgânica, com formação de sais solúveis na fase aquosa (ver equações 2.1 e 2.2). Aplicando o princípio de *Le Châtelier*, ao aumentar a concentração de iões de amónio, o equilíbrio deslocar-se-á no sentido de promover o seu consumo, levando à diminuição da solubilidade dos nitrofenóis que conseqüentemente dificultam a extração dos NF (Cardoso, 2013; Fuentes, 2014).

### 4.2.2 Efeito da razão mássica entre a água de lavagem e o MNB a lavar

A Figura 11 mostra o impacto da variação da razão, R, entre os caudais das fases aquosas e a fases orgânicas na extração dos NF, para o 1º lavador ( $\alpha$ ) e para o 2º lavador ( $\beta$ ).



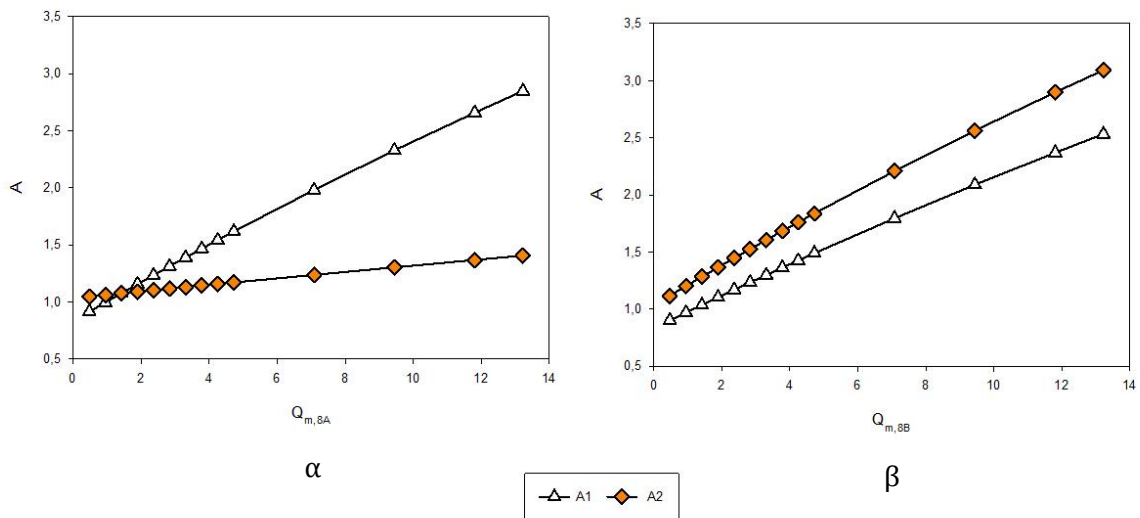
**Figura 11** - Sensibilidade das razões de distribuição dos NF à variação da razão mássica entre a água de lavagem e o MNB a lavar.

Da análise da Figura 11  $\alpha$  e  $\beta$ , conclui-se que em ambos os lavadores o aumento ou a diminuição do caudal de água de lavagem face à corrente de MNB à entrada do lavador, não tem um impacto significativo na remoção dos NF. Este resultado aponta para que o grau de mistura entre as fases não tenha um grande impacto na extração de nitrofenóis da fase orgânica para a fase aquosa.

### 4.2.3 Efeito da concentração de amónia na remoção dos nitrofenóis

A concentração de amónia na água de lavagem no lavador é controlada através da manipulação do seu caudal de alimentação. Atualmente na instalação fabril esta é adicionada no 1º lavador, corrente 8A. No entanto, existe também a possibilidade de a adicionar diretamente ao 2º lavador, corrente 8B. Na Figura 12 ilustra-se o impacto que o caudal de adição de amónia no 1º e no 2º lavador ( $Q_{m,8A}$  e  $Q_{m,8B}$ ) tem na concentração da amónia em ambos os lavadores (A1 e A2).





**Figura 12** - Concentração de amónia em cada um dos lavadores em função do caudal de alimentação de amónia nos lavadores.

Da análise destas figuras verifica-se que quando se introduz a solução de amónia apenas no primeiro lavador,  $Q_{m,8A}$ , a sua concentração neste lavador, A1, aumenta significativamente de forma linear. Já no segundo lavador a concentração de amónia livre, A2, mantém-se praticamente constante. Nesta situação, a amónia livre no segundo lavador, é a amónia proveniente da corrente 11A, do concentrador de nitrofenóis. De referir que a corrente de água do concentrador de nitrofenóis que anda em circulação nos lavadores, é outra fonte de amónia nos lavadores, que atualmente no processo é adicionada ao 2º lavador. Neste estudo considera-se que o teor de amónia na corrente 11 é fixo, no entanto, é uma aproximação porque esta depende da composição da água de lavagem do 1º lavador, cuja purga, corrente 7, é encaminhada para o concentrador de nitrofenóis.

Quando se introduz a solução de amónia diretamente no segundo lavador, Figura 12-β, ou seja em contracorrente, a concentração de amónia livre aumenta linearmente nos dois lavadores porque a água de lavagem do segundo lavador alimenta o primeiro lavador, corrente 3, e é nesta água que se encontra a amónia livre.

Tal como foi visto nos estudos experimentais anteriores, Cardoso (2013), a concentração de amónia tem efeitos opostos na remoção de DNF e de TNF. No caso do DNF, à medida que a concentração de amónia aumenta a extração deste nitrofenol melhora, ou seja, a razão de distribuição  $\mathcal{D}_{DNF}$  aumenta. Por outro lado, o comportamento do TNF é o oposto, e o  $\mathcal{D}_{TNF}$  diminui, e a sua extração diminui com o aumento da concentração de amónia. Na Tabela 6 encontram-se alguns dados da literatura da solubilidade dos sais formados que corroboram esta constatação.

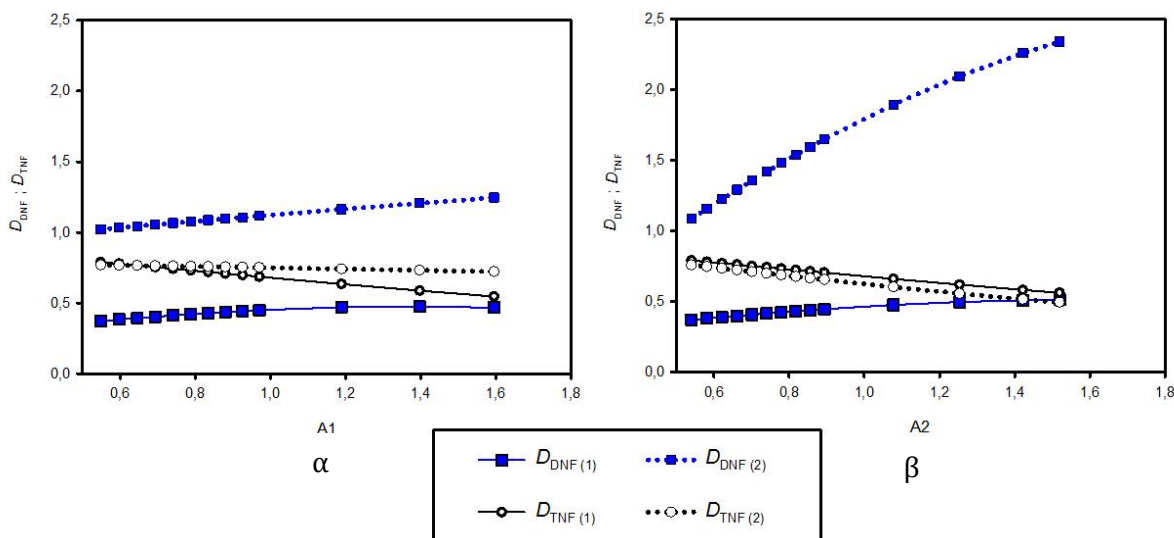
**Tabela 6** - Solubilidade dos compostos fenólicos.

Compostos	Solubilidade
2,4 -Dinitrofenolato de amónio (DNFa)*	0,8g/100 mL de água (20°C)
2,4 -Dinitrofenolato de amónio (DNFa)**	5,2g/100 mL (100°C) - em fase aquosa com excesso de 0,5% (m/m) de amónia
2,4,6 -Trinitrofenolato de amónio (TNFa)*	1,1g/100 mL de água (20°C)

\*Dados internos da CUF-QI \*\* (Boyd et al.,2001)

Da análise da Tabela 6 verifica-se que, tal como observado nos trabalhos experimentais, a solubilidade do DNFa em água com amónia é significativamente superior à solubilidade deste em água pura. E, em água pura a solubilidade do TNFa é superior à solubilidade do DNFa.

Na Figura 13 estão registados os efeitos da adição de amónia isolada ao 1º lavador, corrente 8A, e ao 2º lavador, corrente 8B, têm na remoção dos NF do MNB.



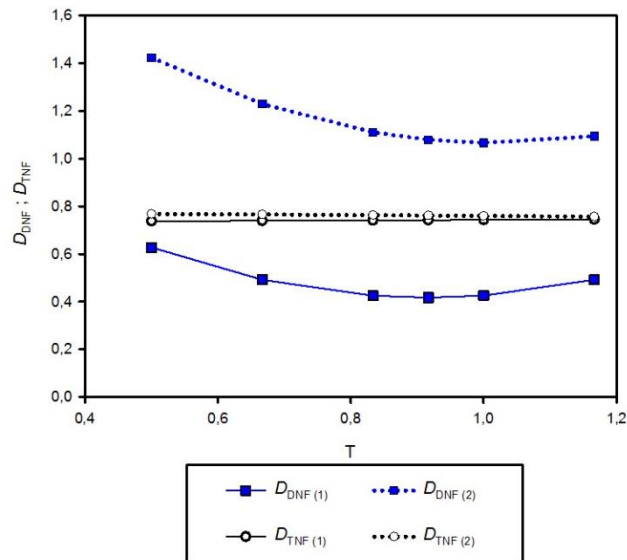
**Figura 13** - Sensibilidade da razão de distribuição dos NF à variação da concentração de amónia na água de lavagem adicionada isoladamente ao 1º e 2º lavador.

Pela observação da Figura 13, é de notar que o  $D_{DNF}$  e  $D_{TNF}$  são bastante sensíveis à diminuição da concentração de amónia. O comportamento do TNF tem uma tendência negativa, ou seja, o aumento do caudal de solução de amónia tem um impacto negativo na remoção deste nitrofenol. No segundo lavador a informação mais relevante tem a ver com valores mais elevados de  $D_{DNF}$ , o que significa uma maior afinidade do DNF com a fase aquosa.

Constata-se que para valores mais elevados de concentração de amónia a extração do TNF diminui, em ambos os lavadores. Isto conduz ao aumento do teor de TNF no MNB final da lavagem. Comparando os resultados obtidos para a mesma quantidade de amónia adicionada no 1º lavador ou no 2º lavador verifica-se que o impacto na extração dos NF no MNB final é semelhante, à exceção do  $\mathcal{D}_{DNF}$  (2) na Figura 13-β, que apesar de ter o mesmo efeito, a amplitude de valores é maior, logo a eficiência de extração de DNF é melhor.

#### 4.2.4 Efeito da temperatura de lavagem na extração dos NF

Na Figura 14 mostra-se o efeito que a temperatura de lavagem tem na remoção dos NF do MNB, para a gama de validação do modelo (ver Tabela 3). Nesta análise considerou-se que a temperatura de lavagem é igual nos dois lavadores, o que na realidade pode não se verificar, uma vez que as temperaturas das diferentes correntes de alimentação são diferentes.



**Figura 14** - Sensibilidade das razões de distribuição dos NF à variação da temperatura na lavagem.

Analisando os resultados das razões de distribuição dos NF previsto para ambos os lavadores, observa-se que a temperatura de lavagem não tem impacto na remoção de TNF do MNB. No entanto, o DNF já regista uma influência da temperatura notável. Para valores de temperatura de 0,5 a 0,8 a razão de distribuição do DNF diminui e acima deste valor mantém-se praticamente inalterado. Isto significa que abaixo de 0,8 obtém-se melhores eficiências de remoção do DNF.

De salientar que no modelo estatístico (equação 3.17) o  $\mathcal{D}_{DNF}$  varia quadraticamente com a temperatura e apresenta um mínimo, que corresponde aproximadamente às condições nominais do processo.

### 4.2.5 Conclusão do estudo de sensibilidade

Na Tabela 7 estão sumariadas as variáveis estudadas no estudo de sensibilidade, os efeitos que têm na extração do DNF e TNF, bem como o impacto global na lavagem alcalina.

**Tabela 7** - Resumo do estudo de análise de sensibilidade.

Variável operatória	Efeito		Impacto
	DNF	TNF	
<b>T</b>	Quadrática	Constante	+
<b>R1 e R2</b>	Constante	Constante	-----
<b>Carb</b>	Diminui	Diminui	++
<b>A1 eA2</b>	Aumenta	Diminui	+++

**Legenda:** (----) sem impacto; (+) com impacto.

A temperatura de lavagem tem maior impacto na extração do DNF do que do TNF, e para uma melhor eficiência da extração global de NF a temperatura deve ser tão baixa quanto possível. Na gama estudada, a razão mássica entre a água de lavagem e o MNB a lavar, não afeta a remoção de nitrofenóis em ambos os lavadores. A presença de carbonato de amónio afeta negativamente a extração de ambos os NF. Por fim, a concentração de amónia é a variável com maior impacto e, para baixas concentrações de amónia a extração do DNF piora e a extração de TNF melhora. Pela análise do estudo de sensibilidade conclui-se que as variáveis operatórias com maior impacto na extração do DNF e do TNF são a concentração de amónia na água de lavagem e a presença de carbonato de amónio.

## 4.3 Otimização da lavagem alcalina do MNB industrial

O objetivo primordial na lavagem alcalina é maximizar a extração de nitrofenóis do MNB. Após a construção do modelo matemático que descreve a lavagem alcalina, no capítulo 3, torna-se óbvia a otimização do processo. Numa primeira fase pretende-se avaliar a possibilidade de maximizar a percentagem de extração de ambos os nitrofenóis do MNB, sem recorrer a qualquer alteração da configuração da lavagem industrial. A percentagem de extração na lavagem alcalina dos nitrofenóis global é dada por:

$$f_{NF}(\%) = \frac{\sum_i w_i Q_{m,1} - \sum_i w_i Q_{m,12}}{\sum_i w_i Q_{m,1}} \times 100 \quad (4.3)$$

$$i = \{DNF, TNF\}$$

onde a corrente 1 é a corrente de MNB ácido à entrada do 1º lavador e a corrente 12 é o MNB lavado.

Além das percentagens de extração definidas anteriormente (ver equações 4.1 a 4.3), ainda é apresentada a percentagem de redução dos NF em relação às remoções obtidas nas condições nominais, dada pela seguinte expressão:

$$\text{redução}_{\text{NF}}(\%) = \left( \frac{\text{NF}_{\text{t,ORG}_{\text{nom}}} Q_{\text{m,ORG}} - \text{NF}_{\text{t,ORG}_{\text{cenário}}} Q_{\text{m,ORG}}}{\text{NF}_{\text{t,ORG}_{\text{nom}}} Q_{\text{m,ORG}}} \right)_1 \times 100 \quad (4.4)$$

As possíveis variáveis de decisão são as variáveis operatórias abordadas no estudo de sensibilidade na secção anterior (4.2). Considerou-se que estas variáveis só podem tomar valores na gama de validade dos modelos estatísticos (equações 3.17 e 3.18), ver secção 3.3.3, e que a produção de MNB se mantém inalterada, ou seja, as composições à entrada do primeiro lavador alcalino foram mantidas durante o trabalho realizado.

Neste estudo de otimização das condições operatórias da atual secção da lavagem, abordaram-se vários cenários e cada um difere na variável de decisão considerada. No entanto a função objetivo não é modificada. As variáveis de decisão consideradas em cada um dos cenários foram as seguintes:

#1: concentração de carbonato de amónio na água de lavagem (Carb);

#2: razão mássica entre a água de lavagem e o MNB a lavar em ambos os lavadores (R1 e R2);

#3: caudal de alimentação de amónia (F8, F8A, F8B);

#4: temperatura de lavagem (T);

#5: conjunto de variáveis: Carb, R1, R2, A1, A2 e T;

#6: conjunto de variáveis: Carb, R1, R2, A1, A2 e T com novo limite de referência;

#6.1 e 6.2: variáveis: Carb, R1, R2, A1, A2 e T;

#6.3: variáveis: Carb, R1, R2, A1, A2, T1 e T2;

Nos primeiros quatro cenários otimizou-se isoladamente uma variável de decisão e nos restantes, otimizaram-se todas as variáveis em simultâneo. Os cenários #6.1 e #6.2 diferem entre si na qualidade, em termos de concentração de nitrofenóis e amónia, e de caudal da corrente de água proveniente do concentrador de nitrofenóis, corrente 11. A temperatura de lavagem foi mantida constante, em ambos os lavadores, até ao cenário #6.2. No cenário #6.3 considerou-se que esta pode ser diferente em cada um dos lavadores.

De forma a completar os estudos realizados sobre o processo de lavagem alcalina, na secção 4.4 é estudado o impacto que o arrastamento da água de lavagem no MNB lavado tem na sua qualidade final. Ou seja, dado que em ambiente industrial não ocorrem separações perfeitas, uma fração da corrente aquosa é arrastada e sai juntamente com a corrente orgânica. Por fim, foram recolhidos todos os resultados obtidos e apresentados numa tabela resumo, secção 4.5. Estes problemas de otimização, resultantes de uma programação não linear(NLP), foram construídos usando a linguagem de programação GAMS e a biblioteca GAMS/CONOPT (Brooke, et al.,2004).

#### 4.3.1 Cenário #1: Concentração ótima de carbonato de amónio na água de lavagem

Embora a concentração de carbonato de amónio na lavagem seja uma variável de entrada nos modelos estatísticos (equações 3.17 e 3.18), nos balanços mássicos aos lavadores não foi contabilizada a formação de carbonato de amónio. De realçar que, na fábrica, esta é uma variável de difícil controlo.

Na Tabela 8, estão registadas as condições operatórias de lavagem alcalina quando se otimiza a concentração de carbonato de amónio. Nesta Tabela 8 é ainda possível ver a percentagem de extração de DNF e TNF em cada um dos lavadores e a melhoria obtida neste processo em termos da redução de nitrofenóis no MNB lavado, redução de NF\*(%), quando se compara com as condições nominais (ver Tabela 5).

**Tabela 8** - Condições operatórias ótimas em função da concentração de carbonato de amónio.

Variáveis	1º Lavador	2º Lavador	Variáveis	1º Lavador	2º Lavador
T	0,917	0,917	DNF <sub>ORG</sub>	0,045	0,001
Carb	0,032	0,032	TNF <sub>ORG</sub>	0,064	0,009
A	1,235	1,103	NF <sub>t,ORG</sub>	0,108	0,011
R	0,825	0,980	<b>Extração de DNF (%)</b>	<b>93,8</b>	<b>97,4</b>
DNF <sub>AQ</sub>	5,756	0,401	<b>Extração do TNF (%)</b>	<b>85,2</b>	<b>87,5</b>
TNF <sub>AQ</sub>	3,422	0,524	<b>Redução dos NF*(%)</b>	<b>11,6</b>	<b>25,9</b>

\* em relação às remoções obtidas nas condições nominais

Os resultados obtidos da otimização indicam que a concentração de carbonato de amónio na água de lavagem deve ser a menor possível, resultado concordante com os obtidos no estudo da sensibilidade, ver Figura 10.

Reduzindo a concentração de carbonato de amónio ao mínimo, os resultados preveem uma redução dos NF totais no MNB lavado de 26% quando se compara com as condições nominais, concluindo assim que a concentração de carbonato de amónio tem um impacto significativo no processo de lavagem alcalina. Nas condições nominais, Tabela 5, a percentagem de extração do TNF no MNB é cerca de 83% em cada um dos lavadores aumentando para 85% e 88% quando a concentração de carbonato de amónio é mínima, Tabela 8. No caso do DNF não se observam variações significativas nas percentagens da sua extração quando se compara este cenário com as condições nominais.

#### 4.3.2 Cenário #2: Razão mássica ótima entre a água de lavagem e o MNB a lavar

No cenário #2 resolveu-se o problema de otimização onde a variável de decisão foi a razão, R, em cada um dos lavadores, R1 e R2. Os resultados obtidos encontram-se na Tabela 9.

**Tabela 9** - Condições de operação para razões de caudais, R, ótimas.

Variáveis	1º Lavador	2º Lavador	Variáveis	1º Lavador	2º Lavador
T	0,917	0,917	DNF <sub>ORG</sub>	0,046	0,001
Carb	0,256	0,256	TNF <sub>ORG</sub>	0,076	0,013
A	1,235	1,102	NF <sub>t,ORG</sub>	0,122	0,014
R	0,909	0,998	<b>Extração de DNF (%)</b>	<b>93,6</b>	<b>97,7</b>
DNF <sub>AQ</sub>	5,757	0,415	<b>Extração do TNF (%)</b>	<b>82,3</b>	<b>82,8</b>
TNF <sub>AQ</sub>	3,393	0,599	<b>Redução dos NF*(%)</b>	<b>0,26</b>	<b>1,61</b>

\* em relação às remoções obtidas nas condições nominais

No estudo de sensibilidade, a razão mássica entre a água de lavagem e o MNB a lavar não evidenciou a influência na extração dos NF.

As razões mássicas dos caudais têm pouco impacto na extração dos nitrofenóis e as reduções obtidas neste cenário relativamente ao caso nominal são de 0,26% e 1,61% para o primeiro e segundo lavador, respetivamente. Comparando a percentagem de extração dos nitrofenóis previstas neste cenário com as condições nominais verifica-se que no caso do DNF ocorreram variações ligeiras e, no caso do TNF os resultados permaneceram inalterados.

#### 4.3.3 Cenário #3: Concentração ótima de amónia na água de lavagem

No estudo de sensibilidade analisou-se, em separado, o impacto da adição de amónia fresca a cada um dos lavadores, de modo a perceber em que lavador se deve adicionar a amónia, corrente 8A ou 8B, para melhorar a extração dos NF. No processo, existe ainda possibilidade de alimentar

amónia fresca simultaneamente aos dois lavadores. Essa alternativa também será avaliada nesta secção. O problema será otimizado por etapas: começar-se-á por otimizar a adição de amónia apenas ao 1º lavador; a adição apenas ao 2º lavador e por fim, a adição simultânea nos dois lavadores. Na Tabela 10 estão registados os valores obtidos na otimização de amónia fresca apenas ao 1º lavador (AA) e apenas ao 2º lavador (BB). Quando a solução de amónia é adicionada ao 1º lavador, pode ser considerado residual, dado que se trata de um valor bastante baixo. Quando se adiciona a amónia ao 2º lavador o valor do caudal 8B a adicionar é bastante superior (ver Tabela B2, em anexo).

**Tabela 10** - Condições ótimas de operação em função do caudal de amónia, (AA- só entra no 1º lavador e BB - só entra no 2º lavador).

Variáveis	AA		Variáveis	BB	
	1º Lavador	2º Lavador		1º Lavador	2º Lavador
T	0,917	0,917	T	0,917	0,917
Carb	0,256	0,256	Carb	0,256	0,256
A	0,832	1,033	A	0,877	1,088
R	0,825	0,980	R	0,825	0,980
DNF <sub>AQ</sub>	5,912	0,484	DNF <sub>AQ</sub>	5,892	0,473
TNF <sub>AQ</sub>	3,493	0,575	TNF <sub>AQ</sub>	3,479	0,575
DNF <sub>ORG</sub>	0,055	0,002	DNF <sub>ORG</sub>	0,054	0,001
TNF <sub>ORG</sub>	0,073	0,012	TNF <sub>ORG</sub>	0,073	0,013
NF <sub>t,ORG</sub>	0,127	0,014	NF <sub>t,ORG</sub>	0,127	0,014
<b>Extração de DNF (%)</b>	<b>92,4</b>	<b>96,6</b>	<b>Extração de DNF (%)</b>	<b>92,5</b>	<b>96,8</b>
<b>Extração do TNF (%)</b>	<b>83,1</b>	<b>83,7</b>	<b>Extração do TNF (%)</b>	<b>83,1</b>	<b>83,5</b>
<b>Redução dos NF*(%)</b>	<b>-3,73</b>	<b>2,82</b>	<b>Redução dos NF*(%)</b>	<b>-3,07</b>	<b>2,71</b>

\* em relação às remoções obtidas nas condições nominais

Analisando os resultados desta tabela conclui-se que em ambas as situações (AA e BB) os teores de amónia, A, no 1º e no 2º lavador são inferiores aos teores nas condições nominais (ver Tabela 5).

Confrontando os resultados entre os dois casos, AA e BB, as concentrações de amónia são semelhantes, embora um pouco superior quando se adiciona apenas amónia fresca no 2º lavador. De acordo com o observado anteriormente na Figura 13 era de esperar, que a diminuição da concentração de amónia na água de lavagem, conduzisse a menores percentagens de extração de DNF, em ambos os lavadores, como se verifica na Tabela 10. Por outro lado, a extração de TNF melhora com a diminuição da concentração de amónia, tal como se observa nestas condições, onde se atingem percentagens de extração relativamente melhores em relação às condições nominais.



Analisando as percentagens de redução dos NF em relação às remoções obtidas nas condições nominais, atinge-se reduções de 2,82% e de 2,71% nos nitrofenóis no MNB lavado quando se otimiza respetivamente, a adição de amónia fresca ao 1º e ao 2º lavador. Face a estes resultados, conclui-se que é irrelevante o lavador onde se adiciona a solução de amónia.

A adição de amónia fresca simultaneamente aos dois lavadores industriais, também foi estudada. Os valores obtidos na solução deste problema de otimização foram iguais aos valores obtidos na Tabela 10 quando se adiciona apenas amónia ao 2º lavador (situação BB). A justificação passa pela análise da Figura 13-β, onde a razão de distribuição do DNF no 2º lavador apresenta melhores valores em relação aos obtidos na Figura 13-α.

Como estes resultados mostram uma redução de extração dos NF pouco acentuada quando se compara com as condições nominais e, sabendo que o impacto da amónia nos lavadores tem efeitos contrários na extração do DNF e TNF, optou-se por resolver o problema de otimização anterior, mas alterando a função objetivo da seguinte forma: no primeiro cenário maximizar-se-á apenas a extração do DNF do MNB e no segundo cenário apenas a extração do TNF do MNB.

Nas Tabelas 11 e 12 estão apresentados os resultados obtidos da solução de cada um dos problemas de otimização mencionados. Em ambos os casos a corrente 8 de amónia fresca, é introduzida apenas no segundo lavador. Quando se otimiza apenas a extração do DNF o valor do caudal de amónia fresca é seis vezes superior, ao caudal nominal e quando se otimiza a extração do TNF o valor do caudal assume um valor residual (ver Tabela B3, em anexo).

**Tabela 11** - Condições de operação ótimas para a extração do DNF.

Variáveis	1º Lavador	2º Lavador	Variáveis	1º Lavador	2º Lavador
T	0,917	0,917	DNF <sub>ORG</sub>	0,033	0,0004
Carb	0,256	0,256	TNF <sub>ORG</sub>	0,089	0,019
A	2,545	3,108	NF <sub>t,ORG</sub>	0,122	0,020
R	0,825	0,980	<b>Extração de DNF (%)</b>	<b>95,3</b>	<b>99,2</b>
DNF <sub>AQ</sub>	5,133	0,270	<b>Extração do TNF (%)</b>	<b>79,4</b>	<b>74,8</b>
TNF <sub>AQ</sub>	2,979	0,567	<b>Redução dos NF*(%)</b>	<b>0,18</b>	<b>-35,81</b>

\* em relação às remoções obtidas nas condições nominais

**Tabela 12** - Condições de operação ótimas para a extração do TNF.

Variáveis	1º Lavador	2º Lavador	Variáveis	1º Lavador	2º Lavador
T	0,917	0,917	DNF <sub>ORG</sub>	0,055	0,002
Carb	0,256	0,256	TNF <sub>ORG</sub>	0,073	0,012
A	0,832	1,033	NF <sub>t,ORG</sub>	0,127	0,014
R	0,825	0,980	<b>Extração de DNF (%)</b>	<b>92,4</b>	<b>96,7</b>
DNF <sub>AQ</sub>	5,912	0,484	<b>Extração do TNF (%)</b>	<b>83,1</b>	<b>83,7</b>
TNF <sub>AQ</sub>	3,493	0,574	<b>Redução dos NF*(%)</b>	<b>-3,73</b>	<b>2,82</b>

\* em relação às remoções obtidas nas condições nominais

Pela análise da Tabela 11, verifica-se um aumento das quantidades de amónia presentes na água de lavagem nos dois lavadores, o que melhora a extração do DNF atingindo uma percentagem de extração cerca de 99%. Dado que o DNF possui uma elevada solubilidade na presença de amónia em soluções aquosas e como o caudal de amónia adicionado aumenta, o DNF presente na fase orgânica atinge o valor mais baixo verificado nos diferentes estudos. Por outro lado, o comportamento do TNF piora drasticamente e obtém-se elevados teores de TNF na fase orgânica. Em termos globais, a quantidade dos nitrofenóis totais aumenta e a qualidade do MNB piora, observando-se um efeito negativo de 36% na redução de NF quando se compara com o caso nominal.

Quando o objetivo foi a maximização da extração do TNF (ver Tabela 12) os resultados são semelhantes aos registados na Tabela 10, quando se maximiza a extração de ambos os NF. Verifica-se também que os resultados obtidos nas três otimizações apresentadas o teor de TNF no MNB é bastante superior ao teor de DNF. E, conseqüentemente o TNF tem maior peso na função objetivo.

Cruzando ambas as informações, é de notar que em relação às concentrações de amónia obtidas para a maximização da extração de DNF, Tabela 11, e para a maximização da extração de TNF, Tabela 12, verificam-se diferenças, sendo substancialmente superior no primeiro caso, uma vez que o DNF é mais solúvel em solução de amónia e, no segundo caso como o TNF é mais solúvel em água as concentrações de amónia são inferiores.

#### 4.3.4 Cenário #4: Temperatura ótima de lavagem

A extração dos nitrofenóis no MNB foi ainda avaliada, considerando apenas a temperatura de lavagem como variável de decisão. As soluções da otimização obtidas deste problema com temperatura igual nos dois lavadores, encontram-se na Tabela 13.

**Tabela 13** - Condições de operação para uma temperatura ótima.

Variáveis	1º Lavador	2º Lavador	Variáveis	1º Lavador	2º Lavador
T	0,500	0,500	DNF <sub>ORG</sub>	0,031	0,001
Carb	0,256	0,256	TNF <sub>ORG</sub>	0,076	0,013
A	1,301	1,097	NF <sub>t,ORG</sub>	0,107	0,014
R	0,825	0,982	<b>Extração de DNF (%)</b>	<b>95,8</b>	<b>98,6</b>
DNF <sub>AQ</sub>	5,650	0,281	<b>Extração do TNF (%)</b>	<b>82,6</b>	<b>83,1</b>
TNF <sub>AQ</sub>	3,330	0,593	<b>Redução dos NF*(%)</b>	<b>14,3</b>	<b>6,39</b>

\* em relação às remoções obtidas nas condições nominais

Da análise de sensibilidade das razões de distribuição em função da temperatura, Figura 14, era de esperar que a temperatura se aproximasse do valor mais baixo de operação,  $T = 0,5$ , uma vez que é nestas condições que a razão de distribuição possui valores melhores e conseqüentemente a eficiência de extração de NF aumenta. O efeito da temperatura na lavagem do MNB, tem um maior impacto na extração do DNF do que na extração do TNF (ver Figura 14) e quando se compara com as condições nominais. Na Tabela 13, verifica-se que ao operar à temperatura otimizada, inferior à nominal, as percentagens de extração dos NF em relação às condições nominais aumentam ligeiramente. No entanto, o maior impacto é visível no 1º lavador e principalmente na concentração de DNF na fase orgânica que passa de 0,047 (ver Tabela 5) para 0,031. Esta diferença pode ser explicada por neste cenário haver mais amónia na água de lavagem em relação às condições nominais (ver Tabela 5). O valor ótimo da concentração de amónia conhecida na Tabela 13 é superior ao valor nominal (Tabela 5), é explicado pela influência da temperatura na solubilidade dos compostos (ver equações 3.13 e 3.14). Uma menor concentração de amónia, A, conduziu a uma maior solubilidade do DNF.

É de destacar que uma temperatura de lavagem de 0,50 quando presentes quantidades residuais de carbonato de amónio, pode levar à precipitação de NF o que compromete a eficácia da lavagem e conduz a entupimento de tubagens.

#### 4.3.5 Cenário #5: Condições ótimas globais do processo de lavagem

Avaliadas as soluções ótimas para cada uma das variáveis operatórias, resolveu-se o problema de otimização englobando todas as variáveis de decisão estudadas. Neste problema tanto a solução de amónia, corrente 8, como a água proveniente do concentrador de nitrofenóis, corrente 11, podem ser adicionadas a ambos os lavadores (ver Figura 9) e estes caudais podem variar dentro dos limites impostos.

**Tabela 14** - Condições de ótimas do processo de lavagem.

Variáveis	1º Lavador	2º Lavador	Variáveis	1º Lavador	2º Lavador
T	0,500	0,500	DNF <sub>ORG</sub>	0,011	0,0001
Carb	0,032	0,032	TNF <sub>ORG</sub>	0,033	0,003
A	1,005	1,096	NF <sub>t,ORG</sub>	0,044	0,004
R	0,907	0,998	<b>Extração de DNF (%)</b>	<b>98,5</b>	<b>99,7</b>
DNF <sub>AQ</sub>	3,048	0,075	<b>Extração do TNF (%)</b>	<b>92,4</b>	<b>95,5</b>
TNF <sub>AQ</sub>	1,856	0,190	<b>Redução dos NF*(%)</b>	<b>64,5</b>	<b>75,4</b>

\* em relação às remoções obtidas nas condições nominais

Neste cenário, a amónia fresca entra apenas no 1º lavador e o caudal de água de lavagem proveniente do concentrador de nitrofenóis entra apenas no 2º lavador com o dobro do seu valor nominal, o que corresponde ao limite máximo imposto (ver Tabela B4, em anexo). Verifica-se que as variáveis T, Carb e R otimizadas acompanham as tendências obtidas quando estudadas individualmente. Assim, as variáveis T e Carb tomaram os valores mínimos, que segundo o estudo de sensibilidade e os cenários #1 e #4 são os melhores valores para extração dos NF. A variável R assume valores próximos aos obtidos na otimização individual desta variável (ver Tabela 9). A concentração de amónia assume novos valores, para manter o equilíbrio entre a extração do DNF e do TNF. Também é de constatar que nestas condições o mononitrobenzeno final lavado contém um baixo teor de NF<sub>t,ORG</sub> (0,004).

Quando se compara a redução de NF no MNB neste cenário com as condições nominais, verifica-se uma redução na ordem dos 75,4% dos nitrofenóis à saída do segundo lavador. Comparativamente com os valores obtidos para as condições nominais (ver Tabela 5), a percentagem de extração do DNF no segundo estágio de lavagem, passa de 97,2% para 99,7% e a percentagem de extração do TNF de 82,8% para 95,5%. É de reforçar que nestas condições as percentagens de extração do TNF atingiram percentagens superiores a 90% e que as concentrações de NF na fase aquosa diminuem bastante, uma vez que o caudal de água de lavagem aumenta para o dobro em relação às condições nominais, levando a uma maior diluição e, por conseguinte, melhora a extração dos NF no MNB.

Uma vez que para T=0,50 pode ocorrer precipitação de nitrofenóis, voltou-se a resolver o problema da otimização com um limite inferior de temperatura de operação de 0,75, prevenindo assim a eventual precipitação de NF.

#### 4.3.6 Cenário #6: Condições ótimas prevenindo a precipitação de NF.

Na solução do problema de otimização, onde se alterou apenas o limite inferior da temperatura relativamente ao cenário #5, conduziu aos resultados apresentados na Tabela 15. De referir que a amónia fresca, entra no 1º lavador e o valor do caudal a introduzir é um valor residual, quanto ao caudal de água de lavagem proveniente do concentrador de nitrofenóis é introduzido o dobro do caudal nominal e este entra no 2º lavador.

**Tabela 15** - Condições de otimização do processo de lavagem com uma temperatura prevenindo a precipitação.

Variáveis	1º Lavador	2º Lavador	Variáveis	1º Lavador	2º Lavador
T	0,750	0,750	DNF <sub>ORG</sub>	0,015	0,0002
Carb	0,032	0,032	TNF <sub>ORG</sub>	0,033	0,003
A	0,985	1,092	NF <sub>T,ORG</sub>	0,048	0,004
R	0,908	0,998	<b>Extração de DNF (%)</b>	<b>97,9</b>	<b>99,6</b>
DNF <sub>AQ</sub>	3,065	0,093	<b>Extração do TNF (%)</b>	<b>92,3</b>	<b>95,5</b>
TNF <sub>AQ</sub>	1,866	0,190	<b>Redução dos NF*(%)</b>	<b>61,0</b>	<b>74,8</b>

\* em relação às remoções obtidas nas condições nominais

Os valores apresentados na Tabela 15 correspondem a uma solução em que a temperatura de lavagem não comporta riscos de operação. De notar que os teores de nitrofenóis no MNB lavado, são ligeiramente superiores aos obtidos no cenário #5, o que leva a valores inferiores nas percentagens de extração de DNF e de TNF. Quando se compara os resultados obtidos com o caso nominal verifica-se que a extração do TNF é mais significativa que a extração do DNF (ver Tabela 5). Através da implementação das condições ótimas da Tabela 15 reduz-se o teor total de NF no MNB em 75%, em relação às condições nominais, para o que muito contribui a melhoria na extração de TNF. A eficiência do processo de lavagem que se atinge para estas condições de operação é de 99,6% e de 95,5%, para o DNF e TNF respetivamente. Este cenário apresenta um grande impacto na redução de nitrofenóis no MNB final que leva a uma melhor qualidade do produto final.

Este cenário foi ainda resolvido para dois outros objetivos: considerando num caso apenas a otimização da extração de DNF, Tabela 17 e no outro a extração do TNF, Tabela 18.

Ao otimizar a extração do DNF o caudal de solução de amónia sofre alterações relativamente às condições anteriores, o caudal da corrente 8 é seis vezes superior ao valor nominal, que corresponde ao valor de limite máximo, Este caudal é repartido pelos dois lavadores, é introduzida uma fração de 0,77 na corrente 8A e 0,23 na corrente 8B.

Quanto ao caudal de água proveniente do concentrador de nitrofenóis, corrente 11, mantém-se o mesmo valor obtido anteriormente para este cenário. Na otimização da extração do DNF a corrente 11 divide-se entre os dois lavadores, entra 0,28 na corrente 11B e 0,72 na corrente 11A (ver Tabela B5, em anexo). Quando se pretende obter as condições ótimas de operação para a extração do TNF os caudais das correntes 8 e 11 não sofrem alterações e mantêm-se iguais aos obtidos quando se otimizou a extração para ambos os nitrofenóis.

**Tabela 16** - Condições ótimas de operação para a extração de DNF com temperatura exequível.

Variáveis	1º Lavador	2º Lavador	Variáveis	1º Lavador	2º Lavador
T	1,167	1,167	DNF <sub>ORG</sub>	0,008	0,0001
Carb	0,032	0,032	TNF <sub>ORG</sub>	0,040	0,005
A	2,043	1,582	NF <sub>t,ORG</sub>	0,048	0,005
R	0,908	0,998	<b>Extração de DNF (%)</b>	<b>98,9</b>	<b>99,7</b>
DNF <sub>AQ</sub>	2,874	0,073	<b>Extração do TNF (%)</b>	<b>90,6</b>	<b>92,8</b>
TNF <sub>AQ</sub>	1,742	0,256	<b>Redução dos NF*(%)</b>	<b>60,5</b>	<b>61,3</b>

\* em relação às remoções obtidas nas condições nominais

**Tabela 17** - Condições ótimas de operação para a extração de TNF com temperatura exequível.

Variáveis	1º Lavador	2º Lavador	Variáveis	1º Lavador	2º Lavador
T	0,750	0,750	DNF <sub>ORG</sub>	0,015	0,0002
Carb	0,032	0,032	TNF <sub>ORG</sub>	0,033	0,003
A	0,985	1,092	NF <sub>t,ORG</sub>	0,048	0,004
R	0,600	0,982	<b>Extração de DNF (%)</b>	<b>97,9</b>	<b>99,5</b>
DNF <sub>AQ</sub>	3,065	0,093	<b>Extração do TNF (%)</b>	<b>92,3</b>	<b>95,5</b>
TNF <sub>AQ</sub>	1,866	0,190	<b>Redução dos NF*(%)</b>	<b>60,9</b>	<b>74,5</b>

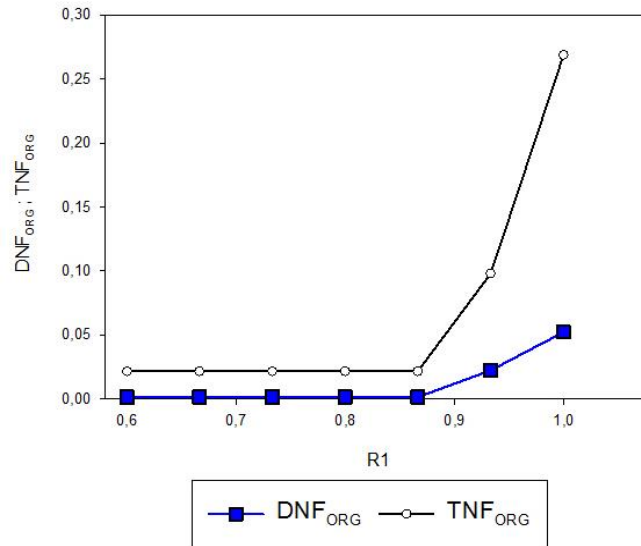
\* em relação às remoções obtidas nas condições nominais

Analisando a Tabela 16, observa-se que quando se otimiza apenas a extração do DNF, a temperatura de lavagem e as quantidades de amónia são mais elevadas para que a extração reativa do DNF para fase aquosa seja favorecida. Também é de salientar que perante a otimização da lavagem do DNF no MNB se obtém valores vestigiais de DNF<sub>ORG</sub>, 0,0001, porém como esperado, a extração de TNF piora e exibe percentagens de extração mais baixas.

Quando se otimiza apenas a lavagem do TNF no MNB (ver Tabela 17), a temperatura de lavagem, para uma melhor extração de TNF, é mínima e a concentração de amónia na água de lavagem são mais baixas, relativamente aos resultados obtidos para a extração de DNF (ver Tabela 16).

As percentagens de extração do TNF não se alteram em relação às condições ótimas quando se otimiza a extração de ambos os NF (ver Tabela 15).

De salientar o valor de R1, igual a 0,600, sendo este inferior em relação aos obtidos em todos os resultados anteriores. Para perceber a razão pela qual o valor de R1 diminuiu, realizou-se uma simulação onde se mantiveram constantes algumas variáveis, T, Carb, A e R2, e apenas se variou R1. Os resultados obtidos estão apresentados na Figura 15.



**Figura 15** - Influência de R1 na extração de DNF e TNF.

Os resultados mostram que as concentrações de DNF e TNF não variam significativamente à medida que R1 aumenta até um valor de aproximadamente de 0,88. No entanto, para valores superiores de R1 o impacto na extração é exponencial para o TNF e significativa para o DNF. poder-se-á usar um R1 mínimo.

Pela análise individual da extração do DNF e do TNF (ver Tabelas 16 e 17), reforçam-se as conclusões anteriores, onde se verifica que no segundo estágio de lavagem a extração apenas ao TNF tem mais impacto que a extração apenas ao DNF, 74,5 e 61,3% respetivamente, o que significa que o TNF apresenta melhores remoções do que o DNF. Como referido anteriormente sabe-se que o TNF é um ácido mais forte, consumindo a amónia disponível que conduz à sua maior extração, e, por conseguinte, há menos amónia disponível para neutralizar o DNF, logo haverá uma menor extração de DNF.

Tomando como base o cenário #6, que descreve as condições ótimas da lavagem alcalina, estudaram-se diferentes cenários que envolvem a manipulação da corrente 11, água de lavagem proveniente do concentrador de nitrofenóis para verificar o seu impacto na extração de NF.

**4.3.7 Cenário #6.1:** redução da concentração de amónia na corrente aquosa proveniente do concentrador de nitrofenóis.

Os resultados obtidos e apresentados na Tabela 18 dizem respeito ao cenário #6.1 onde se considerou que a quantidade de amónia, na corrente (11) que provêm do concentrador de nitrofenóis, é metade da concentração nas condições nominais.

**Tabela 18** - Condições de operação ótimas para o cenário #6.1 com concentração de amónia reduzida a 50% do valor nominal.

Variáveis	1º Lavador	2º Lavador	Variáveis	1º Lavador	2º Lavador
T	0,750	0,750	DNF <sub>ORG</sub>	0,019	0,0004
Carb	0,032	0,032	TNF <sub>ORG</sub>	0,030	0,003
A	0,550	0,609	NF <sub>t,ORG</sub>	0,048	0,003
R	0,908	0,998	<b>Extração de DNF (%)</b>	<b>97,4</b>	<b>99,3</b>
DNF <sub>AQ</sub>	3,052	0,110	<b>Extração do TNF (%)</b>	<b>93,0</b>	<b>96,2</b>
TNF <sub>AQ</sub>	1,861	0,179	<b>Redução dos NF*(%)</b>	<b>60,1</b>	<b>77,5</b>

\* em relação às remoções obtidas nas condições nominais

Para compensar a redução da concentração de amónia na corrente 11, o caudal de amónia fresca, corrente 8, aumentou e é introduzido apenas no segundo lavador, corrente 8B (ver Tabela B6, em anexo). O caudal da corrente 11 entra apenas no 2º lavador e é introduzido o dobro do caudal nominal. Verifica-se um impacto positivo na extração do TNF. No entanto a extração do DNF diminuiu ligeiramente, relativamente aos valores obtidos no cenário #6 (Tabela 15). Assim, a diminuição da quantidade de amónia na corrente 11, conduziu a um aumento da redução de NF em relação às condições nominais no final do processo de lavagem para 77,5%. Em relação ao cenário #6, também se verifica que é mais vantajoso a corrente 11 ter um menor teor de amónia, uma vez que a redução de nitrofenóis no cenário #6 era de 74,7%.

Como estes resultados são promissores decidiu-se resolver novamente o problema de otimização, com um outro valor para a concentração de amónia, na corrente 11, correspondente a um quarto da concentração nominal. Na Tabela 19 estão apresentados os resultados obtidos.



**Tabela 19** - Condições de operação ótimas para o cenário #6.1 com concentração de amónia reduzida a 25% do valor nominal.

Variáveis	1º Lavador	2º Lavador	Variáveis	1º Lavador	2º Lavador
T	0,750	0,750	DNF <sub>ORG</sub>	0,019	0,0004
Carb	0,032	0,032	TNF <sub>ORG</sub>	0,030	0,003
A	0,520	0,575	NF <sub>t,ORG</sub>	0,049	0,003
R	0,907	0,998	<b>Extração de DNF (%)</b>	<b>97,4</b>	<b>99,2</b>
DNF <sub>AQ</sub>	3,008	0,108	<b>Extração do TNF (%)</b>	<b>93,2</b>	<b>96,3</b>
TNF <sub>AQ</sub>	1,834	0,174	<b>Redução dos NF*(%)</b>	<b>60,6</b>	<b>78,1</b>

\* em relação às remoções obtidas nas condições nominais

Comparando os resultados da Tabela 18 com os da Tabela 19, conclui-se que a eficiência de extração dos NF nos lavadores melhorou com a redução do teor de amónia na corrente 11. No entanto, para este cenário o caudal de amónia fresca aumenta cerca de 4 vezes em relação ao cenário #6.1, em ambos os cenários o caudal é introduzido no 2º lavador, corrente 8B (ver Tabela B6, em anexo). Na Tabela 19 verifica-se que a redução do teor de NF se deve principalmente à melhoria da extração do TNF. Em relação às condições nominais no 2º lavador, a remoção do TNF aumenta na ordem dos 13,7% e a extração do DNF em cerca de 2% (ver Tabela 5).

#### 4.3.8 Cenário #6.2: qualidade da água proveniente do concentrador de nitrofenóis.

Neste cenário considera-se que a água que provém do concentrador de nitrofenóis, corrente 11, tem uma maior quantidade de nitrofenóis, cerca de mais 13% de DNF e 21% de TNF que no caso nominal. Esta situação pode acontecer caso haja arrastamento de nitrofenóis para esta água de lavagem. Os resultados obtidos na solução deste problema de otimização encontram-se na Tabela 20.

**Tabela 20** - Condições de operação ótimas para o cenário #6.2, quando o teor de NF na corrente 11 é superior.

Variáveis	1º Lavador	2º Lavador	Variáveis	1º Lavador	2º Lavador
T	0,750	0,750	DNF <sub>ORG</sub>	0,017	0,001
Carb	0,032	0,032	TNF <sub>ORG</sub>	0,037	0,007
A	0,985	1,092	NF <sub>t,ORG</sub>	0,053	0,008
R	0,909	0,998	<b>Extração de DNF (%)</b>	<b>97,7</b>	<b>98,5</b>
DNF <sub>AQ</sub>	3,258	0,297	<b>Extração do TNF (%)</b>	<b>91,5</b>	<b>90,2</b>
TNF <sub>AQ</sub>	2,067	0,413	<b>Redução dos NF*(%)</b>	<b>56,8</b>	<b>43,6</b>

\* em relação às remoções obtidas nas condições nominais

Uma vez que a corrente 11 entra no 2º lavador, (11A), observa-se que é neste lavador que as percentagens de extração sofrem mais alterações em relação às condições ótimas (ver Tabela 15). A quantidade de amónia fresca adicionada é muito baixa e entra apenas no primeiro lavador, corrente 8A (ver Tabela B7, em anexo). Constata-se que o aumento do teor de nitrofenóis na água de lavagem, corrente 11, causa um grande impacto na lavagem alcalina do MNB e prejudica o processo de extração de ambos NF em relação às condições ótimas apresentadas na Tabela 15. Contudo em relação às condições nominais o impacto é positivo, ainda que com percentagens baixas.

A situação oposta também foi avaliada: o teor de nitrofenóis na corrente 11 inferior aos do caso nominal reduzindo o teor de DNF em 10% e o TNF em 48%. Os principais resultados obtidos da solução deste problema de otimização estão apresentados na Tabela 21.

**Tabela 21** - Condições de operação ótimas para o cenário #6.2, quando o teor de NF na corrente 11 é inferior.

Variáveis	1º Lavador	2º Lavador	Variáveis	1º Lavador	2º Lavador
T	0,750	0,750	DNF <sub>ORG</sub>	0,015	0,0001
Carb	0,032	0,032	TNF <sub>ORG</sub>	0,032	0,002
A	0,985	1,092	NF <sub>t,ORG</sub>	0,047	0,003
R	0,908	0,998	<b>Extração de DNF (%)</b>	<b>98,0</b>	<b>99,7</b>
DNF <sub>AQ</sub>	3,037	0,063	<b>Extração do TNF (%)</b>	<b>92,5</b>	<b>96,9</b>
TNF <sub>AQ</sub>	1,813	0,131	<b>Redução dos NF*(%)</b>	<b>62,0</b>	<b>82,6</b>

\* em relação às remoções obtidas nas condições nominais

O caudal de amónia fresca, correntes 8, bem como o caudal da água proveniente do concentrador de nitrofenóis, corrente 11, mantiveram-se iguais aos obtidos no cenário #6. No entanto, como esperado, efetuando a lavagem do MNB com uma água contendo uma menor concentração de NF a eficiência de extração dos NF aumenta em relação às condições nominais. Comparando com o cenário #6 também se verifica que a operação da lavagem alcalina se torna mais eficiente. Analisado as principais variáveis operatórias, observa-se que T e Carb se encontram no limite mínimo que, segundo o estudo de sensibilidade, corresponde ao valor máximo das razões de distribuição,  $\mathcal{D}_{DNF}$  e  $\mathcal{D}_{TNF}$ . Por outro lado, R em ambos os lavadores, mantêm-se constantes. Este é o cenário onde se atingiram as melhores percentagens de extração para ambos os nitrofenóis.

Em resumo, verifica-se que pequenas variações na composição da corrente 11, tanto a nível de concentração de amónia como de nitrofenóis, conduzem a um grande impacto no processo da lavagem alcalina do MNB. A diminuição do teor de amónia na corrente 11 melhora a extração dos NF no MNB e ao reduzir o teor de amónia nesta corrente apenas para metade do valor nominal, o impacto na lavagem é bastante positivo.

Quando na corrente 11 se varia o teor de NF observam-se grandes impactos que permitem afirmar que, numa situação ideal a corrente de lavagem teria um teor de nitrofenóis residual.

As percentagens de redução das concentrações do DNF e do TNF no MNB lavado foram mais acentuadas para o TNF, uma vez que este é o NF mais difícil de remover e nas condições nominais se encontra em maior concentração no MNB lavado.

#### 4.3.9 Cenário #6.3: diferentes temperaturas nos lavadores alcalinos.

Surgiu o interesse de perceber qual o impacto na extração dos NF da adoção de temperaturas diferentes nos dois lavadores. Na Tabela 22, encontram-se os resultados obtidos para esta situação que exigiria investimento em permutadores de calor para os dois lavadores.

**Tabela 22** - Condições de operação nos lavadores com diferentes temperaturas de operação.

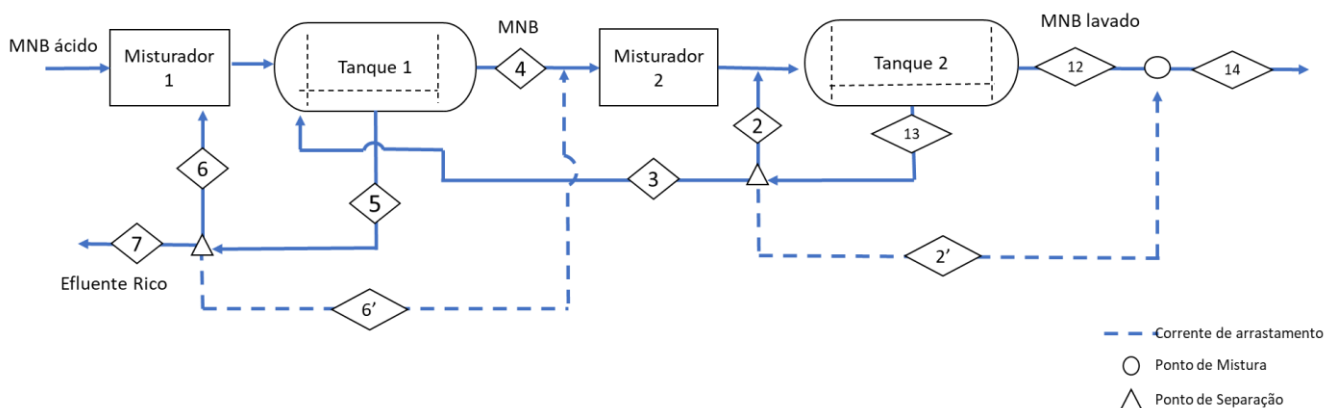
Variáveis	1º Lavador	2º Lavador	Variáveis	1º Lavador	2º Lavador
T	1,167	0,750	DNF <sub>ORG</sub>	0,016	0,0002
Carb	0,032	0,032	TNF <sub>ORG</sub>	0,033	0,003
A	0,981	1,132	NF <sub>t,ORG</sub>	0,049	0,004
R	0,908	0,992	<b>Extração de DNF (%)</b>	<b>97,8</b>	<b>99,5</b>
DNF <sub>AQ</sub>	3,064	0,097	<b>Extração do TNF (%)</b>	<b>92,2</b>	<b>95,5</b>
TNF <sub>AQ</sub>	1,865	0,190	<b>Redução dos NF*(%)</b>	<b>59,6</b>	<b>74,4</b>

\* em relação às remoções obtidas nas condições nominais

Segundo os resultados apresentados na Tabela 22, para uma melhor extração dos nitrofenóis os lavadores deveriam operar com temperaturas diferentes e superior no primeiro lavador. Os caudais de operação para as correntes 8 e 11 estão apresentados na Tabela B8 em anexo. A solução obtida convergiu para os valores limites impostos para a temperatura: limite superior no primeiro lavador e temperatura igual ao limite inferior no segundo lavador. A melhoria atingida na remoção de NF, quando comparada com os resultados do cenário #6 (ver Tabela 15), não justificará o investimento em permutadores de calor. Todavia é de referir uma ligeira melhoria na extração dos NF no 1º lavador quando este opera com a temperatura no limite inferior (ver Tabela 15).

## 4.4 Estudo do impacto do arrastamento

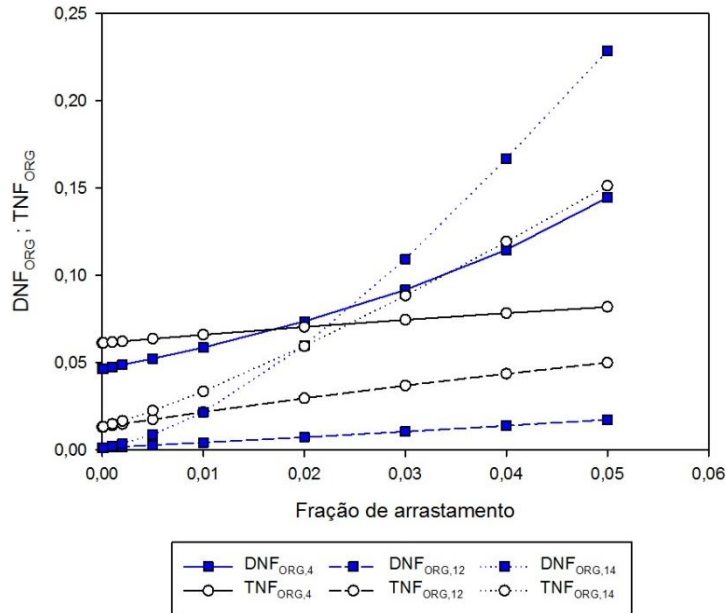
Na lavagem alcalina é muito importante que a separação líquido-líquido seja eficiente uma vez que, o arrastamento de água de lavagem no MNB lavado pode impedir que o produto atinja as especificações pretendidas. Assim nos processos industriais é crucial que o arrastamento seja mitigado porque tanto pode pôr em causa a qualidade do produto final como pode, por exemplo, aumentar a complexidade do sistema de tratamento do efluente, devido à presença de orgânicos arrastados na fase aquosa. Segundo Cusack (2009) os separadores líquido-líquido são suficientemente eficientes para atingir um desempenho ótimo nas instalações industriais. No entanto o problema existe e no mercado são propostas soluções técnicas para este problema. Nesta seção avalia-se o impacto do arrastamento de água na extração dos NF segundo o diagrama na Figura 16 introduzindo duas novas correntes 2' e 6'.



**Figura 16** - Arrastamento na lavagem alcalina, no processo de lavagem ilustrado na Figura 9.

Para analisar o impacto do arrastamento no MNB final, fez-se variar as frações de corte entre a corrente 5 e 6', e entre as correntes 13-2' na gama  $10^{-6}$  a  $5 \times 10^{-2}$ . Os resultados obtidos estão representados na Figura 17.

O estudo envolveu a análise das três correntes orgânicas: saída do primeiro lavador alcalino, corrente 4; saída do segundo lavador alcalino, corrente 12 e a corrente 14 que resulta da junção da corrente 12 com uma fração de arrastamento da corrente aquosa, corrente 2'.



**Figura 17** – Influência do arrastamento de água com a fase orgânica sobre a concentração de DNF e TNF nas correntes orgânicas da lavagem alcalina.

Verifica-se que o aumento da fração de arrastamento, piora drasticamente a extração de ambos os NF, uma vez que a quantidade de gotículas de água que ficam retidas e dispersas no MNB contém nitrofenóis e os sais correspondentes.

Sabe-se que o MNB ácido à entrada da lavagem alcalina, contém 0,714 de DNF e 0,429 de TNF (ver Tabela 4) e pela observação do gráfico conclui-se que as concentrações dos nitrofenóis na corrente de saída (14) para frações de arrastamento elevadas, 0,05, seriam reduzidas a menos de metade. Verifica-se que para frações de arrastamento inferiores a 0,02 as correntes orgânicas 4 e 14, contêm mais TNF que DNF. À saída do segundo lavador, corrente 12, observam-se também menores concentrações de DNF, independentemente da fração de arrastamento, o que demonstra que o DNF é mais facilmente removido que o TNF.

Comparando as concentrações de DNF e TNF na corrente 12, sem arrastamento, e na corrente 14 neste estudo, observa-se um grande impacto do arrastamento que provoca uma baixa qualidade do MNB final. De notar que, para uma fração de arrastamento de 0,05 a concentração de DNF na corrente 14, aumenta dez vezes em relação à concentração de DNF na corrente 12 à saída do segundo lavador.

## 4.5 Resumo dos resultados

A Tabela 23 resume os resultados obtidos em termos de todas as variáveis estudadas e os seus impactos, a redução dos nitrofenóis em relação às condições nominais (ver equação 4.4) e a eficiência de extração dos nitrofenóis global (ver equação 4.3).

Tabela 23 - Tabela resumo das variáveis do processo de lavagem.

Cenário	Variáveis de decisão	Redução de NF* (%)	Extração NF global (%)
#1 Carb	Carb no limite inferior	25,9	99,07
#2 R1 e R2	R1 e R2 não variam	1,61	98,76
#3 A1 e A2 (Cenário AA)	Concentração de amónia diminui	2,82	98,78
#3 A1 e A2 (Cenário BB)	Concentração de amónia diminui	2,71	98,78
#4 T	T diminui	6,39	98,82
#5 Carb, R1, R2, A1, A2, T	T e Carb diminuem; A diminui; R constante	75,4	99,69
# 6 Carb, R1, R2, A1, A2, com um novo valor de T	T e Carb diminuem; A diminui; R constante	74,8	99,68
#6.1 redução da concentração de amónia corrente 11 (2 cenários)	T e Carb diminuem; A diminui; R constante	77,5	99,72
		78,1	99,73
#6.2 Variação na concentração de NF na corrente 11 (2 cenários)	T e Carb diminuem; A diminui; R constante	43,6	99,29
		82,6	99,78
#6.3 Diferentes T	T <sub>1</sub> máximo; T <sub>2</sub> mínimo, Carb diminui, A2 aumenta	74,4	99,68

\* em relação às remoções obtidas nas condições nominais à saída do 2º lavador.

Todos os resultados obtidos nas variáveis otimizadas individualmente vão ao encontro do esperado pelo estudo de análise de sensibilidade (4.2). De notar que a solução das condições ótimas, quando se otimiza todas as variáveis em conjunto, apresenta o mesmo comportamento obtido nos cenários anteriores em que se otimiza cada variável individualmente.

No entanto, admitindo que as concentrações da corrente 11 se encontram nas condições nominais, e que os caudais das correntes 11 e 8 podem variar, os resultados obtidos para a otimização da lavagem alcalina, cenário #5 apresentam um resultado bastante positivo em relação às condições nominais. Contudo, a temperatura de lavagem neste último cenário é relativamente baixa, 0,5 e pode conduzir à precipitação de nitrofenóis. Por essa razão, foi estudado o cenário #6, onde se impôs um limite mínimo à temperatura superior ao estudado no cenário #5. Comparando o cenário #5 com o #6, observa-se os mesmos comportamentos para as variáveis. No entanto, dado a variação do limite mínimo de temperatura ser superior no cenário #6, este apresenta percentagens de redução de NF em relação às condições nominais, bem como a extração de NF global mais baixas.

De forma a alcançar os objetivos de otimização do processo, fez-se variar as concentrações de amónia e de nitrofenóis na corrente 11 e o melhor compromisso encontrado para a lavagem em relação às condições nominais é o cenário #6.2 com uma menor concentração de nitrofenóis na corrente de água de lavagem proveniente do concentrador de nitrofenóis, corrente 11. Por fim, estudou-se o impacto de operar com temperaturas diferentes nos lavadores e conclui-se que o impacto em relação às condições ótimas não se justifica, uma vez que neste cenário seria necessário investir em permutadores de calor.





## Capítulo 5 - Conclusões e Trabalho Futuro

A qualidade do MNB final do processo depende da eliminação dos subprodutos predominantes, DNF e TNF. A otimização das condições operatórias na lavagem alcalina destes compostos tem assim particular interesse.

Nas condições atuais do processo de lavagem alcalina do MNB, à saída do 2º lavador são atingidas eficiências de extração de 97,2% e 82,8% para o DNF e TNF, respetivamente.

O estudo da lavagem alcalina empregando amónia centrou-se na avaliação da influência da concentração do solvente na água de lavagem, da presença de carbonato de amónio na água de lavagem, das razões mássicas entre a água de lavagem e o MNB a lavar e da temperatura de lavagem. Conclui-se que a eficiência de extração é bastante melhor para DNF o que se justifica comparando as ordens de grandeza das razões de distribuição do DNF e do TNF entre as fases orgânica e aquosa.

A análise de sensibilidade das razões de distribuição do DNF e do TNF às variáveis do processo de lavagem demonstrou como o comportamento da extração é influenciado pelas variáveis em estudo. Conclui-se que a variável com maior impacto é a concentração de amónia, mas exhibe comportamentos opostos na extração dos diferentes nitrofenóis. Uma menor concentração de amónia favorece a remoção do TNF em detrimento do DNF, cuja extração é favorecida a maior concentração do solvente. A eficiência da lavagem alcalina do MNB diminui com o aumento da concentração de carbonato de amónio na água de lavagem para os dois compostos, DNF e TNF. Por outro lado, quando a concentração de carbonato de amónio na água de lavagem é mínima, a extração dos NF melhora, sendo a variação maior no caso do TNF.

No estudo de otimização foi avaliada a influência da concentração de amónia nas duas correntes que alimentam este agente de lavagem a um, ou aos dois lavadores: correntes 8 e 11.

Numa primeira fase o estudo de otimização analisou individualmente a influência das condições de operação selecionadas comparando com o desempenho atual dos lavadores (condições nominais). A variável que conduziu a melhores reduções nos NF totais foi a concentração de carbonato de amónio quando no valor mínimo considerado. A concentração de amónia na água de lavagem demonstrou um maior impacto, mas com efeitos opostos no DNF e TNF, o que conduziu a que as percentagens de redução dos NF fossem baixas e até mesmo negativas. Devido aos efeitos contrários otimizou-se individualmente a remoção de cada nitrofenol em função da concentração de amónia. Ao otimizar a extração do DNF com bons resultados, as mesmas condições de operação agravam drasticamente a remoção do TNF e, globalmente, à saída dos lavadores a concentração total de NF aumentou 36% por comparação com as condições nominais. No exercício de otimização da extração de TNF, a concentração de amónia a utilizar diminui.

Devido à carência de amónia no meio, o DNF compete com o TNF pelo ião amónio em desvantagem, não tendo a mesma capacidade de produção de sal de amónio, o que explica percentagens de extração ligeiramente mais baixas às obtidas nas condições nominais.

Para atingir melhores extrações dos NF é desejável que a lavagem alcalina opere a baixas temperaturas. A solubilidade dos compostos é dependente da temperatura e operar à temperatura mais baixa dentro da gama de validade do modelo conduziu a uma maior solubilidade do DNF dado que a concentração ótima de amónia na água de lavagem é ligeiramente maior.

Uma vez realizado o estudo de otimização considerando cada variável influente individualmente, o problema de otimização foi abordado com todas as variáveis de decisão em simultâneo. A solução conduziu a eficiências de lavagem de 99,7% e 95,5% para o DNF e o TNF, respetivamente, e em relação às condições nominais à saída do 2º lavador a redução dos NF é de 75,4%. Devido à possibilidade de precipitação dos nitrofenóis à temperatura ótima, foi necessário realizar um estudo a um novo limite mínimo para a temperatura de lavagem, superior ao anterior. As percentagens de extração a uma temperatura exequível são um pouco inferiores, mas ainda muito significativas: 74,8 % de redução dos NF em relação às condições nominais.

Pode ainda concluir-se que nos diferentes cenários de otimização se atingem melhores eficiências de extração no DNF do que do TNF. No entanto as maiores variações de extração em relação às condições nominais registaram-se para o TNF, melhorando de 82,8 % para 95,5%. No caso do DNF, também são notadas melhorias embora menos significativas, de 97,2% para 99,6%. De realçar que à entrada da lavagem, no MNB ácido a concentração de TNF é inferior à de DNF (ver Tabela 4) contudo, em todos os resultados obtidos verificam-se maiores teores de TNF no MNB lavado, e por isso, o TNF tem maior peso na função objetivo.

Tomando como base os últimos resultados de otimização, foram avaliadas alterações nas concentrações de amónia na água de lavagem proveniente do concentrador de nitrofenóis, corrente 11. Com estes testes concluiu-se que a extração dos NF aumenta com a diminuição da concentração de amónia nesta corrente, passando a obter percentagens de extração para o DNF de 99,2% e para o TNF de 96,3%. No seguimento destes resultados surgiu o interesse em verificar o impacto da concentração de nitrofenóis na corrente 11. Na eventualidade de operar com menor concentração de nitrofenóis na água de lavagem proveniente do incinerador é possível obter as melhores eficiências de todas as situações avaliadas: 99,7% e 96,9% para o DNF e TNF, respetivamente.

Ao longo dos vários estudos manteve-se a temperatura igual nos dois lavadores, contudo surgiu o interesse de perceber qual o impacto na extração dos NF em se operar a temperaturas diferentes. Este cenário não demonstra grandes vantagens, dado que se obtém menores percentagens de extração em relação às condições ótimas a uma temperatura exequível, para além de não ser necessário investimento em permutadores de calor.

O estudo da influência do arrastamento de uma fração aquosa na corrente orgânica de saída, verifica o esperado, ou seja, a menor eficiência na separação das duas fases líquidas piora a eficiência da lavagem do DNF e do TNF no MNB.

Como trabalho futuro, poderíamos completar o modelo matemático com balanços ao concentrador de nitrofenóis, uma vez que não foram contabilizados, as variações de composições e caudais nesta unidade devido às alterações que a corrente purga da lavagem alcalina pode sofrer. Poderíamos também acrescentar as reações que envolvem o dióxido de carbono com a amónia e contabiliza-las no modelo. Através dos ensaios realizados por Cardoso (2013) e com as previsões através dos modelos obtidos por Marcos (2015), sabe-se que o carbonato de amónio na água de lavagem influencia a eficiência da lavagem do MNB. Assim, é plausível direcionar o estudo de forma a compreender as reações e as suas interações com os restantes compostos. A introdução de balanços energéticos no modelo para o processo de lavagem pode vir a permitir refinar alguns dos resultados aqui apresentados.

# Bibliografia

- Abrams, D.S., Prausnitz J.M. (1975). Statistical Thermodynamics of Liquid Mixtures: A New Expression for the Excess Gibbs Energy of Partly or Completely Miscible Systems. *AIChE Journal*, 21(1), 116-128.
- Adams, E.G., Baker, R.B. (1990). Process for extracting and disposing of nitrophenolic by-products. US Patent 4925565.
- Alexanderson, V., Trecek, J.B., Vanderwaart, C.M. (1977). Adiabatic process for nitration of nitrable aromatic compounds. Patente US 4021498.
- Alexanderson, V., Trecek, J.B., Vanderwaart, C. M., Ridge, B. (1978). Continuous adiabatic process for the mononitration of benzene. Patente US 4091042.
- Alves, A.M., Azevedo, E.G. (2009). *Engenharia de Processos de Separação*. 2ª edição, IST PRESS, Lisboa.
- Blackadder, D.A., Nedderman, R.M. (1971). *A Handbook of Unit Operations*. Academic Press, New York.
- Berretta, S. (2015). Washing system for nitroaromatic compounds. Patente US 9040748 B2.
- Berthod, A., Carda-Broch, S. (2004). Determination of liquid-liquid partition coefficients by separation methods. *Journal of Chromatography A*, 1037, 3-14.
- Boyd, D.A., Gairns, S.A., Guenkel, A.A. (2001). Integrated effluent treatment process for nitroaromatic manufacture. Patente US 6288289 B1.
- Brooke, A., Kendrick, D., Meeraus, A., Raman, R. (2004). *GAMS: A User's Guide*. GAMS Development corporation, Washington, DC.
- Buchi, S.D., Guenkel, A.A. (2016). Method of purifying nitrated aromatic compounds from a nitration process. Patente WO 2016198921 A1.
- Cardoso, M.I.A. (2013). Estudo laboratorial da lavagem alcalina do mononitrobenzeno. Dissertação de Mestrado. Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra, Coimbra.
- Carr, R.V., Sawicki, J.E., Toseland, B.A. (1986). Precipitative removal of nitrocresols from dinitrotoluene waste streams. Patente US 4597875.
- Carr, R.V., Toseland, B.A. (1990). Conitration of mixed aromatic hydrocarbons. Patente US 4935557.
- Castner, J.B. (1941). Nitration of Organic Compounds. Patente US 2256999.

- CUF-QI (2014). Ficha de Especificação, versão 5. (Acesso 9/02/2017). CUF: <http://www.cuf.pt/contents/pdflist/fe-203-009-mnb.pdf>
- CUF-QI (2015). Relatório de Sustentabilidade. (Acesso 15/02/2017). CUF: <http://www.cuf.pt/contents/ficheiros/cuf-quimicos-2015.pdf>
- CUF-QI (2016). Ficha de Dados de Segurança, versão 12. (Acesso 24/02/2017). CUF: <http://www.cuf.pt/contents/pdflist/fs-84-027-portugues-nitrobenzeno-v12.pdf>
- Cusack, R. (2009). Rethink your liquid-liquid separation. *Hydrocarbon Processing*, June, 53-60.
- Evans, C.M. (1990). Manufacture of organic nitro compounds. Patente US 4973770.
- Fuentes, J. J. (2014). Optimization study of the alkaline washing of mononitrobenzene. Dissertação de Mestrado. Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra, Coimbra.
- Gebauer, J., Handel, M., Hermann, H., Polmann, J. (2012). Method and apparatus for purifying nitration products. Patente WO 20122156095 A1.
- Guenkel, A.A., Rae, J.M., Hauptmann, E.G. (1994). Nitration Process. Patente US 5313009.
- Guenkel, A.A., Rae, J.M., Hauptmann, E.G. (1996). Nitration process. Patente europeia 0436443 B1.
- Hermann, H., Gebauer, J., Konieczny, P., Hander, M. (2007). Recovery of nitration acid mixtures from nitration process. Patente US 20070088183 A1.
- IDAD, (Instituto de Ambiente e Desenvolvimento), 2007 – Projecto de Ampliação da CUF-QI. Estudo de Impacte Ambiental.
- Kavitha, V., Palanivelu, K. (2005). Degradation of nitrophenols by Feton and photon-Feton processes. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 170(1), 83-95.
- LabVirtual (2007). Portal Laboratórios Virtuais de Processos Químicos. (Acesso em 20/03/2017). Portal Laboratórios Virtuais de Processos Químicos: <http://labvirtual.eq.uc.pt>
- Lailach, G., Gerken, R., Schultz, K.H., Hornung, R., Bockmann, W., Larbig, W., Dietz, W. (1988). Process for the production of nitrobenzene. Patente US 4772757.
- Lobo, L.Q., Ferreira, A.G.M. (2006). *Termodinâmica e Propriedades termofísicas*. Volume 1, Imprensa da Universidade de Coimbra, Coimbra.
- McCall, R. (1976). Azeotropic nitration of benzene. Patente US 3981935.
- Marcos, D.T. (2015). Otimização da lavagem alcalina do mononitrobenzeno. Tese de Mestrado. Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra, Coimbra.
- Maxwell, G.R. (2005). *Synthetic Nitrogen Products - A Practical Guide to the Products and Processes*. Springer, New York.
- Nilsson, N.A. (1956). Method for manufacturing organic nitro compounds. Patente US 2737522.

- Pedrosa, L.L. (2016). Efeito de Condições Processuais na Extração Líquido-Líquido do Processo de Produção Nitrobenzeno. Tese de Mestrado. Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra, Coimbra.
- Pohlmann, J., Hermann, H., Handel, M., Gebauer, J. (2015). Method and apparatus for purifying nitration products. Patente CA 2835121 C.
- Rae, J.M., Hauptmann, E.G. (1991). Jet impingement reactor. Patente US 4994242.
- Reid, R.C., Prausnitz, J.M, Poling, B.E. (2004). The properties of gases and liquids, 5ª edição McGraw Hill Companies. New York.
- Renon, R., Prausnitz, J.M. (1968). Local Compositions in Thermodynamic Excess Functions for Liquid Mixtures. AIChE Journal. 14 (1), 135-144.
- Ribeiro, A.F.G., Silva, D.C.M. Baptista, C.M.S.G. (2014). Processo de remoção de compostos nitrofenólicos na produção de nitrobenzeno. Patente WO 2014122596 A2.
- Santos, P.Q. (2005). Nitração de Compostos Aromáticos: Transferência de Massa e Reacção Química. Tese de Doutoramento. Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra, Coimbra.
- Sawicki, J.E. (2003). Toluene Extraction of Dinitrotoluene Wash Water. Patente US 6506948 B1.
- Secchi, A.R. (1995). Modelagem e Simulação de Processos: Parte I: Introdução. Escola de Engenharia. Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- Silva, D.C.M., Ribeiro, A.F.G., Terras, S.M.M., Mendes, F.P. (2014). Processo e equipamento para remoção de impurezas de compostos aromáticos nitrados. Patente WO 2014174499 A1.
- Smith J.M., Van Ness, H.C., Abbott, M.M. (2000). Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química, 7ª edição, LTC editora. Rio de Janeiro.
- Vaidyanathan, K.R. (1984). Adiabatic process for the nitration of halobenzenes. Patente US 453027.
- Xia, J., He, G., Zhang, L., Sun, X., Wang, X. (2016). Hydrogenation of nitrophenols catalyzed by carbon black-supported nickel nanoparticles under mild conditions. Applied Catalysis B: Environmental, 180, 408-415.
- Xu, J., Kou, T., Zhang, Z., (2013). Anodization strategy to fabricate nanoporous gold for high-sensitivity detection of p-nitrophenol. CrystEngComm, 15(39), 7856-7862.
- Yan, X., Su, X.G. (2009). Linear Regression Analysis – Theory and Computing. World Scientific Publishing Co., Singapore.





# Anexos

## Anexo A - Matriz do método NRTL

Na Tabela A1 estão apresentados os dados recolhidos para o método NRTL, para simular o comportamento dos compostos  $i=1$  a 4 no sistema.

**Tabela A1** - Matriz do método NRTL dos elementos de interação, obtidos pelo Aspen Plus.

<b>Comp.i</b>	<b>Água</b>	<b>Benzeno</b>	<b>Amónia</b>	<b>Benzeno</b>	<b>Benzeno</b>	<b>Água</b>
<b>Comp.j</b>	MNB	MNB	MNB	Água	Amónia	Amónia
<b>Aij</b>	-5.1549	-0.873	0	140.0874	0	-1.538
<b>Aji</b>	5.8547	-1.289	0	45.1905	0	6.6217
<b>Bij</b>	2270.6172	630.1689	0	-5954.3071	0	-63.9777
<b>Bji</b>	229.4967	98.8328	0	591.3676	0	-1976.12
<b>Cij</b>	0.2	0.3	0	0.2	0	0.3
<b>Cji</b>	0.2	0.3	0	0.2	0	0.3
<b>Dij</b>	0	0	0	0	0	0
<b>Dji</b>	0	0	0	0	0	0
<b>Eij</b>	0	0	0	-20.0254	0	0
<b>Eji</b>	0	0	0	-7.5629	0	0
<b>Fij</b>	0	0	0	0	0	0
<b>Fji</b>	0	0	0	0	0	0

$A, B, C, D, E, F$  são estimativas dos parâmetros de interação para a correlação ELL, obtidos pelo *software* Aspen Plus de forma, a obter coeficientes de atividade de componentes em fases líquidas.

## Anexo B - Informações das correntes do processo

Nesta secção estão registados os dados dos caudais mássica e algumas das composições das correntes de entrada do processo, bem como os caudais que correspondem à solução da otimização de alguns dos cenários abordados.

Na Tabela B1, estão apresentados os valores das correntes entrada do processo e das composições de DNF, TNF e A (fração mássica de amónia) normalizadas.

**Tabela B1** - Composição e caudais das correntes 1, 8, 10 e 11 do processo.

Corrente 1	
$Q_m$	729,1
$DNF_{ORG}$	0,714
$TNF_{ORG}$	0,429
Corrente 8	
$Q_m$	2,36
A	16,83
Corrente 10	
$Q_m$	4,38
Corrente 11	
$Q_m$	81,89
$DNF_{AQ}$	0,03
$TNF_{AQ}$	0,06
A	1,10

A Tabela B2 apresenta o caudal da corrente 8, solução de amónia, obtido no cenário #3 quando este é apenas adicionado ao 1º lavador, corrente 8A, e quando apenas é adicionado ao 2º lavador, corrente 8B.

**Tabela B2** - Caudal de amónia de entrada AA-só corrente 8A e BB- só corrente 8B- cenário #3.

#3 Concentração ótima de amónia na água de lavagem	
AA - $Q_{8A}$	$2,36 \times 10^{-5}$
BB - $Q_{8B}$	0,309

Na Tabela B3 estão registados os caudais das diferentes correntes da lavagem alcalina respeitantes aos resultados de otimização apresentados nas tabelas 10(BB), 11 e 12.

**Tabela B3** – Caudais de operação em função da concentração de amónia na água de lavagem.

<b>#3 Concentração ótima de amónia na água de lavagem</b>			
	Condições ótimas de operação para a extração de DNF	Condições ótimas de operação para a extração de TNF	Condições ótimas de operação para a extração de NF
<b>Q<sub>1</sub></b>	729,1	729,1	729,1
<b>Q<sub>2</sub></b>	1065,6	1065,1	1065,2
<b>Q<sub>3</sub></b>	97,9	84,4	84,8
<b>Q<sub>4</sub></b>	726,5	725,0	725,0
<b>Q<sub>5</sub></b>	1006,8	989,6	990,0
<b>Q<sub>6</sub></b>	904,9	901,4	901,5
<b>Q<sub>7</sub></b>	101,9	88,3	88,6
<b>Q<sub>8</sub></b>	13,3	2,36x10 <sup>-5</sup>	0,3
<b>Q<sub>8A</sub></b>	0,0	0,0	0,0
<b>Q<sub>8B</sub></b>	13,3	2,36x10 <sup>-5</sup>	0,3
<b>Q<sub>11</sub></b>	81,9	81,9	81,9
<b>Q<sub>11A</sub></b>	0,0	0,0	0,0
<b>Q<sub>11B</sub></b>	81,9	81,9	81,9
<b>Q<sub>12</sub></b>	728,7	727,0	727,0
<b>Q<sub>13</sub></b>	1163,5	1149,6	1149,9

A Tabela B4 sumaria os caudais para as condições ótimas do processo de lavagem respeitantes aos resultados de otimização apresentados na Tabela 14. Os resultados apresentados são relativos ao caudal de solução de amónia fresca e ao caudal da água proveniente do concentrador de nitrofenóis.

**Tabela B4** - Caudais de operação das correntes 8 e 11 para as condições ótimas do processo – cenário #5.

<b>#5 Condições ótimas globais do processo de lavagem</b>	
<b>Q<sub>8</sub></b>	2,36x10 <sup>-5</sup>
<b>Q<sub>8A</sub></b>	2,36x10 <sup>-5</sup>
<b>Q<sub>8B</sub></b>	0,0
<b>Q<sub>11</sub></b>	163,78
<b>Q<sub>11A</sub></b>	0,0
<b>Q<sub>11B</sub></b>	163,78

Na Tabela B5 encontram-se os caudais de operação para as condições ótimas prevenindo a precipitação de NF respeitantes à otimização registada nas Tabelas 15 a 17 para as seguintes situações: otimização da extração apenas para o DNF, otimização da extração apenas para o TNF e otimização da extração para ambos os compostos (NF).

**Tabela B5** - Caudais de operação para as condições ótimas prevenindo a precipitação de NF – cenário #6.

<b>#6 Condições ótimas prevenindo a precipitação de NF</b>			
	Condições ótimas de operação para a extração de DNF	Condições ótimas de operação para a extração de TNF	Condições ótimas de operação para a extração de NF
<b>Q<sub>1</sub></b>	729,1	729,1	729,1
<b>Q<sub>2</sub></b>	1090,7	1068,7	1086,5
<b>Q<sub>3</sub></b>	122,9	164,5	164,5
<b>Q<sub>4</sub></b>	737,0	720,0	720,0
<b>Q<sub>5</sub></b>	1189,4	836,6	1178,0
<b>Q<sub>6</sub></b>	1006,6	665,2	1006,6
<b>Q<sub>7</sub></b>	182,8	171,4	171,4
<b>Q<sub>8</sub></b>	13,3	2,4x10 <sup>-5</sup>	2,4x10 <sup>-5</sup>
<b>Q<sub>8A</sub></b>	10,3	2,4x10 <sup>-5</sup>	2,4x10 <sup>-5</sup>
<b>Q<sub>8B</sub></b>	3,1	0,0	0,0
<b>Q<sub>11</sub></b>	163,8	163,8	163,8
<b>Q<sub>11A</sub></b>	45,9	0,0	0,0
<b>Q<sub>11B</sub></b>	117,9	163,8	163,8
<b>Q<sub>12</sub></b>	739,1	724,0	724,0
<b>Q<sub>13</sub></b>	1213,6	1233,2	1251,1

A Tabela B6 apresenta os caudais das correntes 8 e 11 para o cenário #6.1: redução da concentração de amónia na corrente aquosa proveniente do concentrador de nitrofenóis que acompanha os resultados obtidos na otimização apresentados nas Tabelas 18 e 19.

**Tabela B6** – Caudais de operação das correntes 8 e 11 para o cenário #6.1.

<b>Condições de operação ótimas para o cenário #6.1</b>	<b>Concentração de amónia reduzida a 50% do valor nominal</b>	<b>Concentração de amónia reduzida a 25% do valor nominal</b>
<b>Q<sub>8</sub></b>	0,637	3,07
<b>Q<sub>8A</sub></b>	0,0	0,0
<b>Q<sub>8B</sub></b>	0,637	3,07
<b>Q<sub>11</sub></b>	163,8	163,7

**Continuação Tabela B6** – Caudais de operação das correntes 8 e 11 para o cenário #6.1.

<b>Condições de operação ótimas para o cenário #6.1</b>	<b>Concentração de amónia reduzida a 50% do valor nominal</b>	<b>Concentração de amónia reduzida a 25% do valor nominal</b>
<b>Q<sub>11A</sub></b>	0,0	0,0
<b>Q<sub>11B</sub></b>	163,8	163,7

Na Tabela B7 são apresentados os caudais de operação das correntes 8 e 11 obtidos no cenário #6.2: qualidade da água proveniente do concentrador de nitrofenóis relativamente aos resultados obtidos na otimização apresentados nas Tabelas 20 e 21.

**Tabela B7** - Caudais de operação das correntes 8 e 11 para o cenário #6.2.

<b>Condições de operação ótimas para o cenário #6.2</b>	<b>Teor de NF na corrente 11 é superior</b>	<b>Teor de NF na corrente 11 é inferior</b>
<b>Q<sub>8</sub></b>	2,36x10 <sup>-5</sup>	2,36x10 <sup>-5</sup>
<b>Q<sub>8A</sub></b>	2,36x10 <sup>-5</sup>	2,36x10 <sup>-5</sup>
<b>Q<sub>8B</sub></b>	0,0	0,0
<b>Q<sub>11</sub></b>	163,6	163,2
<b>Q<sub>11A</sub></b>	0,0	0,0
<b>Q<sub>11B</sub></b>	163,6	163,2

Na Tabela B8 encontram-se os caudais de operação das correntes 8 e 11 para o cenário #6.3: diferentes temperaturas nos lavadores alcalinos, onde os valores de otimização encontram-se na Tabela 22.

**Tabela B8** – Caudais de operação das correntes 8 e 11 para o cenário #6.3.

<b>#6.3 diferentes temperaturas nos lavadores alcalinos</b>	
<b>Q<sub>8</sub></b>	2,36x10 <sup>-5</sup>
<b>Q<sub>8A</sub></b>	2,36x10 <sup>-5</sup>
<b>Q<sub>8B</sub></b>	0,0
<b>Q<sub>11</sub></b>	163,2
<b>Q<sub>11A</sub></b>	0,0
<b>Q<sub>11B</sub></b>	163,2