

# RECUPERAÇÃO DE ÁCIDO NÍTRICO DE EFLUENTE EM COLUNAS DE EXTRAÇÃO PULSADAS DE PRATOS PERFURADOS.

C.E. Silva<sup>1</sup>, J.S. Benedetto<sup>2</sup>, M.B. Mansur<sup>3</sup>, R.R. Dengo<sup>4</sup>, D.A.P. Nunes<sup>4</sup>, T.F. Gräbin<sup>4</sup>

- 1 - Departamento de Hidráulica e Saneamento, Centro de Tecnologia, Universidade Federal de Santa Maria. Campus Universitário, Prédio 10 – Camobi -97105-900 – Santa Maria – RS – Brasil  
Telefone: (0xx55) 2208786 – Fax: (0xx55) 2262166 – Email: ces@ct.ufsm.br.
- 2 - Supervisão de Processos, Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear, CNEN. Rua Prof. Mário Werneck, s/n - Pampulha – 97105-900 – Belo Horizonte - MG – Brasil  
Telefone: (0xx31) 34993316 – Fax: (0xx31) 34993399 – Email: jsb@urano.cdtm.br.
- 3 - Departamento de Engenharia Química, Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais Rua Espírito Santo, 35 – 6º andar – Centro – 30160-030 – Belo Horizonte - MG – Brasil  
Telefone: (0xx31) 32381780 – Fax: (0xx31) 32381789 – Email: [mansur@deq.ufmg.br](mailto:mansur@deq.ufmg.br).
- 4 – Acadêmicos do curso de Engenharia Química, Bolsistas do Dep. de Hidráulica e Saneamento/CT/UFSM Campus Universitário, Prédio 10 – Camobi -97105-900 – Santa Maria – RS – Brasil

**RESUMO** - O presente trabalho tem como objetivo a avaliação do desempenho de uma coluna de extração pulsada de pratos perfurados com diâmetro de 0,0254 m e 0,90 m de comprimento efetivo na recuperação de ácido nítrico. O processo envolve a contactação de uma fase aquosa, contendo o ácido, com uma fase orgânica composta do extratante tributilfosfato (TBP) 75% v/v diluído em Exxsol D. 225/275. O desempenho da extração foi avaliado a partir de estudos da hidrodinâmica e da transferência de massa em regime permanente. Os resultados obtidos demonstram a viabilidade de operação da coluna com uma recuperação de 90% do ácido nítrico alimentado.

**PALAVRAS-CHAVE:** colunas pulsadas; extração líquido-líquido; transferência de massa.

**ABSTRACT** – This paper analyses the performance of a pulsed perforated plate extraction column 0.0254 m diameter and 0,90 m length to recover nitric acid. The extraction runs are carried out by contacting an aqueous phase containing the nitric acid with an organic phase containing 75% v/v tributylphosphate (TBP) dissolved on Exxsol D225/227. The performance of extraction was determined from hydrodynamic and mass transfer studies at steady-state regime. The results demonstrate the column operation is viable for recover 90% of the fed nitric acid.

## 1. INTRODUÇÃO

A recuperação de efluentes industriais constitui um desafio tecnológico, pois envolve o uso de novas metodologias e a reavaliação dos processos existentes visando a utilização racional dos recursos minerais disponíveis, a recuperação de subprodutos e a recirculação de insumos, minimizando o impacto ambiental

gerado nos processos, sendo assim inserido no conceito de desenvolvimento sustentável.

Uma das formas de gerenciamento comumente empregada no tratamento de efluentes industriais é denominada de *end of the pipe treatment*. Nesta concepção de gerenciamento, todos os efluentes gerados nas diversas atividades e processos da indústria, bem como os de origem sanitária, são

coletados e encaminhados para um local único, conhecido por sistema de tratamento de efluentes, onde são aplicadas as técnicas de tratamento que visam adequar esse efluente aos padrões ambientais estabelecidos na legislação para posterior lançamento em um corpo receptor.

Como o custo do tratamento de grandes volumes é oneroso, uma alternativa de gerenciamento consiste na caracterização das várias correntes de efluentes, verificando a possibilidade de sua reutilização dentro do próprio processo ou a recuperação de algum composto ou subproduto de interesse. É no tratamento destas soluções que se pretende aplicar a técnica de extração líquido-líquido, tendo em vista vantagens como a elevada seletividade e a possibilidade de obtenção de correntes altamente puras no componente de interesse (RITCEY & ASBROOK, 1984).

Na recuperação de ácidos por extração líquido-líquido, são colocadas em contato uma fase aquosa que contém o ácido a ser recuperado e uma fase orgânica onde o agente extratante encontra-se diluído. O processo é baseado na transferência seletiva do soluto de interesse, no caso, o ácido, da fase aquosa para a orgânica, em detrimento de outras espécies presentes na fase aquosa. O tempo máximo de contato entre as fases estabelece o equilíbrio entre estas. A fase orgânica carregada ou extrato é colocada em contato com uma outra solução aquosa para promover a reextração do ácido. Finalmente, a fase orgânica é regenerada e recirculada ao processo para uma nova extração.

A taxa de transferência de massa entre as fases depende, dentre outros fatores, da área interfacial de contato, relacionada diretamente com a distribuição dos tamanhos de gotas e o *hold-up*. Estes parâmetros são de grande importância no dimensionamento de colunas logo, diversas correlações empíricas específicas para cada tipo de coluna têm sido apresentadas na literatura para quantifica-los

(KUMAR & HARTLAND, 1994). Neste trabalho, apenas correlações válidas para colunas pulsadas serão apresentadas.

Uma correlação generalizada para o *hold-up* é apresentada por KUMAR & HARTLAND (1995). O diâmetro de gota em colunas pulsadas, geralmente caracterizado pelo diâmetro de Sauter ( $d_{32}$ ), pode ser calculado pela correlação de KUMAR & HARTLAND (1986), válida tanto para o regime de mistura-decantação quanto para o regime de emulsão (Equação 1). Esta correlação foi obtida empiricamente através dos dados de  $d_{32}$  disponíveis na literatura, apresentando um erro de ajuste médio em torno de 10%.

$$d_{32} = 1.35x_d^{0.40} \left( \frac{\gamma}{\Delta\rho g} \right)^{0.5} \left[ H_c \left( \frac{\rho_w g}{\sigma_w} \right)^{0.5} \right]^{0.18} \left[ \mu_d \left( \frac{g}{\rho_w \sigma_w^3} \right)^{0.25} \right]^{0.14} \left( \frac{\gamma}{\sigma_w} \right)^{0.06} \left( 0.23 + \exp \left[ \frac{-29.66 A f^2}{(g x_d)} \right] \right) \quad (1)$$

A dispersão axial é um fenômeno que ocorre normalmente em colunas de extração e está relacionado à intensidade na qual o soluto contido em uma determinada corrente se dispersa na direção longitudinal no interior do equipamento. O fenômeno é quantificado por um coeficiente de dispersão axial, determinado a partir de modelos de retromistura ou *back-mixing* estabelecidos na literatura (PRATT, 1983), cujas particularidades individuais devem ser adequadas a cada tipo de equipamento e experimentos realizados.

Segundo PRVCIC (1987), o coeficiente de dispersão axial na fase dispersa ( $\beta$ ) é pequeno e pode ser assumido nulo em colunas pulsadas de pratos perfurados. Entretanto, a dispersão axial na fase contínua ( $\alpha$ ) tem impacto significativo na transferência de massa. As Equações 2 e 3 foram propostas

por PRVCIC (1987) para a estimativa desse parâmetro a depender do regime de operação.

Regime de mistura-decantação:

$$\alpha_c = 9,04 \times 10^{-2} \left( \frac{V_c}{A_f} \right)^{-1,01} \left( \frac{H_c}{A} \right)^{-1,05} \left( \frac{V_d}{V_c} \right)^{-0,18} \times \left( \frac{\gamma}{A V_c^2 \Delta \rho} \right)^{0,3} \left( \frac{\Delta \rho}{\rho_c} \right)^{0,41} \quad (2)$$

Regime de emulsão:

$$\alpha_c = 0,125 \left( \frac{V_c}{A_f} \right)^{-0,45} \left( \frac{H_c}{A} \right)^{-0,89} \left( \frac{V_d}{V_c} \right)^{0,21} \times \left( \frac{\gamma}{A V_c^2 \Delta \rho} \right)^{0,37} \left( \frac{\Delta \rho}{\rho_c} \right)^{0,55} \quad (3)$$

A quantificação das taxas de transferência de massa em colunas de extração depende da estimação acurada dos parâmetros hidrodinâmicos. Estes parâmetros, introduzidos nos modelos de retromistura, permitem o cálculo dos perfis de concentração das espécies. Estes modelos somente apresentam solução analítica quando a coluna opera em regime estacionário e a relação de equilíbrio termodinâmico da espécie de interesse entre as fases líquidas é linear. Infelizmente, como apenas poucos sistemas práticos apresentam tal comportamento, PRATT (1983) sugeriu o cálculo de sistemas estacionários não-lineares fazendo a aproximação da curva de equilíbrio por dois ou três segmentos de reta. Esta metodologia de cálculo é empregada a seguir na quantificação da transferência de massa em uma coluna pulsada aplicada à recuperação de ácido nítrico.

## 2. EXPERIMENTAL

### 2.1. Sistema Líquido

A fase aquosa utilizada nos ensaios de transferência de massa consistiu de uma solução de ácido nítrico a uma concentração de 101 g/L. A fase orgânica consistiu do extratante tributilfosfato (TBP), diluído em solvente alifático (Exxsol D. 225/275) a uma concentração volumétrica de 75% v/v. Todos os ensaios de equilíbrio e corridas na coluna foram realizadas com a fase aquosa sendo a fase contínua e a fase orgânica como a fase dispersa na proporção O/A = 2.

### 2.2. Metodologia Experimental para a Caracterização do Equilíbrio

A determinação experimental da condição de equilíbrio do sistema HNO<sub>3</sub>-TBP foi realizada em escala de bancada, utilizando-se de vidraria convencional de laboratório. O procedimento experimental consistiu na contactação das fases aquosa, contendo o ácido nítrico, e orgânica, contendo o agente extratante TBP, em volumes e concentrações conhecidas. A agitação do sistema líquido foi promovida por agitação mecânica, permitindo a homogeneização das fases por 5 minutos. Após contactação, o sistema foi colocado em repouso para separação das fases e reservou-se amostras das mesmas para as análises das concentrações de equilíbrio. A acidez do sistema foi determinada pela titulometria, utilizando-se solução padrão de NaOH e calculadas as respectivas concentrações do ácido.

As propriedades físicas do sistema líquido no equilíbrio foram determinadas a 25°C. Um picnômetro padrão com 25 mL de volume e balança analítica Metter AE 200 foram utilizados para a determinação da densidade dos líquidos. A viscosidade foi medida em viscosímetros Cannon-Fensk, tipo BS/IP/CF, tamanhos 50 e 100 e a tensão superficial foi determinada pelo tensiómetro Fisher.

### 2.3. Coluna Pulsada

A unidade experimental utilizada neste trabalho é mostrada esquematicamente na Figura 1. A seção principal (1) da coluna pulsada consiste de um tubo de vidro pirex com 0,90 m de comprimento e 0,0254 m de diâmetro interno. No interior desta seção foi instalado um arranjo contendo 18 pratos perfurados em aço inoxidável, com espaçamento entre os mesmos de 0,05 m, suportados por uma haste de 0,003 m. O diâmetro dos furos é de 0,0032 m, proporcionando uma área livre de 23%. Os decantadores de topo (2) e de fundo (3) consistem de um tubo de vidro pirex com 0,075 m de diâmetro e volumes de acumulação de 400 e 1000 mL, respectivamente. Na posição mediana (5) da seção principal da coluna foi instalado um ponto de amostragem.

A fase orgânica é alimentada a partir do tanque estoque (A), através da seção do fundo da coluna por um distribuidor situado 5 cm abaixo do prato inferior. A saída desta fase situa-se na seção do topo, 15 cm acima do prato superior, sendo direcionada para o tanque de extrato (B). A fase aquosa é alimentada a partir do tanque estoque (C), através da seção do topo por um distribuidor situado 5 cm acima do prato superior. A saída desta fase é instalada no fundo da coluna, sendo descarregada no tanque de refinado (D).

As correntes líquidas são alimentadas em contracorrente a partir dos tanques de estocagem mediante bombas peristálticas Masterflex - Modelo 7518-10 (F). O nível da interface no topo da coluna é controlado hidrostáticamente pelo posicionamento adequado do controlador de nível acoplado à saída da fase aquosa. A agitação do sistema é obtida através de bomba de diafragma FNB-UBIR - Modelo UB00.301 (E) que permite o controle da amplitude e frequência do pulso, de forma a adequar a condição de mistura das fases.

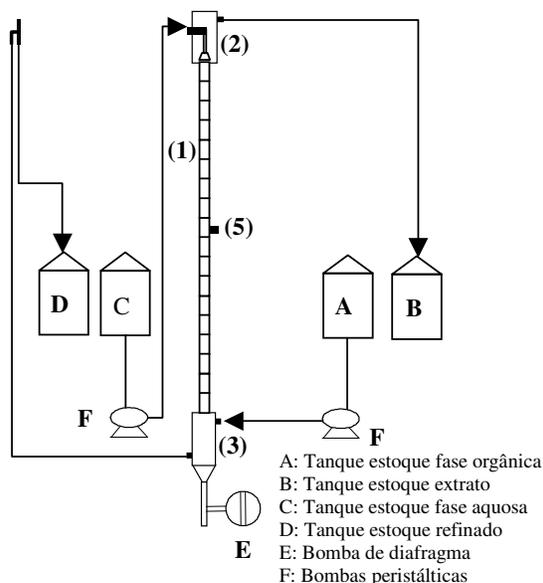


Figura 1 – Diagrama esquemático da unidade com a coluna pulsada.

### 2.4. Metodologia Experimental para os Ensaios na Coluna

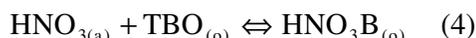
Os ensaios contínuos de transferência de massa foram realizados com base nas condições operacionais definidas no estudo da hidrodinâmica de colunas pulsadas apresentado por SILVA *et al.* (2002). A transferência de massa na coluna foi avaliada por perfis de concentração de ácido nas correntes de alimentação e de saída do sistema, e através de ponto de amostragem situado na posição mediana da coluna. Estes perfis de concentração foram utilizados na determinação do desempenho da operação via introdução dos dados ao programa "COLDSN" desenvolvido por PRATT (1983). Esse programa é aplicável para extração em contracorrente usando sistemas com dois líquidos imiscíveis. Segundo o autor, o método de solução é analítico e as equações simplificadas utilizadas apresentam exatidão adequada aos propósitos de projeto. As relações básicas foram derivadas para uma relação de equilíbrio linear, estendidas diretamente para sistemas não lineares pela representação da curva de equilíbrio por dois ou três segmentos de retas. A restrição ao uso deste procedimento é

verificada quando as retas interceptam a linha de operação.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

#### 3.1. Equilíbrio de Extração

O ácido nítrico reage com o TBP formando compostos de solvatação solúveis em solventes orgânicos. A extração do ácido pelo TBP é representada pela equação 4:



A Figura 2 apresenta a curva de equilíbrio de extração do ácido nítrico, sugerindo a viabilidade de recuperação deste ácido com TBP 75% v/v. Pontos representam dados experimentais, enquanto as retas constituem aproximações introduzidas no programa COLDSN. Verificou-se que o ácido nítrico é praticamente esgotado na fase aquosa, sendo determinada uma capacidade de carregamento da fase orgânica (extrato) em torno de 80 g/L.

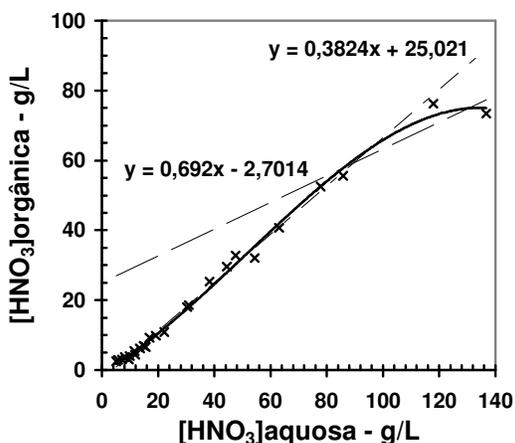


Figura 3 – Curva de equilíbrio do sistema TBP-HNO<sub>3</sub> (O/A = 2) a 25°C.

#### 3.2. Transferência de Massa

A Tabela 1 resume as condições operacionais dos ensaios contínuos de extração em contracorrente. O tempo de residência na

coluna foi determinado de acordo com as vazões de alimentação e o volume efetivo da coluna. A intensidade de agitação do sistema e as vazões de alimentação foram determinadas a partir da capacidade de carga da coluna, avaliada através dos testes de inundação apresentados por SILVA *et al.* (2002).

Tabela 1 - Condições operacionais dos ensaios contínuos de extração de ácidos

Parâmetro	Valor
Amplitude (m)	0,008
Frequência (Hz)	1,25
O/A ou Q <sub>d</sub> /Q <sub>c</sub>	2
Q <sub>c</sub> (mL/min)	5,00
Q <sub>d</sub> (mL/min)	10,00
Tempo de Residência (minutos)	90

Para garantir o estado estacionário, operou-se a coluna por um período superior a quatro vezes o tempo de residência estimado. As correntes de entrada e saída foram monitoradas periodicamente para que o sistema se mantivesse estável durante a operação. A avaliação do rendimento de extração do ácido nítrico foi baseada nos valores das concentrações das correntes de saída da coluna.

A Tabela 2 apresenta os perfis de concentração de ácido nas correntes de saídas da coluna e no ponto de amostragem na posição mediana da coluna com o tempo de operação (M). Verifica-se que o estado estacionário somente foi alcançado após 5 horas de operação. Esse longo período está associado ao grande volume do decantador de fundo. A partida da coluna foi efetuada pelo carregamento da mesma com as soluções de alimentação do sistema.

Os resultados apresentam uma recuperação de cerca de 80% do ácido nítrico alimentado. Esse rendimento pode ser otimizado através da avaliação do desempenho

da coluna e dimensionamento do equipamento para atender uma recuperação específica.

Tabela 2 – Avaliação do tempo necessário para a coluna operar em regime estacionário.

[HNO <sub>3</sub> ] (g/L)	Tempo Operação (horas)			
	2,5	4,0	5,0	6,0
Refinado	56,20	39,90	27,50	27,80
Extrato	39,40	41,00	40,70	40,20
F.Aquosa (M)	49,50	36,50	34,40	37,70
F.Orgânica (M)	32,20	22,90	21,70	21,96
Hold-up (%)	9,7			

### 3.2 Desempenho da transferência de massa

Através do método gráfico de MCCABE & THIELE, determinou-se a necessidade de 8 estágios teóricos e uma razão de alimentação das fases de 1,94 para extrair 90% do ácido nítrico alimentado. O elevado número de estágios, em adição a uma rápida velocidade de reação apresentada por esse sistema, reforça a utilização de colunas de extração no tratamento deste tipo de solução.

O desempenho da transferência de massa na coluna, para as condições experimentais investigadas, também foi avaliada mediante uso do programa “COLDSN”, utilizando-se os resultados obtidos nos ensaios contínuos de extração e a estimativa dos parâmetros hidrodinâmicos apropriados para uma recuperação de 90% do ácido alimentado.

Para a estimativa dos parâmetros hidrodinâmicos, além das características geométricas e operacionais da coluna, são necessárias informações sobre as propriedades físicas do sistema líquido. Essas propriedades, apresentadas na Tabela 3, foram determinadas de acordo com as metodologias especificadas na seção 2.2.

Tabela 3 – Propriedades físicas do sistema HNO<sub>3</sub>-TBP a 25°C.

Propriedades	Fase	Fase
	Aquosa	Orgânica
Densidade (Kg/m <sup>3</sup> )	1063	940
Viscosidade (Kg/m.s)	0,00093	0,00414
Tensão Interfacial (N/m)	0,0106	

O diâmetro de gota ( $d_{32}$ ) estimado foi de  $1,83 \times 10^{-3}$  m (KUMAR & HARTLAND, 1986) e o coeficiente de dispersão da fase contínua ( $\alpha$ ) igual a 6,15 (PRVCIC, 1987).

A linearização das relações de equilíbrio de extração foi obtida pela divisão da curva de equilíbrio em dois segmentos de reta, descrito pelas equações 5 e 6.

$$C_y = 0,382C_x + 25,021 \quad (5)$$

para  $C_x < 85,8$  g/L e

$$C_y = 0,692C_x - 2,701 \quad (6)$$

para  $C_x > 85,8$  g/L.

A introdução dessa informação no programa COLDSN para avaliar o desempenho de extração da coluna indicou a um número total de unidades de transferência,  $N(1)_{ox}$  igual a 0,303. Como a coluna utilizada possui 18 pratos perfurados, o número de unidades de transferência (NTU) é igual a 5,45 e a altura de unidades de transferência (HTU) igual a 0,156 m. Os resultados de desempenho obtidos apresentam valores semelhantes aos encontrados por SILVA (1998), utilizando coluna pulsada de mesmo diâmetro, para a recuperação de uma fase aquosa mista, contendo os ácidos nítrico e fluorídrico.

Na Tabela 4 é apresentada uma avaliação do desempenho da coluna para diferentes recuperações de ácido nítrico utilizando um licor de alimentação com 101

g/L HNO<sub>3</sub>. O número e a altura dos estágios foram determinados pelo programa COLDSN.

Tabela 4 – Determinação da altura efetiva da coluna pulsada para diferentes níveis de recuperação de ácido.

[HNO <sub>3</sub> ] (g/L)		# estágios	Altura (m)
Refinado	Extrato		
50	25,99	6	0,30
40	30,73	10	0,50
30	35,35	17	0,85
27,8	36,35	18	0,90
20	39,87	28	1,40
15	42,09	38	1,90
10	44,29	60	3,00
8	45,16	80	4,00

Colunas de maior comprimento são necessárias para a obtenção de maiores níveis de recuperação do ácido. A coluna utilizada nos ensaios para as condições experimentais investigadas é perfeitamente obtida nos cálculos. Verifica-se que para uma recuperação de 90% do ácido nítrico alimentado (101,0 g/L) é necessária uma coluna contendo 60 pratos perfurados, correspondendo a uma altura efetiva de 3 m.

#### 4. CONCLUSÃO

Os resultados indicam a possibilidade de recuperação de ácido nítrico contido em efluentes industriais através da técnica de extração líquido-líquido, utilizando o extratante TBP. Experimentalmente se extraiu mais de 70% do ácido alimentado. Este valor pode ser aumentado via modificações na geometria da coluna. Além disso, a estabilidade operacional dos ensaios contínuos em escala piloto, demonstra a viabilidade de utilização de colunas de extração de pratos perfurados para o processo.

Os resultados hidrodinâmicos e de desempenho da extração obtidos servem de base para a concepção do *scale-up* do processo. Os cálculos executados neste trabalho são simplificados pois consideram que cada estágio opera em equilíbrio, o que nem sempre ocorre em situações reais. O próximo passo é incluir a resistência à transferência de massa nas taxas de extração para a obtenção de uma descrição teórica mais verdadeira.

#### 5. NOMENCLATURA

- A amplitude de pulsação(m)
- C Concentração (g/L)
- d<sub>32</sub> diâmetro de Sauter (m)
- f frequência de pulsação (Hz)
- g aceleração da gravidade (m/s<sup>2</sup>)
- H<sub>c</sub> altura do compartimento da coluna (m)
- Q vazão de alimentação (mL/minuto)
- V velocidade superficial (m/s)
- x<sub>d</sub> holdup da fase dispersa (%)

#### Letras gregas

- α coeficiente de dispersão axial
- σ<sub>w</sub> tensão superficial da água (N/m)
- γ tensão interfacial (mN/m)
- μ viscosidade (Pa S)
- ρ densidade (kg/m<sup>3</sup>)
- ρ<sub>w</sub> densidade da água a 20°C (kg/m<sup>3</sup>)
- Δρ diferença de densidade (kg/m<sup>3</sup>)

#### Subscritos

- c: fase contínua
- d: fase dispersa
- x: fase aquosa
- y: fase orgânica

#### 6. BIBLIOGRAFIA

KUMAR, A., HARTLAND, S. Prediction of drop size in pulsed perforated-plate

- extraction columns. *Chem. Eng. Commun.*, v. 44, p. 163-182, 1986.
- KUMAR, A., HARTLAND, S. Empirical prediction of operating variables. *Liquid-Liquid Extraction Equipment*, J.C. GODFREY, M.J. SLATER (Eds.), John Wiley & Sons., p. 625-735, 1994.
- KUMAR, A., HARTLAND, S. A unified correlation for the prediction of dispersed-phase hold-up in liquid-liquid extraction columns. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 34, p. 3925-3940, 1995.
- PRATT, H.R.C. Generalized design equations for liquid-liquid extractors, *Solv. Ext. Ion Exch.*, v. 1(4), p. 669-688, 1983.
- PRVCIC, L.M., Axial dispersion and back-mixing studies in pulsed perforated columns, *PhD Thesis, University of Melbourne, Australia*.
- RITCEY, G.M., ASBROOK, A.W., Solvent extraction - Principles and applications to process metallurgy, *Elsevier, New York, 1984*.
- SILVA, C.E., Recuperação de efluentes industriais em colunas pulsadas. *Tese de Doutorado, UNICAMP, Campinas, Brasil, 1998*.
- SILVA, C.E, BENEDETTO, J.S, MANSUR, M.B., DENGO, R.R., NUNES, D.A.P., Estudo da hidrodinâmica de coluna de extração Pulsada aplicado ao sistema TBP-HNO<sub>3</sub>, *COBEQ 2002, 2002*.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio Grande do Sul pelo suporte recebido na realização do presente trabalho.