

SÍNTESE DE URÉIA ENRIQUECIDA
EM ¹⁵N

JOSÉ ALBERTINO BENDASSOLLI
Engenheiro Químico

Orientador: Prof. Dr. REYNALDO L. VICTÓRIA

Dissertação apresentada à Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", da Universidade de São Paulo, para obtenção do título de Mestre em Agronomia. Área de Concentração: Energia Nuclear na Agricultura.

PIRACICABA
Estado de São Paulo - Brasil
MAIO - 1988

A MEUS PAIS

Pedro Bendassolli

e

Maria Ap. S. Bendassolli

MINHA HOMENAGEM ESPECIAL,

*pois não mediram esforços
para que eu pudesse estu-
dar.*

*A minha noiva,
Rosana Marchiori;
aos meus irmãos,
Celso Luis
e Pedro Fernando;
e
minha avó, Luiza,*

DEDICO,

AGRADECIMENTOS

- *A todos aqueles que, de uma forma ou de outra, permitiram a execução deste trabalho.*
- *Ao Dr. Jefferson Mortatti, meu agradecimento especial pela valiosa colaboração na revisão do texto, conhecimentos a mim transmitidos, e aos constantes incentivos.*
- *Ao Prof. Dr. Reynaldo L. Victória, pela orientação, confiança e condições proporcionadas.*
- *Ao Dr. Paulo C. O. Trivelin, pelo apoio e condições oferecidas.*
- *Ao Físico Dr. Eiichi Matsui, pelos conselhos e conhecimentos a mim transmitidos.*
- *Ao técnico especializado José Aurélio Bonassi, pela valiosa contribuição na execução técnica de toda linha de vidro utilizada neste trabalho.*
- *Ao técnico especializado Bento Moçambique de Moraes Neto, pelo importante apoio técnico oferecido e incentivos ao desenvolvimento de meu trabalho.*
- *A todo o pessoal técnico da secção de Isótopos Estáveis e Hidrologia.*
- *Ao Centro de Energia Nuclear na Agricultura (CENA/USP), na pessoa de seu diretor Frederico Maximiliano Wiendl, pelas condições oferecidas.*
- *À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) e a Comissão de Energia Nuclear (CNEN), pelo auxílio financeiro recebido.*

- *Ao Grupo Petrofértil, pelo suporte financeiro outorgado ao estudo desenvolvido.*
- *Aos colegas Benedito H. Davanzo e Celso de Aguiar, pelos trabalhos gráficos realizados.*
- *Aos técnicos do laboratório de Química Agrícola da Ultrafértil, pela condução das análises químicas.*
- *Ao Curso de Pós-Graduação em Energia Nuclear na Agricultura (ESALQ/USP), pela oportunidade de realizar o C.P.G.*
- *À Bibliotecária Heidi Epiphany e à Auxiliar de Biblioteca Lianmar Antonioli, pela atenção a mim dispensada.*
- *Aos desenhistas Geraldo, Marcos e Otávio pela elaboração dos desenhos.*

LISTA DE FIGURAS

FIGURA		Página
1	Fluxograma de produção de uréia, utilizado pela Monsanto Chemical Company.....	9
2	Efeito da temperatura no rendimento da 1,3 diaquil-ureias.....	10
3	Efeito do tempo de reação, no rendimento da 1,3-dietiluréia, para 70°C e 130°C.....	11
4	Processo de produção de uréia em reciclo parcial com absorção de amônia.....	15
5	Processo de produção de uréia em reciclo parcial com absorção de dióxido de carbono.....	15
6	Processo de produção de uréia com reciclo total.....	16
7	Processos para acabamento final da uréia.....	17
8	Diagrama pressão-entalpia para a amônia.....	41
9	Forças atuantes na parede de um cilindro.....	42
10	Forças aplicadas na secção transversal de um cilindro	42
11	Secção transversal de um tubo com forças longitudinais	43
12	Diagrama do processo de produção de amônia anidra..	45
13	Balão volumétrico modificado.....	46
14	Condensador de bola	47
15	Bomba peristáltica com circulação de água em sistema fechado.....	48

FIGURA		Página
16	Coluna dessecante.....	52
17	Serpentina de vidro.....	53
18	Cilindro de retenção R ₁	54
19	Sistema de produção de sulfeto de hidrogênio.....	60
20	Aparatos utilizados na produção de sulfeto de hidrogênio	61
21	Recipiente de aço inoxidável de volume 100ml.....	63
22	Constantes de equilíbrio para a reação de síntese de uréia, em função da temperatura.....	98
23	Constantes de equilíbrio de algumas reações comuns em função da temperatura.....	100
24	Relação da temperatura com o rendimento do processo de síntese de uréia.....	101
25	Reator utilizado na síntese de uréia.....	103
26	Sistema de admissão de amônia anidra e sulfeto de hidrogênio no interior do reator.....	106
27	Sistema de admissão de monóxido de carbono no interior do reator.....	107
28	Sistema de aquecimento e controle de temperatura da reação de síntese de uréia.....	109
29	Esquema de retenção de amônia anidra e sulfeto de hidrogênio que sai do reator ao final do processo.....	110
30	Influência da temperatura na produção de amônia anidra em função do tempo de reação, para uma massa de 51,0g de sulfato de amônio e fluxo de gas de arraste de 180cm ³ N ₂ /min.....	117

FIGURA		Página
31	Produção (g) e Rendimento (%) do processo de síntese de amônia anidra em função do tempo de reação para diferentes fluxos de gás de arraste, e massa de sulfato de amônio de 72,6g.....	120
32	"Perdas" parciais de amônia anidra por arraste, em função do tempo de reação, para diferentes fluxos de gás de arraste, e massa de sulfato de amônio de 72,6g.	122
33	"Perdas" residuais de amônia anidra em função do tempo de reação, para diferentes fluxos de gás de arraste, para massa de sulfato de amônio de 72,6g.....	123
34	Produção (A) e rendimento (B) do processo de síntese de amônia anidra em função da massa de sulfato de amônio, para diferentes tempos de reação, e fluxo de gás de arraste de $180\text{cm}^3 \text{N}_2 / \text{min}$	128
35	"Perdas" parciais de amônia anidra por arraste (g), em função da massa de sulfato de amônio, para diferentes tempos de reação, e fluxo de gás de arraste de $180\text{cm}^3 \text{N}_2 / \text{min}$	129
36	"Perdas" residuais de amônia anidra (g) em função da massa de sulfato de amônio, para diferentes tempos de reação, e fluxo de gás de arraste de $180\text{cm}^3 \text{N}_2 / \text{min}$	129
37	Curva de calibração, para o método de determinação direta de N-uréia.....	141

LISTA DE TABELAS

TABELA		Página
1	Preço internacional de compostos enriquecidos em ^{15}N .	3
2	Efeitos das variáveis no tempo de reação de síntese de ureia.....	7
3	Efeito da pressão de monóxido de carbono no rendimento de 1,3-diisobutiluréia a 70°C	11
4	Comparação de oito processos de síntese de uréia.....	14
5	Custos dos equipamentos e amortizações do sistema de produção de amônia anidra.....	24
6	Custos dos equipamentos e amortizações do sistema de produção de sulfeto de hidrogênio.....	28
7	Custos dos equipamentos e amortizações do sistema de produção de uréia.....	31
8	Custos de mão de obra no funcionamento dos sistemas de produção de amônia anidra, sulfeto de hidrogênio e uréia.....	33
9	Propriedades termodinâmicas da amônia no estado saturado.....	34
10	Constantes de Van der Waals para gases.....	39
11	Pressão de vapor d'água (estado saturado) (mmHg)	49
12	Dados termodinâmicos de alguns elementos e compostos no estado padrão.....	66
13	Capacidades caloríficas molares de sólidos.....	69
14	Capacidades caloríficas de gases inorgânicos no estado de gas ideal.....	70
15	Dados da variação de entalpia, entropia e energia livre de Gibbs, para a reação de síntese (NH_3 -CO-S) de uréia a 1 atm de pressão.....	88
16	Propriedades termodinâmicas da amônia no estado superaquecido.....	91

TABELA		Página
17	Dados da variação de entalpia, entropia e energia livre de Gibbs, para a reação de síntese (NH_3 -CO-S) de uréia a temperatura constante e pressão superior à atmosférica.....	96
18	Valores da constante de equilíbrio e conversão de amônia em uréia no sistema de reação NH_3 - CO - S.....	97
19	Influência da temperatura na produção de amônia anidra em função do tempo de reação, para uma massa de 51,0g de sulfato de amônio e fluxo de gás de arraste de $180 \text{ cm}^3 \text{ N}_2 / \text{min}$	116
20	Dados da produção (g) e rendimento (%) do processo de síntese de amônia anidra, para diferentes fluxos de gás de arraste (140, 180 e $220 \text{ cm}^3 \text{ N}_2 / \text{min}$), em função do tempo de reação e massa de sulfato de amônio de 72,6g.....	118
21	"Perdas" parciais de amônia anidra (em gramas e %), por arraste e residual em função do tempo de reação (min), para fluxos de gás de arraste de 140, 180 e $220 \text{ cm}^3 \text{ N}_2 / \text{min}$	121
22	Dados de produção (g) e rendimento (%) do processo de síntese de amônia anidra, para diferentes tempos de reação (90, 150, 210 e 255 minutos) em função da massa de sulfato de amônio (g) e fluxo de gás de arraste de $180 \text{ cm}^3 \text{ N}_2 / \text{min}$	125
23	"Perdas" parciais de amônia anidra (gramas e %) por arraste e residual em função da massa de sulfato de amônio (g), para tempos de reação de 90, 150, 210 e 255 minutos.....	127
24	Dados de nitrogênio nas amostras de uréia utilizando-se de dois métodos de análise.....	142
25	Impurezas contidas nas amostras de uréia.....	143
26	Custos de produção de 8,1 gramas de uréia à 5 átomos % em 15N.....	145
27	Custos de produção de 15,1 gramas de uréia à 5 átomos % em 15N.....	146

ÍNDICE

RESUMO.....	xi
SUMMARY.....	xiii
1. INTRODUÇÃO.....	01
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	05
3. MATERIAL E MÉTODOS.....	21
3.1. MATERIAL.....	21
3.1.1. Material utilizado na produção de amônia anidra.....	21
3.1.1.1. Equipamentos.....	21
3.1.1.2. Vidrarias.....	23
3.1.1.3. Reagentes.....	23
3.1.1.3.1. Preparo dos reagentes.....	25
3.1.2. Material utilizado na produção de sulfeto de hidrogênio.....	26
3.1.2.1. Equipamentos.....	26
3.1.2.2. Vidrarias.....	26
3.1.2.3. Reagentes.....	27
3.1.3. Material utilizado na síntese e análise da uréia.....	29
3.1.3.1. Equipamentos.....	29
3.1.3.2. Vidrarias.....	30
3.1.3.3. Reagentes.....	30
3.1.4. Mão de obra empregada no funcionamento das linhas de produção (amônia anidra, sulfeto de hidrogênio, uréia)	33
3.2. MÉTODO.....	34
3.2.1. Produção de amônia anidra.....	34
3.2.1.1. Determinação da pressão de vapor de amônia a 25°C.....	34
3.2.1.2. Cálculo da espessura do cilindro de retenção de amônia anidra (R_1).....	39
3.2.1.3. Descrição do sistema de produção de amônia anidra.....	44
3.2.1.4. Testes preliminares de produção de amônia anidra.....	56
3.2.1.4.1. Influência da temperatura na produção de amônia anidra, em função do tempo de reação	57
3.2.1.4.2. Influência do fluxo do gás de arraste na produção de amônia anidra em função do tempo de reação.....	57
3.2.1.4.2. Influência do tempo de reação na produção de amônia anidra em função da massa de sulfato de amônio.....	58
3.2.2. Produção de sulfeto de hidrogênio.....	59

3.2.2.1. Descrição do sistema de produção.....	59
3.2.3. Síntese de Uréia.....	64
3.2.3.1. Aspectos teóricos relacionados ao tratamento termodinâmico.....	64
3.2.3.1.1. Entalpia.....	64
3.2.3.1.2. Entropia.....	67
3.2.3.1.3. Energia livre.....	70
3.2.3.2. Estimativas termodinâmicas do processo de síntese de uréia.....	83
3.2.3.3. Descrição do sistema de síntese de uréia.....	102
3.2.3.4. Influência da quantidade de reagentes.....	111
3.2.3.5. Análise da uréia sintetizada.....	113
3.2.3.6. Síntese de uréia enriquecida em ^{15}N	114
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	115
4.1. Produção de amônia anidra.....	115
4.1.1. Influência da temperatura na produção de amônia anidra em função do tempo de reação.....	115
4.1.2. Influência do fluxo de gás de arraste na produção de amônia anidra, em função do tempo de reação.....	118
4.1.3. Influência do tempo de reação, na produção de amônia anidra em função da massa de sulfato de amônio.....	125
4.2. Produção de sulfeto de hidrogênio.....	131
4.3. Síntese de uréia.....	132
4.3.1. Influência da quantidade de reagentes.....	132
4.3.2. Balanço de massa de enxofre e nitrogênio no processo de síntese de uréia.....	135
4.3.2.1. Enxofre.....	135
4.3.2.2. Nitrogenio.....	138
4.3.3. Análise da uréia sintetizada.....	141
4.3.4. Síntese de uréia enriquecida em ^{15}N	144
5. CONCLUSOES.....	147
5.1. Produção de amônia anidra.....	147
5.2. Produção de sulfeto de hidrogênio.....	148
5.3. Síntese de uréia.....	149
6. BIBLIOGRAFIA.....	151

SÍNTESE DE URÉIA ENRIQUECIDA EM ¹⁵N

Autor: JOSÉ ALBERTINO BENDASSOLLI

Orientador: PROF. DR. REYNALDO L. VICTÓRIA

RESUMO

A reação entre monóxido de carbono, amônia anidra e enxofre em baixas condições de temperatura e pressão foi utilizada no processo de síntese de uréia, sendo empregado sulfeto de hidrogênio como autocatalizador e metanol como meio líquido de reação. Foram desenvolvidas e pré-estabelecidas as linhas de produção de amônia anidra e sulfeto de hidrogênio utilizados na síntese de uréia. No processo de produção de amônia anidra estudou-se a influência da temperatura de reação, fluxo de gás de arraste, tempo de reação e massa de sulfato de amônio. O sistema de produção apresentou um rendimento superior a 80% quando se utilizou temperatura de 70°C, fluxo de gás de arraste de 180cm³N₂/min e tempo de reação de 210 minutos, para toda faixa de massa de sulfato de amônio estudada (40-106g). As perdas verificadas no sistema em questão foram desprezíveis.

Com a linha de sulfeto de hidrogênio produziu-se 0,4g deste gás, sendo posteriormente utilizado como auto-catalizador na síntese de uréia.

No processo de síntese de ureia, foi verificada a influência da quantidade de reagentes (monóxido de carbono, enxofre e amônia anidra) no rendimento final. Para isso duas situações foram estudadas:

a) utilização de quantidades estequiométricas dos reagentes.

b) utilizando-se de monóxido de carbono e enxofre, com excesso de 50%.

Em termos de rendimento, não foi verificada diferença significativa para os dois casos estudados, obtendo-se um valor médio de rendimento em torno de 78%.

A partir de sulfato de amônio enriquecido (5 átomos % exc. em ^{15}N), foi possível, através do processo estudado, sintetizar uréia igualmente enriquecida. O processo de síntese de uréia enriquecida em ^{15}N sofreu ainda uma avaliação dos custos de produção e os resultados mostraram-se competitivos com o preço do produto internacional.

SYNTHESIS OF ¹⁵N ENRICHED UREA

Author: JOSÉ ALBERTINO BENDASSOLLI

Adiviser: PROF. DR. REYNALDO L. VICTÓRIA

SUMMARY

Reaction among Carbon monoxide, anhydrous ammonia and sulphur under low pressure and temperature conditions was used in the synthesis of urea, hydrogen sulphide being used as autocatalyser and methanol as reaction liquid medium. Production lines for the anhydrous ammonia and hydrogen sulphide were developed and pre-established. The influence of the reaction temperature, carrier gas flow, reaction time and mass of ammonium sulphate on the production of anhydrous ammonia was studied. Efficiency of the process was over 80% when 70°C temperature, 180cm³N₂/min carrier gas flow and 210 minutes reaction time were used, for the whole range of the mass of ammonium sulphate studied (40-106g). Losses in the system were negligible.

For the H₂S production line, 0.4g of hydrogen sulphide were produced and afterwards used in the sunthesis of urea as autocatalyser.

The influence on final yield in the synthesis of urea of the quantity of reagents (carbon monoxide, sulphur and anhydrous ammonium) used were also studied under two different situations:

a) utilization of stoichiometric quantities of reagents;

b) using carbon monoxide and sulphur at 50% excess.

As regards to yield, no significant difference was noted in both cases, a mean yield value of 78% being obtained.

From the enriched ammonium sulphate (5% ^{15}N atoms excess) it was possible to synthesize equally enriched urea. Production costs of the enriched urea were evaluated and results showed they are competitive with international prices.

1. INTRODUÇÃO

Os isótopos estáveis (^{14}N , ^{15}N) do Nitrogênio, mais especificamente o ^{15}N , que foi descoberto há 58 anos por Naudé (1930), têm sido utilizados como traçadores nos estudos de diferentes aspectos do ciclo do nitrogênio na biosfera, tanto com variações da razão isotópica $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ natural, quanto no emprego de compostos químicos com concentrações isotópicas diferentes daquelas encontradas naturalmente. Neste caso, a utilização de compostos nitrogenados (uréia, sulfato de amônio, amônia, nitrato de amônio e outros) enriquecidos ou empobrecidos em ^{15}N tem sido marcante. Tal utilização tem se destacado nos últimos anos, principalmente pelo aprimoramento das técnicas de medidas para isótopos estáveis, em especial a espectrometria de massa e também devido ao fato de que o emprego de traçadores radioativos revela-se pouco viável, principalmente em pesquisas biológicas, pois o isótopo de meia vida mais longa é o ^{13}N (10,05 minutos), tempo este muito pequeno, enquanto os demais isótopos radioativos (^{12}N , ^{16}N , ^{17}N , ^{18}N) apresentam meias vidas de frações de segundos.

Embora o ^{15}N venha sendo utilizado como traçador cuja contribuição é ressaltada por HAUCK e BYSTROM

(1970) e HAUCH (1973), o seu uso é limitado pelo alto preço no mercado dos compostos químicos, que se apresentam enriquecidos em ^{15}N , e tais preços são conseqüências dos custos nos processos de separação isotópica, variando ainda com o enriquecimento de ^{15}N e o composto (Tabela 1).

O emprego de fertilizantes, principalmente o nitrogenado, vem aumentando dia a dia. Tornando-se, assim, fundamentalmente importante investigar os fatores, que permitem alcançar a máxima eficiência de utilização do fertilizante nitrogenado pela cultura, com o mínimo de perdas. Visando deste modo um menor consumo de fertilizantes e evitando problemas com poluição na forma nítrica de rios e águas subterrâneas. A utilização de ^{15}N como traçador torna-se importante para que seja conseguida tal maximização. O emprego de ^{15}N e técnicas de enriquecimento isotópico para marcação e purificação de compostos nitrogenados foram desenvolvidos inicialmente por UREY et alii (1937 a, b).

Quanto ao uso dos compostos nitrogenados como fertilizantes, tem-se que destacar a uréia, que tem recentemente aumentado sua utilização, face a uma série de fatores e vantagens sobre os demais fertilizantes sólidos, tais como: a) não apresentar problemas de corrosão nos equipamentos utilizados na sua aplicação; b) apresentar alta concentração de N por unidade de peso do fertilizante (45 a 46% de N), o que diminui os custos com transportes, aplicação e armazenamento; c) apresentar alta solubilidade, sendo assim apropriada tanto para aplicação no solo ou adubação foliar; d) preço competitivo por unidade de nitrogênio empregado no Brasil; e) pode ser misturada com outros fertilizantes, inseticidas e fungicidas (KOLTERMAN e RENNIE, 1960).

Há, entretanto, algumas desvantagens no uso da uréia como fertilizante, que devem ser mencionadas, tais como: a) devido ao biureto, formado durante o processo de industrialização, que pode estar presente em concentração tóxica (acima de 1% pela legislação) para as plantas quando a uréia é aplicada ao solo e, sobretudo, em pulverização foliar; b) dependendo da umidade relativa (local) exige acondicionamento especial para ser armazenada; c) quando aplicada ao solo, pode ocorrer perda por volatilização de NH_3 , diminuindo assim sua eficiência, dependendo para isto das condições do meio ou após reação com urease. Além das perdas por lixiviação da própria uréia, antes e durante a hidrólise.

devido às recentes descobertas de gás natural (fonte de hidrogênio, utilizado na reação de síntese de amônia), a uréia domina a produção de fertilizantes nitrogenados, em torno de 71%. Já em termos globais de produção de fertilizantes nitrogenados, incluindo os fosfatados, a uréia supera 50% da capacidade de produção (FELIPPE Jr. et alii, 1984). Em vista disso, torna-se de grande interesse a síntese de uréia enriquecida em ^{15}N e sua posterior utilização como traçador em diversas áreas agronômicas.

Tabela 1. Preço internacional de compostos enriquecidos em ^{15}N .

SULFATO DE AMÔNIO		UREIA		AMÔNIA (GÁS)	
$(^{15}\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$		$^{15}\text{NH}_2\text{CO}^{15}\text{NH}_2$		$^{15}\text{NH}_3$	
ENRIQUECIMENTO ISOTÓPICO	PREÇO/g	ENRIQUECIMENTO ISOTÓPICO	PREÇO/g	ENRIQUECIMENTO ISOTÓPICO	PREÇO/g
(átomos %)	(US\$/g)	(átomos %)	(US\$/g)	(átomos %)	(US\$/g)
5	1,12 ^a	5	5,40 ^a		
	2,00 ^b		9,00 ^b		
30	17,00 ^a	30	40,00 ^a		
65	45,00 ^b	65	120,00 ^b		
	80,00 ^a		170,00 ^a		
	70,00 ^b	99	190,00 ^b		
99				99	55,00 ^a
					50,00 ^b

Fonte: a. STHOLER ISOTOPE CHEMICAL (1976)

b. ICON SERVICES INC. (1985).

Face ao exposto, o presente trabalho teve por objetivo o desenvolvimento de uma linha de síntese de uréia marcada em ^{15}N , utilizando-se metodologia descrita por FRANZ e APPLGATH (1961), cujo trabalho envolve a síntese de uréia em baixas condições de temperaturas e pressão, em contraste com o método tradicional, onde a pressão de operação e temperatura de reação são altas.

Para tal objetivo, foram implantadas algumas fases metodológicas preliminares, descritas a seguir:

a) Desenvolvimento de uma metodologia com a finalidade de obter amônia anidra a partir de sulfato de amônio. Desse modo, partindo-se de sulfato de amônio previamente enriquecido em ^{15}N , pela técnica de cromatografia de troca catiônica, TRIVELIN *et alii* (1977), produzir amônia anidra enriquecida em ^{15}N .

b) Obtenção de sulfeto de hidrogênio (H_2S), que será utilizado como autocatalizador na reação de síntese de uréia.

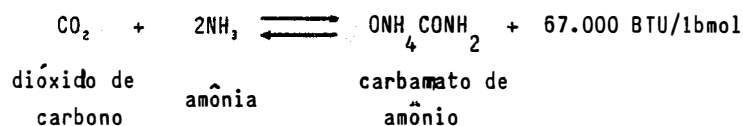
c) Conversão da amônia anidra produzida na etapa (a), para a forma de uréia, através da reação:



2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

SVIRBELY & PETERSON (1943) investigaram a taxa de conversão de cianato de amônio em uréia, utilizando-se de cinco solventes não-aquosos e temperaturas acima de 30°C. Os solventes empregados foram o metanol, etanol, isopropanol, etileno glicol e glicerol. Os autores descrevem os métodos utilizados para purificação dos reagentes e solventes. Foi ainda obtido o valor da constante da velocidade em função da temperatura para os cinco solventes empregados.

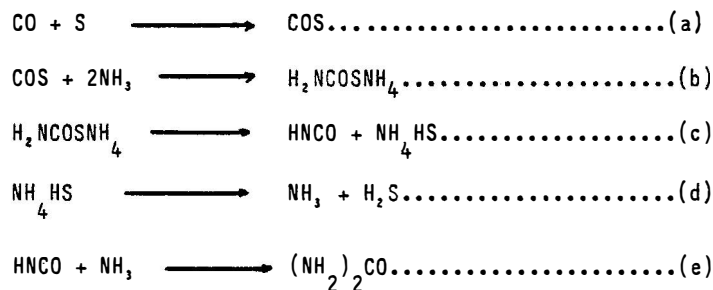
ROOSEBOOM (1951) apresentou considerações teóricas e práticas na produção de uréia, a partir de dióxido de carbono e amônia. Duas reações eram envolvidas no processo:



O autor analisou as variáveis envolvidas nas duas reações, temperatura, pressão e concentrações de vários componentes, descrevendo as condições de operação de um reator de alta pressão, além de uma comparação de economia e rendimento para várias situações, apresentando ainda alguns métodos de purificação dos reagentes e do produto final (uréia).

KOLTERMAN e RENNIE (1960) estudaram as fontes de matéria-prima e purificação dos reagentes utilizados na síntese de uréia. Mostraram também as diferentes condições de operações de vários sistemas, com a indicação das principais características funcionais dos mesmos, bem como a temperatura, pressão e tempo de reação com seus respectivos rendimentos. Os autores apresentam as propriedades físicas e utilização da uréia na agricultura, mostrando suas vantagens e desvantagens.

FRAZ e APPLEGATH (1961) desenvolveram também um trabalho para obtenção de uréia envolvendo a reação entre monóxido de carbono, amônia anidra e enxofre a 100°C, na presença de metanol. O mecanismo de reação não era totalmente conhecido, mas foi apresentado pelos autores como sendo:



Tal processo ocorria em um reator tipo A-4, Spec.94-40376 com volume de 1,8 litros. Foram estudados nesse trabalho a influência da temperatura e a quantidade de reagentes no rendimento do processo. Segundo os autores, um decréscimo na temperatura da reação de 100°C para 70°C causou um aumento muito pequeno no tempo de reação do enxofre (reação a), mas resultou num grande aumento no tempo de produção de uréia (reação e), indicando que a formação do intermediário HNCO foi muito mais dependente da temperatura do que a reação do enxofre para a formação do COS. Na Tabela 2, podem-se observar os efeitos das variáveis do processo no tempo de reação.

TABELA 2(a) - EFEITOS DAS VARIÁVEIS NO TEMPO DA REAÇÃO DE SÍNTESE DE URÉIA.

Condições alteradas	Tempo para 1/2 do enxôfre reagir (minutos)	Tempo para 1/4 do teórico rendimento de uréia (minutos)
Nenhuma	14	19
70°C	21	60
50°C	60	60
1/5 Teórico NH ₃		58
1/5 Teórico S	8	12
1/5 Teórico CO		13
0,8 moles de H ₂ S	18	47
0,8 moles de uréia	14	36

(a) O processo base envolveu a reação num reator de pressão de 2 litros a 100°C com 0,1 moles de H₂S, 300g de metanol e teórico NH₃, CO e S (estequiometria de reação), para produção de 0,6 moles de uréia.

Fonte: FRANZ & APPLGATH (1961)

Utilizando-se de 10,9g de amônia; 9,8g de enxofre; 44,8g de metanol; 0,6g de sulfeto de hidrogênio e 8,7 gramas de monóxido de carbono, os autores chegaram a obter 13,5g de uréia, equivalentes a um rendimento de 73%.

A MONSANTO CHEMICAL COMPANY (1961) apresentou um fluxograma utilizado num processo para sintetizar uréia em condições amenas de temperatura e pressão. Em tal processo ocorria a reação entre gases de amônia, enxofre e monóxido de carbono, empregando como solvente metanol e sulfeto de hidrogênio. O produto obtido foi uma uréia cristalina com 99,6% de pureza e gases de sulfeto de hidrogênio. A reação ocorreu sob uma pressão de 200-300 lbf/in² e temperatura de 100°C, sendo a seguinte a estequiometria da reação:



Tal reação foi conduzida em um reator de aço inoxidável, sendo o processo contínuo, em contra-corrente e com reciclo. A solução alimentadora que apresentou resultados mais satisfatórios foi constituída de 25% de amônia anidra, 4% de sulfeto de hidrogênio, 20% de enxofre e 51% de metanol.

A conversão do enxofre durante a reação foi aproximadamente 100%, no caso da amônia anidra a conversão foi entre 85-95% e o monóxido de carbono foi consumido em torno de 60-75%.

O rendimento do processo baseado em termos de amônia e enxofre foi ao redor de 99% em condições ótimas de operação. O diagrama de fluxos utilizado é observado

na Figura 1.

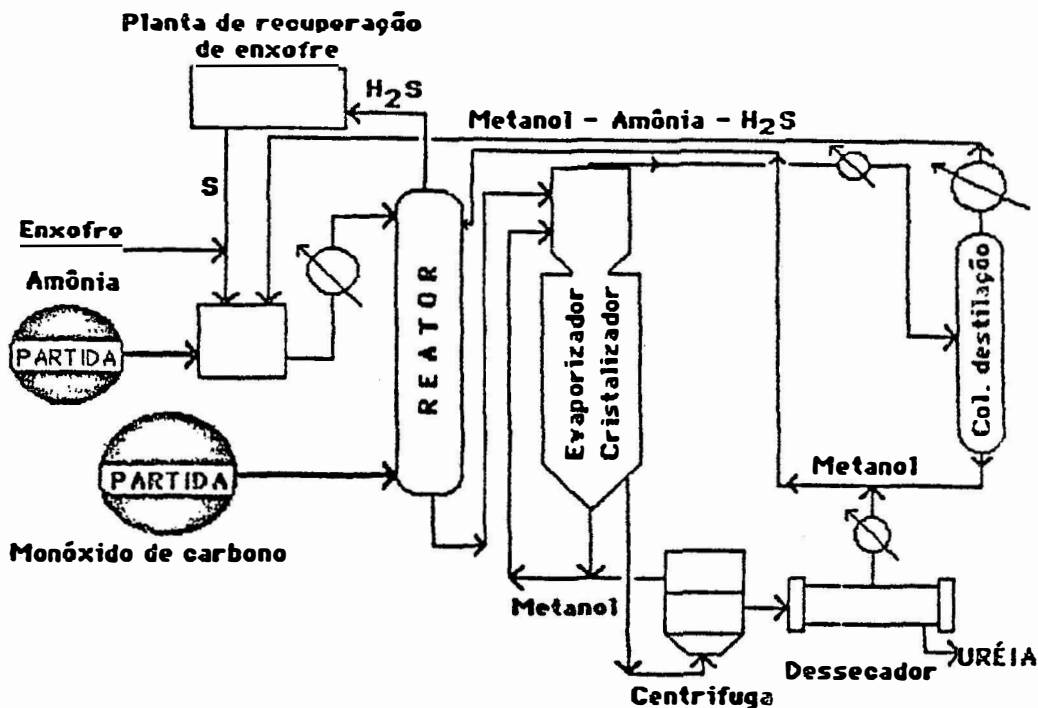


FIGURA 1. Fluxograma de produção de uréia, utilizado pela *Monsanto Chemical Company*.

Fonte: MONSANTO CHEMICAL COMPANY (1961).

FRANZ et alli (1961a) desenvolveram trabalho relacionado com a produção de uréia, utilizando amina alifática primária, monóxido de carbono e enxofre, segundo a reação química:



Estes autores fizeram um estudo relacionado com o efeito da temperatura no rendimento do processo de produção de 1,3-dialquiluréia. Através da Figura 2, pode-se observar a relação entre a temperatura e o rendimento de formação de três produtos finais.

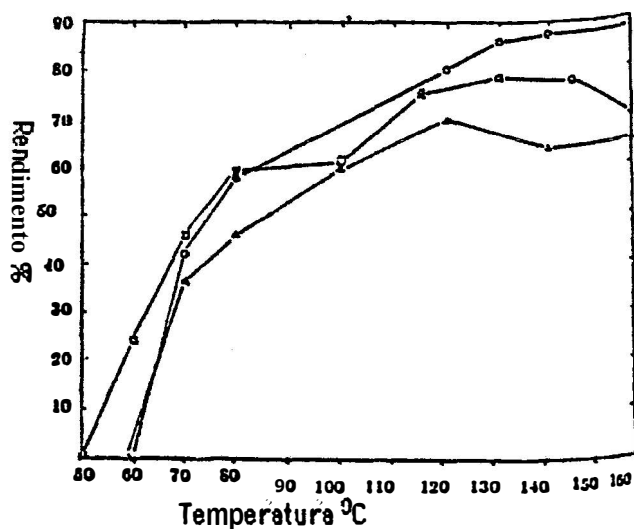


FIGURA 2. Efeito da temperatura no rendimento da 1,3 dialquiluréias; ○ 1,3 diisobutiluréia; ▲ dideciluréia; ◻ 1,3 dietiluréia.

FONTE: FRANZ et alli (1961a).

A reação de síntese ocorreu em um reator de pressão com capacidade de 2 litros, com aquecimento por um período de 2 horas.

Outro ponto importante estudado pelos autores foi o efeito do tempo de reação no rendimento de 1,3-dietiluréia, sendo nesse procedimento adotadas as temperaturas de 70 e 130°C, sendo os resultados observados na Figura 3. Já na Tabela 3, podem ser observados os resultados obtidos

com a pressão de monóxido de carbono no reator e o rendimento na produção de 1,3-diisobutiluréia, sendo a temperatura do processo e tempo de reação de 70°C e 2 horas, respectivamente.

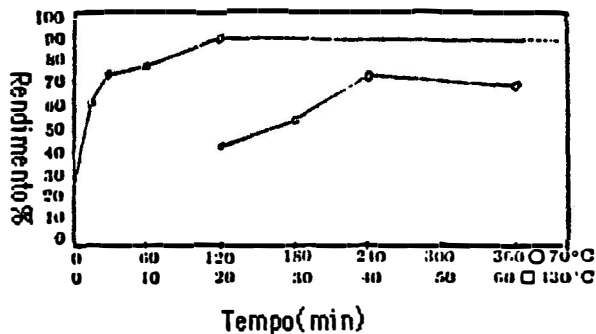


FIGURA 3. O efeito do tempo de reação, no rendimento da 1,3 dietiluréia, para 70°C e 130°C.

FORTE: FRANZ et alli (1961a).

TABELA 3(a) - Efeito da pressão de monóxido de carbono no rendimento da 1,3-di-isobutiluréia a 70°C.

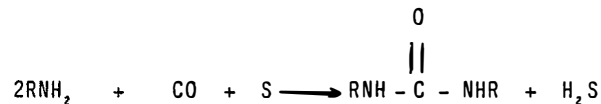
PRESSÃO DE MONOXIDO DE CARBONO (lb/in ²)	RENDIMENTO (%)
17	0
33	5
73	24
266	23

(a) tempo de reação de 2 horas.

FORTE: FRANZ et alli (1961a).

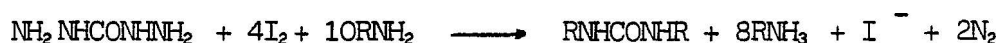
.12.

FRANZ et alii (1961 b) desenvolveram uma metodologia de produção de uréia, utilizando aminas aromáticas, monóxido de carbono e enxofre. A reação desenvolvida foi a seguinte:



Os autores estudaram os efeitos de cinco variáveis envolvidas no processo, com relação ao rendimento da síntese de uréia: temperatura de reação (100°C e 160°C), tempo de reação (1,5 horas e 3,0 horas), pressão de monóxido de carbono (300 lbf/in² e 600 lbf/in²), quantidade de enxofre (1 a 2 vezes o montante estequiométrico) e a taxa de solvente.

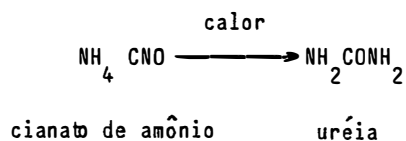
WOLMAN & GALLOP (1962) estudaram o mecanismo de obtenção de uréias simétricas em alguns minutos pela oxidação de um mol de carbazida (NH₂NHCONHNH₂) com quatro moles de iodo na presença de dez moles de amina (ou dois moles de amina e oito moles de trietilamina) usando dimetil acetamida como solvente. A reação foi representada por:



Ao final da reação, pequena quantidade de iodo foi removida com tiosulfato de sódio. Após adição de água, uréia simétrica foi precipitada, após cristalização, 60-85% de rendimento para várias uréias foram obtidas.

CHURCH (1964) menciona que ROVELLE, em 1733, cristalizou uma substância a partir de urina animal que, submetida à fermentação bacteriana, gerava amônia e dióxido de

carbono. O mesmo autor cita que FOURCROY e VAUQUELIN continuavam as investigações desta substância e, em 1882, WOHLER sintetizou-a através do aquecimento do cianato de amônio, produzindo uréia (material orgânico) a partir de um material inorgânico (cianato de amônio), sendo a reação assim representada:



Neste trabalho foram também discutidas as propriedades físicas e químicas da uréia, capacidade de produção, métodos de análises, manufatura utilizando como reagentes o dióxido de carbono e amônia anidra. O autor descreveu vários métodos de tratamento dos gases reagentes (amônia anidra e dióxido de carbono), os quais são representantes da maior diferença entre os vários processos de síntese da uréia. Na Tabela 4, estão relacionados oito processos de síntese de uréia, comparando-os em função de suas operações características, tais como: tipo de operação, condições no reator (temperatura, pressão, linha), taxa e conversão dos reagentes, onde um dos processos mencionados refere-se à síntese de uréia utilizando monóxido de carbono, amônia anidra e enxofre em metanol. O autor ainda apresenta um diagrama simplificado do processo de produção de uréia, com reciclo parcial e absorção de amônia (Figura 4), reciclo parcial com absorção de dióxido de carbono (Figura 5) e sistema com reciclo total (Figura 6). Já na Figura 7 é mostrado um fluxograma do processo de acabamento final da uréia, tan-

to na forma cristalina (Figura 7-a), como na forma perolada (Figura 7-b).

TABELA 4. COMPARAÇÃO DE OITO PROCESSOS DE SÍNTESE DE URÉIA

Operação característica	Chemico	Du Pont	Dutch Stat Mines	Iventa	Lonza	Montecatini	Pechiney	Monsanto (Pilot plant)
Tipo de operação	Absorção de CO ₂	Reciclo de Carbamato em solução NH ₃ - H ₂ O	Reciclo de Carbamato em solução NH ₃ - H ₂ O	Absorção de NH ₃	Reciclo de Carbamato em solução NH ₃ - H ₂ O	Reciclo de Carbamato em solução NH ₃ - H ₂ O	Reciclo de Carbamato em mistura de óleos leves	Reciclo de NH ₃ - H ₂ O em Metanol
Condições do Reator								
Temperatura °C	175 - 185	200 - 210	180 - 185	180 - 200	160 - 220	180	180	100
Pressão, Atm	170	400	200	200	200 - 350	200	200	15 - 20
Linha do reator	Prata	Prata	Aço inox.		Aço inox.	Aço inox.	Chumbo	Aço inox.
Taxa NH ₃ : CO ₂ : H ₂ O	6 : 1 : 0	5 : 1 : 0,73	-	2 : 1 : 0	-	3,4 : 1 : 0,84	2 : 1 : 0	-
Conversão de CO ₂ em auto clave	76%	70%	-	50%	77%	52%	50%	CO conv. 95-99%
Total	76%	70%	98 - 99%	50%	99%	88%	50%	99%
Conversão de NH ₃ em auto clave	25%	24%	-	50%	-	30 - 32%	50%	60 - 65%
Total	73%	24%	99%	50%	99%	72,5%	50%	99%

Fonte: CHURCH (1964)

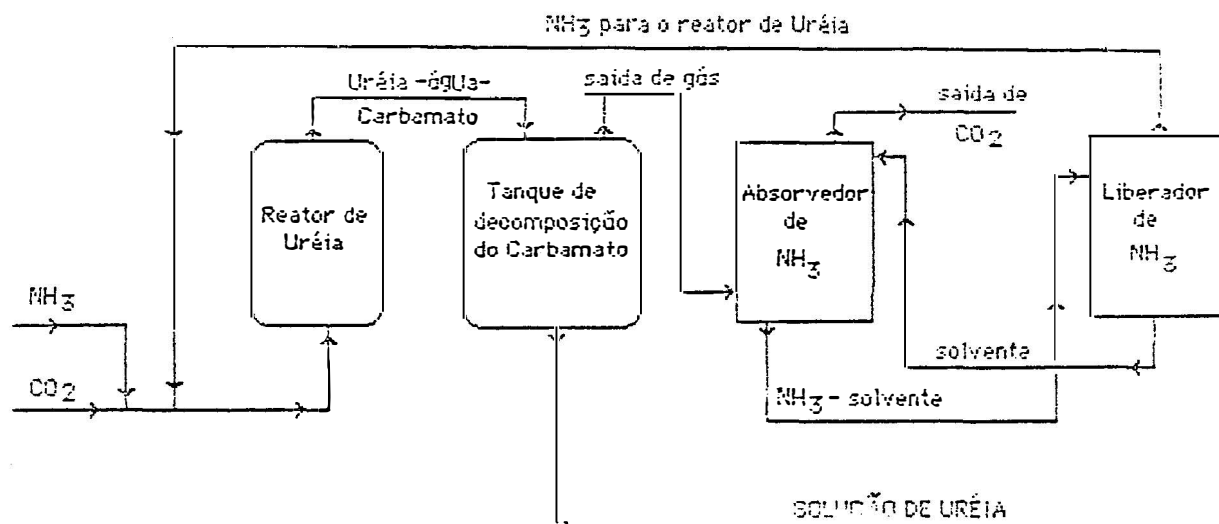


FIGURA 4. Processo de produção de ureia em reciclo parcial com absorção de amônia.

FONTE: CHURCH (1964).

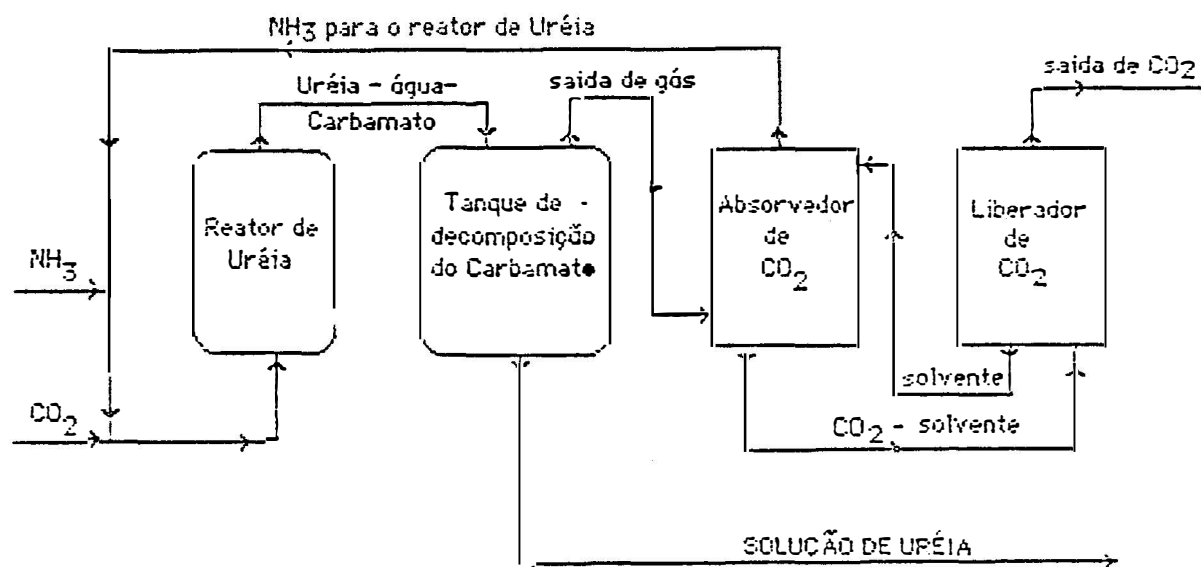


FIGURA 5. Processo de produção de uréia em reciclo parcial com absorção de dióxido de carbono.

FONTE: CHURCH (1964).

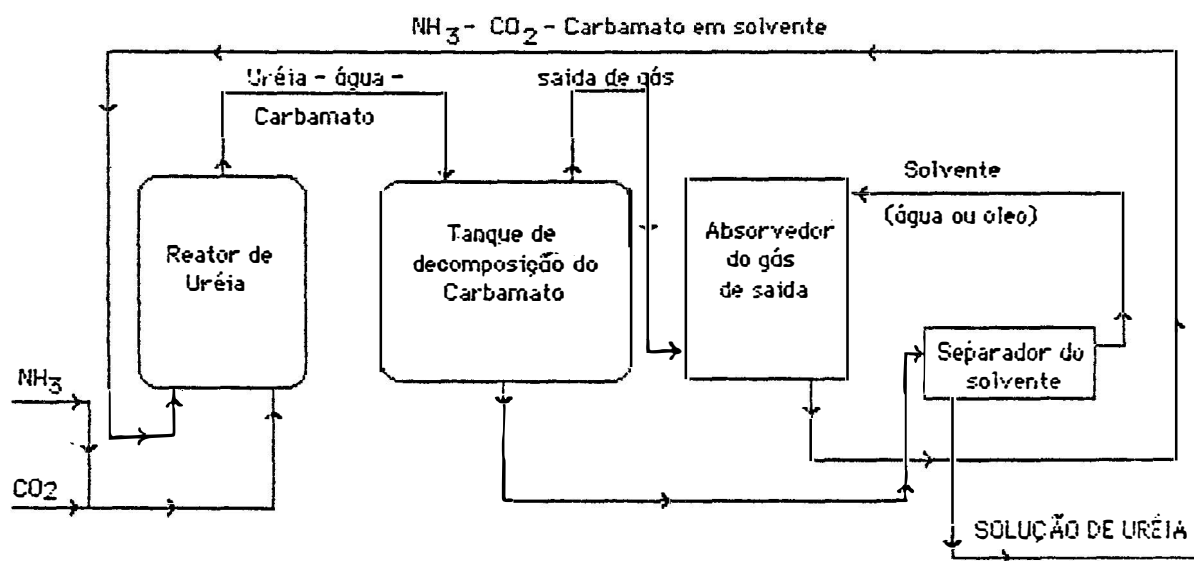


FIGURA 6. Processo de produção de uréia com reciclo total.

FONTE: CHURCH (1964).

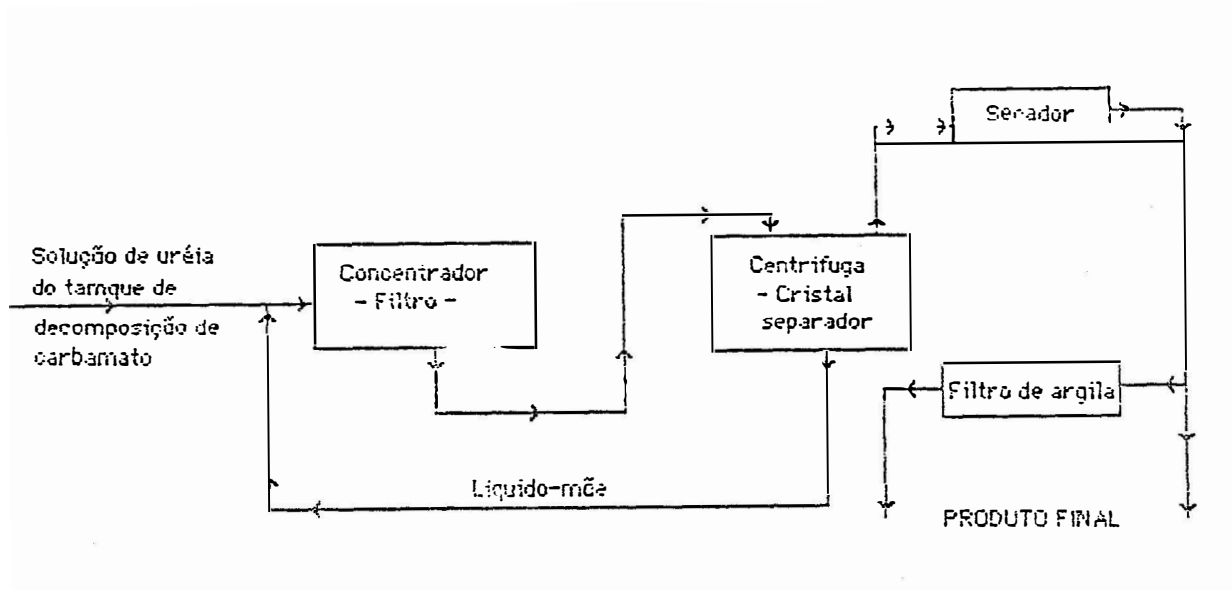


FIGURA 7-a

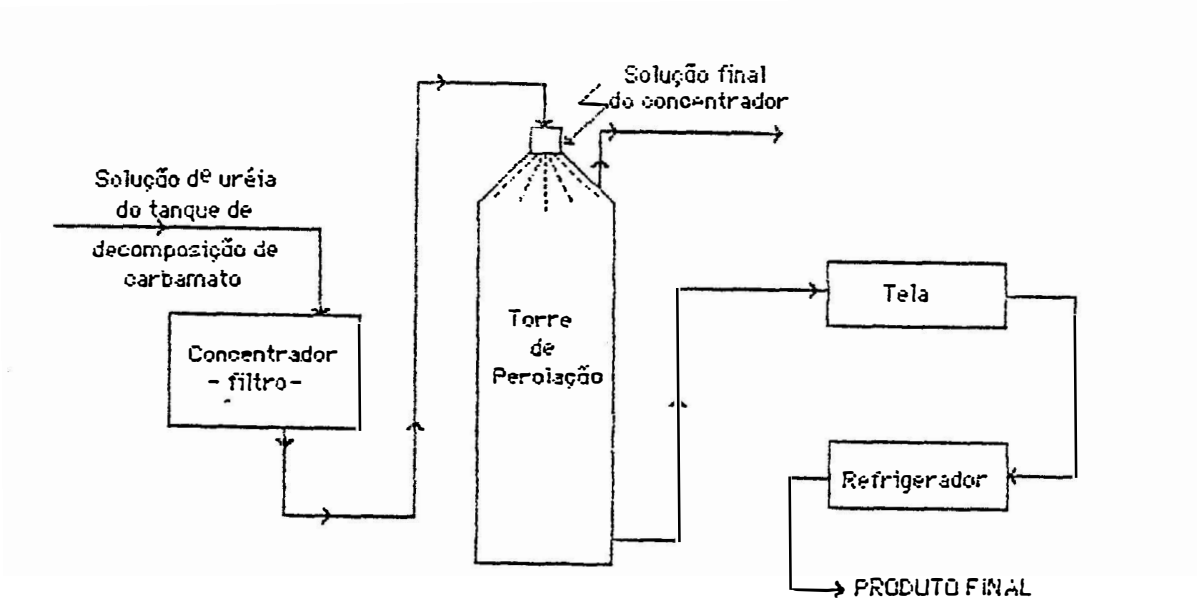
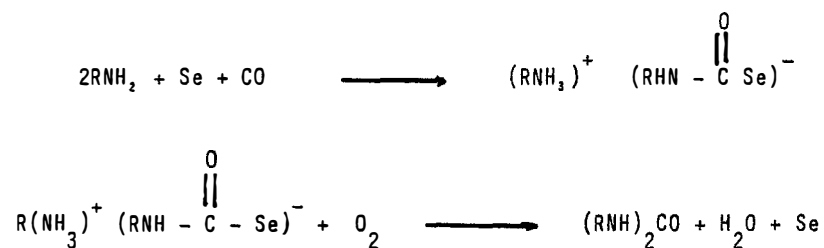


FIGURA 7-b

FIGURA 7. Processos para acabamento final da uréia.

FONTE: CHURCH (1964).

SONADA et alli (1971) investiagaram a síntese de uréia utilizando aminas alifáticas, monóxido de carbono e oxigênio, além de selênio como catalisador. Foi descrito o procedimento experimental na preparação de 1-3-di-n-butiluréia. A 20°C e pressão de monóxido de carbono de 1 atm. Foram preparadas uréias, a partir de n-butilamina, n-hexilamina, n-octilamina e ciclo hexilamina, com rendimento na faixa de 95 a 99%. Com a utilização de etilenodiamina, benzilamina e piperidina, os autores obtiverem nas condições acima (20°C e Pco = 1 atm) rendimentos de 14, 74 e 26% respectivamente. A presença do sal de seleniocarbamato como intermediário, mostra uma forte evidência que o processo ocorre em pelo menos duas etapas, que, segundo os autores, podem ser representados pelas equações:



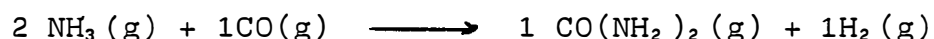
MCDOWELL (1974) fornece dados de corrosão de vários materiais metálicos e não metálicos no serviço de síntese de uréia. Os dados foram obtidos através dos experimentos em laboratório e com a utilização de planta piloto, sendo comparados com os existentes na literatura. Os testes de laboratório indicaram a necessidade de uma passivação com oxigênio quando foi utilizado aço inoxidável austenítico padrão. O titânio comportou-se bem em condições de

redução e passivação com O_2 . Bons resultados foram obtidos com o uso de um revestimento de alumínio em baixas condições de redução, onde nenhuma corrosão substancial foi verificada em testes de operação rotineira. Os melhores resultados de resistência à corrosão foram obtidos quando da utilização de zircônio como material metálico.

STINSON (1975) desenvolveu um trabalho no sentido de obter uréia enriquecida em ^{15}N , a partir de uma metodologia que diferenciava do processo convencional de síntese de uréia (reação entre CO_2 e NH_3 a altas pressões e temperatura), estudando a reação de síntese de uréia a partir de amônia anidra, monóxido de carbono e enxofre, a baixa pressão e temperatura. O processo foi desenvolvido em um reator de pressão (Bomba Parr), de aço inoxidável (volume de 2 litros), equipado com uma jaqueta aquecedora, termômetro e um recipiente de vidro usado como vaso de reação. Para que fossem evitadas as perdas de gases reagentes (NH_3 e CO), o autor utilizou um sistema de agitação magnética. A temperatura de reação foi da ordem de $220^\circ F$ e uma pressão em torno de $180 - 280 \text{ lbf/in}^2$ com tempo de reação de 3 horas. Podem ser estudados, assim, os efeitos no rendimento devido ao aumento do tempo de reação e também com adição de água. O rendimento do processo-base (1 mol de NH_3 , 1 mol CO e 0,75 moles de S , temperatura de $212^\circ F$ e tempo de reação de 3 horas) foi da ordem de 83%, o produto final apresentou 0,1% de biureto e 0,45-0,50% de enxofre, o que, segundo o autor, provavelmente não apresentaria qualquer problema na sua utilização.

KUCHERGAVYI et alii (1976) investigaram o

equilíbrio da reação de síntese de uréia e hidrogênio, através da reação entre monóxido de carbono e amônia, a fim de investigar a síntese de uréia em baixas condições de pressão dos reagentes (CO e NH₃), com simultânea produção de H₂. A reação de síntese foi representada por:



O efeito de temperatura para 25 - 400°C e pressão de 1 - 15Kgf/cm² na conversão de CO a uréia foi estudado pelos autores, onde determinaram que a conversão cai abruptamente com o incremento da temperatura. Com pressão de 1 atm e temperatura de 200°C a conversão ficou em torno de 30%. Um incremento na pressão de reação, aumentou a conversão. Um excesso de monóxido de carbono e amônia acima do montante estequiométrico mudou o equilíbrio com relação à formação da uréia, sendo que o excesso de amônia causou um efeito maior que o excesso de monóxido de carbono. Os autores verificaram ainda que a presença de H₂ ou outros gases inertes diminuíram o rendimento da síntese de uréia.

3. MATERIAL E MÉTODOS.

3.1. MATERIAL.

3.1.1. Material utilizado na produção de amônia anidra.

3.1.1.1. Equipamentos.

Medidor de pH (PHM 63 digital pH meter) - foi utilizado no sistema de produção de amônia anidra, com a finalidade de monitorar as "perdas" de amônia ocorridas por arraste.

Cilindro de expansão com nitrogênio pré-purificado - utilizou-se do nitrogênio pré-purificado (pureza de aproximadamente 99,9%), contido em cilindro padrão, com a função de gás de arraste.

Válvulas miniaturas de aço inoxidável, tipo esfera e de ação rápida - com a função de regular o fluxo gasoso e interligar os equipamentos do sistema.

Bomba peristáltica - Empregada no processo com a finalidade de circular água de refrigeração (aproximadamente 1°C).

Medidor de fluxo - instalado no sistema de produção de amônia anidra, com a função de determinar o flu-

xo de nitrogênio pré-purificado (gás de arraste).

Balança analítica - foi utilizada para a pesagem da amônia anidra produzida em cada teste.

Aquecedor e agitador magnético (Fanem, modelo 258) - Aquecer a solução de sulfato de amônio e hidróxido de sódio contida no vaso de reação e, também, para manter a homogeneidade da solução.

Termômetro digital - com a finalidade de indicar a temperatura do banho de gelo seco, que deve ser mantida constante.

Cilindro de retenção R1 - construído de aço inoxidável 316, com volume de 200cm³ para armazenamento de amônia anidra na forma líquida (líquido saturado).

Recipiente de isopor - foi utilizado com a finalidade de armazenar água a uma temperatura de aproximadamente 1°C e que é utilizada como líquido de refrigeração.

Recipiente de aço inoxidável - revestido com placas de isopor e com a função de conter o banho de gelo seco (CO₂(s) + etanol + acetona), utilizado na refrigeração da serpentina (trocador de calor) e do cilindro de retenção R1.

Vaso de reação - balão volumétrico adaptado (com duas entradas adicionais), onde se processa a reação entre o sulfato de amônio e o hidróxido de sódio.

Coluna dessecante - construída de vidro e com um suporte metálico (tela) em sua extremidade inferior, tendo a função de conter uma coluna de hidróxido de sódio

.23.

em pastilhas, com o objetivo de reter o vapor d'água.

Trocador de calor (condensador Allinh, driptip 24/60) - refrigerado com água (1°C) com a finalidade principal de reter vapor d'água liberado da solução contida no vaso de reação. Uma serpentina refrigerada com um banho de gelo seco + etanol + acetona, com a finalidade de passar a amônia ao estado saturado, a fim de facilitar sua retenção na forma líquida no cilindro R1.

3.1.1.2. VIDRARIAS

Balões volumétricos
Buretas
Provetas
Pipetas volumétricas
Beckeres
Frascos

Na Tabela 5, são dados os supostos custos dos equipamentos e vidrarias do sistema de produção de amônia anidra e as amortizações por ano (300 dias) e por dia, que serão posteriormente utilizadas nas estimativas para os custos de produção de uréia enriquecida em ^{15}N .

3.1.1.3. REAGENTES

Todos os reagentes utilizados no processo foram da qualidade p.a., marca Merck, Bacher ou Carlo Erba, sendo:

Hidróxido de sódio
Sulfato de amônio
Ácido sulfúrico

TABELA 5 - Custos dos equipamentos e amortizações do sistema de produção de amônia anidra.

ESPECIE	CUSTO UNITARIO (US\$)	UNIDADES	TOTAL	VIDA UTIL (ANOS)	AMORTIZAÇÃO(US\$)	
					(ANO 300 DIAS)	DIA
Bomba Peristáltica.	109,89	1	109,89	10	10,99	0,037
Caixa de isopor.	8,79	1	8,79	5	1,76	0,006
Cano de Latex (artigo 202).	1,25	3 mts	3,75	0,25	15,00	0,050
Placas de isopor (0,5x2x0,04).	3,69	2	7,38		7,38	0,025
Condensador Allinh com juntas 24/40.	73,50	1	73,50	5	14,70	0,049
Termometro digital.	32,80	1	32,80	10	3,28	0,011
Tubo de vidro com junta e torneira Kont.	131,90	1	131,90	5	26,37	0,088
Medidor de Fluxo.	54,70	1	54,70	10	5,47	0,018
Caixas de Aço inox.	32,90	2	65,80	10	6,58	0,022
Serpentina de vidro.	10,95	1	10,95	5	2,19	0,007
Reopiente de retenção de NH3 (Aço inoxidável 200 ml)	10,98	1	10,98	5	2,20	0,007
Agitador magnético tipo FANEM modelo 258, com aquecimento.	434,95	1	434,95	10	43,50	0,145
Medidor de PH, digital marca Digimed modelo DM PH-2.	1203,4	1	1203,4	10	120,3	0,401
Regulador de pressão TS-W.	487,19	1	487,19	10	48,72	0,162
Becker de 1000 ml.	5,23	3	15,69	5	3,14	0,010
Pipeta graduada 5 ml.	1,10	3	3,30	5	0,66	0,002
Proveta 100 ml.	3,85	2	7,70	5	1,54	0,005
Balão Volumétrico 1000 ml.	13,52	1	13,52	5	2,70	0,009
Barra magnética (11x37).	15,47	2	30,94	10	3,10	0,010
Válvulas miniaturas de ação rápida (aço inoxidável).	47,38	2	94,76	10	9,48	0,031
AMORTIZAÇÃO TOTAL DOS EQUIPAMENTOS E VIDRARIAS					329,10	1,097

3.1.1.3.1. PREPARO DOS REAGENTES

Preparo de solução de hidróxido de sódio 20N:

Dissolveu-se 800 gramas de NaOH em um becker contendo aproximadamente 600ml de água destilada, sendo o volume completado a 1 litro.

Preparo de solução de sulfato de amônio 4 M:

Dissolveu-se 528,6 gramas de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ em aproximadamente 750 ml de água destilada, sendo completado em seguida o volume de 1 litro.

Preparo de solução de ácido sulfúrico 5N:

Adicionou-se aproximadamente 138ml de H_2SO_4 concentrado em um becker contendo cerca de 600ml de água destilada, após transferência para um balão volumétrico de 1 litro; o volume foi completado.

3.1.2. Material utilizado na produção de sulfeto de hidrogênio.

3.1.2.1. Equipamentos.

Bombas mecânica de vácuo (modelo Speedivac Ed 35 Edwards Hochvakuuh GMBM Frankfurt) - utilizada com a finalidade de realizar vácuo na linha de produção de sulfeto de hidrogênio (aproximadamente 0,1 mmHg).

Medidor de vácuo (Hastings vacuum gauge, modelo LV-1, série 1331) - com a finalidade de indicar o vácuo no interior da linha de síntese e, também, possíveis vazamentos.

Válvula (Kontes Hivacum valves, Kelf Sz 4) - utilizadas na linha de produção de sulfeto de hidrogênio (8 unidades).

Válvulas Pyrex - utilizadas para comunicar o sistema de vidro com a bomba mecânica de vácuo e também para isolar o sistema de reação.

"Trap" (modelo 7728 trap vacuum, separable) - utilizado na linha de vácuo, com a finalidade de proteger a bomba mecânica, estando mergulhado em nitrogênio líquido, retendo principalmente vapor d'água.

3.1.2.2. Vidrarias.

Linha de síntese - construída de vidro pyrex, e com a finalidade de acoplar todos os aparatos de produção de sulfeto de hidrogênio, e também por onde é realizado vácuo no sistema de produção.

Recipiente de H_2S - tubo de pyrex, com um volume interno de aproximadamente $170cm^3$ para armazenamento de sulfeto de hidrogênio, proveniente da reação entre sulfeto de ferro e ácido sulfúrico.

Sistema dessecante - tubo de vidro pyrex, em forma de U, tendo uma tubulação com diâmetro interno de 10mm, contendo em seu interior aproximadamente 6 gramas de pentóxido de fósforo, utilizado como agente dessecante.

Sistema de reação - tubo de Rittenberg adaptado, contendo em cada extremidade inferior uma circunferência de volume aproximado de $40cm^3$, onde são adicionados os reagentes (FeS e H_2SO_4).

Na Tabela 6 estão relacionados os custos dos equipamentos e vidrarias do sistema de sulfeto de hidrogênio e as respectivas amortizações por ano (300 dias) e por dia, que serão posteriormente utilizadas na estimativa dos custos de produção de uréia enriquecida em $15N$.

3.1.2.3. Reagentes

Os reagentes utilizados na linha de síntese de sulfeto de hidrogênio foram da marca Mallinckrodt, sendo:

Ácido sulfúrico

Sulfeto de ferro.

TABELA 6 - Custos dos equipamentos e amortizações do sistema de produção de sulfeto de hidrogênio.

ESPECIE	CUSTO UNITARIO (US\$)	UNIDADES	TOTAL	VIDA UTIL (ANOS)	AMORTIZAÇÃO(US\$)	
					(ANO 300 DIAS)	DIA
Medidor de alto vácuo Pirani, modelo 502.	1625,87	1	1625,87	10	162,59	0,542
Sensor do medidor pirani.	601,54	1	601,54	10	60,15	0,200
Bomba mecânica de vácuo Edwards modelo EZM8.	437,83	1	437,83	10	43,78	0,146
Recipiente de retenção de sulfeto de hidrogenio.	7,00	1	7,00	5	1,40	0,005
Válvula miniatura de aço (aço inoxidável).	47,38	1	47,38	10	4,74	0,016
Linha de vidro do sistema de produção de H ₂ S.	400,00	1	400,00	10	40,00	0,133
AMORTIZAÇÃO TOTAL DOS EQUIPAMENTOS E VIDRARIAS					312,66	1,042

3.1.3. Material utilizado na síntese e análise de uréia.

3.1.3.1. Equipamentos.

Reator de pressão - utilizado como vaso de reação entre amônia anidra, monóxido de carbono e enxofre na síntese de uréia. Constituído de aço inoxidável, tendo um volume de dois litros e equipado com válvulas miniaturas tipo esfera, manômetro (0 - 1000 psig) e tubulações de 1/4", todos de aço inoxidável.

Controlador de temperatura (modelo 40 - 25C, Tecnal) - instrumento utilizado com a finalidade de manter a temperatura do processo constante (reação isotérmica), sendo o sensor de temperatura instalado na parede do reator.

Jaqueta aquecedora (1500W - 220V) - acoplada ao reator para aquecimento do mesmo, fazendo assim parte do sistema de aquecimento e controle de temperatura juntamente com um dimer (potenciômetro 0 - 1500 W) e o controlador de temperatura.

Chapa aquecedora (Quimis - modelo 313 - 21) - utilizada na cristalização final da uréia.

Linha de vácuo - com a finalidade de evacuar o reator e toda a linha (tubulações) por onde os reagentes foram introduzidos, fazendo com que todos os reagentes a serem utilizados no processo, permaneçam com alto teor de pureza.

Sendo tal linha de vácuo constituída de vidro pirex.

Espectrofotômetro (Perkin Elmer - Coleman 295) - utilizado na medida da absorbância do método direto de determinação de N-uréia.

Banho térmico - com a finalidade de manter a temperatura constante ($\sim 85^{\circ}\text{C}$), na etapa de formação de cor para determinação direta de N-uréia.

3.1.3.2. Vidrarias.

Balões volumétricos
Beckeres
Pipetas volumétricas
Frascos

Na Tabela 7 são encontrados os dados de custos dos equipamentos e respectivas amortizações por ano (300 dias) e por dia desta unidade, que serão posteriormente utilizados na estimativa para custos de produção de uréia enriquecida em ^{15}N .

3.1.3.3. Reagentes.

Monóxido de carbono - em cilindro padrão da Oxigênio do Brasil S.A., na forma de gás sob alta pressão, com uma pureza mínima de 98%.

Enxofre elementar - produto p.a., marca Merck, Carlo Erba ou Becker, no estado sublimado.

Diacetilmonoxina, Tiosecarbazida, Ácido fosfórico e Ácido sulfúrico - reagentes p.a. utilizados na determinação direta de uréia.

TABELA 7 - Custos dos equipamentos e amortizações do sistema de produção de uréia.

ESPECIE	CUSTO UNITARIO (US\$)	UNIDADES	TOTAL	VIDA UTIL (ANOS)	AMORTIZAÇÃO(US\$)	
					(ANO 300 DIAS)	DIA
Chapa aquecedora.	429,45	1	429,45	10	42,95	0,143
Barra magnética (11 x 37).	15,47	1	15,47	10	1,55	0,005
Reator de aço inoxidável (2 litros).	87,56	1	87,56	5	17,51	0,058
Válvulas miniaturas de ação rápida (aço inoxidável).	47,38	4	189,52	10	18,95	0,063
Parafusos de aço inoxidável (Ø = 3 mm).	0,44	6	2,64	0,2	13,20	0,044
Regulador de pressão modelo TS-W / monóxido de carbono.	487,19	1	487,19	10	48,72	0,162
Manômetro de aço inoxidável (0 - 1000 psig).	837,50	1	837,50	10	83,75	0,279
Sistema de filtragem à vácuo com copo imantado.	120,00	1	120,00	10	12,00	0,040
Controlador de temperatura (0 - 400 °C).	787,03	1	787,03	10	78,70	0,262
Recipiente de aço inoxidável (20 x 20 x 12).	32,00	1	32,00	10	3,22	0,010
Jaqueta aquecedora 1500W - 20 V.	219,78	1	219,78	10	21,98	0,073
Agitador magnético Marconi modelo TE 089.	322,20	1	322,20	10	32,22	0,107
Bureta de 50 ml, com torneira de vidro graduada.	13,85	1	13,85	5	2,77	0,009
Anel oring's N 3000-7B (Parker).	0,55	1	0,55	0,1	5,50	0,018
AMORTIZAÇÃO TOTAL DOS EQUIPAMENTOS E VIDRARIAS					383,02	1,277

Amônia anidra - obtida através do sistema descrito no ítem 3.2.1.3., estando contida em um recipiente na forma de gás liquefeito, com uma pressão de vapor em torno de 8,01 Kgf/cm² (manométrica).

Solução de retenção de gases - preparou-se uma solução de ácido sulfúrico 3N, com a finalidade de reter a amônia anidra não consumida na reação de síntese. Uma solução contendo 1,5 gramas de acetato de zinco, 1,5 gramas de acetato de cádmio e 30ml de ácido acético glacial, completando em seguida o volume até 300ml com água deionizada. A solução teve por objetivo reter o sulfeto de hidrogênio produzido na reação de síntese.

Foi utilizado ainda metanol, como solvente da reação e pequena quantidade de gás sulfídrico (autocatalizador).

3.1.4. Mão de Obra empregada no funcionamento das linhas de produção (amônia anidra, sulfeto de hidrogênio, uréia).

O sistema global de produção, que tem como objetivo final a produção de uréia, necessita preliminarmente da obtenção de amônia anidra (reagente) e sulfeto de hidrogênio (autocatalizador); o funcionamento simultâneo dos dois sistemas (unidades) requereu 50% do tempo útil de um técnico de laboratório, de salário bruto anual mais encargos sociais, de US\$ 3.890,56. A última unidade, ou síntese de uréia, tomou mais 50% do tempo útil deste mesmo técnico. As atribuições de tempo de serviço pela mão de obra, por unidade de produção e seus respectivos custos, são dados na Tabela 8.

Deste modo, os custos diários de mão de obra para as três unidades de produção serão computados na estimativa de custos de síntese de uréia enriquecida em 15N.

TABELA 8 -- Custos de mão-de-obra no funcionamento dos sistemas de produção de amônia anidra, sulfeto de hidrogênio e uréia.

	UNIDADES		
	AMÔNIA ANIDRA	SULFETO DE HIDROGÊNIO	URÉIA
Distribuição do tempo de serviço	25%	25%	50%
Custo de mão de obra anual (300 dias) (US\$)	972,64	972,64	1945,28
Custo de mão de obra por dia (US\$)	3,24	3,24	6,48

3.2. MÉTODO.3.2.1. Produção de amônia anidra.3.2.1.1. Determinação da pressão de vapor de amônia a 25°C.

A Tabela 9 mostra dados do volume específico do líquido saturado (v_l), do acréscimo no volume específico quando a amônia passa de líquido saturado para vapor saturado (v_{lv}), e o volume específico do vapor saturado (v_v), sendo que a relação entre eles é dada pela equação:

$$v_l + v_{lv} = v_v \dots\dots\dots(3.1)$$

TABELA 9 - PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS DA AMÔNIA NO ESTADO SATURADO

TEMPERATURA (°C)	PRESSÃO ABSOLUTA (lbf/in ²)	Volume específico (ft ³ /lbm)		
		Líquido Sat. (v_l)	Evaporado (v_{lv})	Vapor (v_v)
-51,1	5,55	0,0228	44,7070	44,7300
-45,6	7,67	0,0230	33,0570	33,0800
-40,0	10,41	0,0232	24,8370	24,8600
-34,4	13,90	0,0235	18,9470	18,9700
-28,9	18,30	0,0237	14,6560	14,6800
-23,3	23,74	0,0239	11,4760	11,5000
-17,8	30,42	0,0242	9,0920	9,1160
-12,2	38,51	0,0245	7,2795	7,3040
-6,7	48,21	0,0247	5,8853	5,9100
-1,1	59,74	0,0250	4,8000	4,8250
+4,4	73,32	0,0253	3,9457	3,9710
+10,0	89,19	0,0256	3,2684	3,2940
+15,6	107,60	0,0260	2,7250	2,7510
+21,1	128,80	0,0263	2,2857	2,3120
+26,7	153,00	0,0267	1,9283	1,9550
+32,2	180,60	0,0271	1,6339	1,6610

FONTE: WYLEN & SONTAG (1973).

e ainda, que o volume específico (v) é dado pela soma do volume do líquido e vapor:

$$v = v_1 + v_v \dots\dots\dots(3.2)$$

e tendo que o volume do líquido é (1 - x)v₁ e do vapor xv_v, onde x é a fração de vapor no equilíbrio líquido-vapor, a equação (3.2) pode ser escrita na forma:

$$v = (1 - x)v_1 + xv_v \dots\dots\dots(3.3)$$

e substituindo a equação (3.1) na equação (3.3), resulta:

$$v = (1 - x)v_1 + x(v_1 + v_{1v})$$

$$v = v_1 - xv_1 + xv_1 + xv_{1v}$$

$$v = v_1 + xv_{1v} \dots\dots\dots(3.4)$$

como:

$$v = V/M$$

onde V é o volume do cilindro R1 e M é a massa de amônia no mesmo da equação (3.4) tem-se:

$$V/M = v_1 + xv_{1v} \dots\dots\dots(3.5)$$

como a temperatura a que ficou exposto o cilindro ao final do processo de produção de amônia anidra foi no máximo de 25°C, obtém-se, através da Tabela 9,

$$v_1 = 0,02657 \text{ ft}^3/\text{lbm} \text{ (1,6589 cm}^3/\text{g)}$$

$$v_{1v} = 2,0304 \text{ ft}^3/\text{lbm} \text{ (126,7516 cm}^3/\text{g)}$$

e sabendo que o volume do cilindro R1 é de 0,007 ft³ (200cm³)

e a produção de amônia anidra de 0,64 moles (base de cálculo), ou 0,024 lbm, por batelada, da equação (3.5) obtém-se:

$$x = 0,1306 \text{ (fração de vapor)}$$

Como a massa de vapor (M_v) de amônia é dada por

$$M_v = x.M \dots\dots\dots(3.6)$$

tem-se:

$$M_v = (0,1306.10,9) \text{ gramas}$$

$$M_v = 1,4235 \text{ gramas}$$

Através da Tabela 9, tem-se que o volume específico do vapor a 25°C é igual a 2,057 ft³/lbm ou 128,58 cm³/g, obtendo-se, deste modo, a densidade deste vapor (ρ_v):

$$\rho_v = 1/v = 1g/128,58cm^3$$

Logo,

$$\rho_v = 7,77 \cdot 10^{-3} \text{ g/cm}^3$$

e sabendo ainda que

$$\rho_v = M_v/V_v$$

Onde V_v é o volume ocupado pelo vapor,

$$V_v = M_v/\rho_v, \text{ onde}$$

$$V_v = 1,4235 \text{ g.cm}^3 / 7,77 \cdot 10^{-3} \text{ g,}$$

$$V_v = 183,2cm^3.$$

Desta maneira, com os dados de V_V e M_V calculados, foram aplicados em uma equação de estado, a fim de determinar a pressão do vapor da amônia a 25°C.

Uma equação de estado exata, que é uma representação analítica do comportamento P - V - T, é muitas vezes desejável sob o ponto de vista de computação.

A mais conhecida das equações de estado generalizada é também a mais antiga, ou seja, a equação de Van Der Waals, onde foi apresentada em 1873 como uma melhoria semi-teórica da equação de gases perfeitos, sendo tal equação:

$$P = (RT/v-b) - a/v^2 \dots\dots\dots(3.7)$$

multiplicando e dividindo o primeiro termo da direita por n (nº de moles) e o segundo por n^2 , obtém-se:

$$P = (nRT/nv - nb) - an^2/v^2 n^2,$$

onde nv é o volume ocupado pelo gás, que é igual a V, ou seja:

$$P = (nRT/V - nb) - an^2/V^2 \dots\dots\dots(3.8)$$

o objetivo da constante b é corrigir o volume ocupado pelas moléculas, e o termo a/V^2 é uma correção que leva em conta as forças intermoleculares de atração. Assim, da equação (3.8), se as constantes forem desprezadas, obtém-se a equação dos gases ideais:

$$PV = nRT \dots\dots\dots(\text{gás ideal})$$

$$P = (nRT/V - nb) - an^2/V^2 \dots\dots\dots(\text{gás real})$$

onde:

P = pressão em atm.

n = número de moles

R = constantes universal dos gases
(0,082 atm.ℓ/mol.K)

V = volume ocupado pelo gás (V_V), em litros

a e b = constantes específicas de cada gás

Na Tabela 10, pode-se observar os valores das constantes a e b para alguns gases.

No caso específico da amônia, tem-se, através da Tabela 10, que:

$$a = 4,17 \text{ ℓ}^2 \text{ atm/mol}^2$$

$$b = 0,03707 \text{ ℓ/mol}$$

Como a massa obtida é de 1,4235 gramas de amônia na forma de vapor, dentro do cilindro a 25°C e, sabendo que o mol de amônia equivale a 17,03 gramas, tem-se:

$$n = Mv/\text{mol NH}_3$$

$$n = 1,4235/17,03 = 0,0836 \text{ mol}$$

$$R = 0,082 \text{ atm. ℓ/mol. K}$$

$$V = 183,2\text{cm}^3 = 0,1832 \text{ litros}$$

Com estes dados na equação (3.8), tem-se:

$$P = 10,32 \text{ atm, ou}$$

$$P = 10,67 \text{ Kgf/cm}^2$$

Através da Figura 8, pode-se verificar a relação pressão-entalpia para a amônia.

TABELA 10 - Constante de VAN DER WAALS para gases.

NOME	FORMULA	a (l) ² .atm/(mol) ²	b l/mol
ácido sulfídrico	H ₂ S	4,431	0,04287
água	H ₂ O	5,464	0,03049
álcool etílico	C ₂ H ₅ OH	12,020	0,08407
álcool metílico	CH ₃ OH	9,523	0,06702
amônia	NH ₃	4,170	0,03707
argônio	Ar	1,345	0,03219
dióxido de carbono	CO ₂	3,592	0,04267
dióxido de enxofre	SO ₂	6,714	0,05636
dióxido de nitrogênio	NO ₂	5,284	0,04424
helio	He	0,034	0,02370
hidrogênio	H ₂	0,244	0,02661
monóxido de carbono	CO	1,485	0,03985
monóxido de nitrogênio	NO	1,340	0,02789
nitrogênio	N ₂	1,390	0,03913
oxigênio	O ₂	1,360	0,03183

Fonte: WEAST (1976).

3.2.1.2. Cálculo da espessura do cilindro de retenção de amônia anidra (R₁).

Segundo NASH (1973), admitindo-se que as tensões normais que atuam na parede do cilindro distribuam-se uniformemente ao longo da espessura, também as cargas, tensões e deformações supõem-se simétricas em relação ao eixo do cilindro.

Limitações: a razão entre a espessura e o raio interno deve ser menor e no máximo igual a 0,1; excluída a possibilidade de descontinuidades na estrutura.

Pela Figura 9, podem ser observadas as forças que atuam na parede do cilindro em questão.

Para se determinar a tensão circunferencial π_t , considerou-se uma secção diametral do tubo, de comprimento 1. Através do corte, observa-se que a tensão π_t aparece como força aplicada na secção transversal. A Figura 10 mostra a força aplicada na secção transversal. Tem-se por simetria que as forças externas estão equilibradas na direção horizontal. A equação de equilíbrio na direção vertical, segundo NASH (1973), pode ser escrita:

$$-2\pi_t \cdot e \cdot l + \int_0^\pi p r (d\theta) (\sin\theta) l = 0 \dots\dots\dots (3.9)$$

calculando-se π_t a partir da equação (3.9), tem-se:

$$-2\pi_t \cdot e \cdot l = -p \cdot r \cdot l \cdot \int_0^\pi \sin\theta \, d\theta$$

$$2\pi_t \cdot e \cdot l = p \cdot r \cdot l \cdot (-\cos\theta) \Big|_0^\pi$$

$$2\pi_t \cdot e \cdot l = p \cdot r \cdot l (-\cos\pi + \cos 0)$$

Logo:

$$\pi_t = p \cdot r / e \dots\dots\dots(3.10)$$

onde p é a pressão máxima do processo, r é o raio do cilindro e e a espessura da parede do cilindro, ou ainda:

$$e = p \cdot D / 2 \pi_t \dots\dots\dots(3.11)$$

onde D é o diâmetro do cilindro.

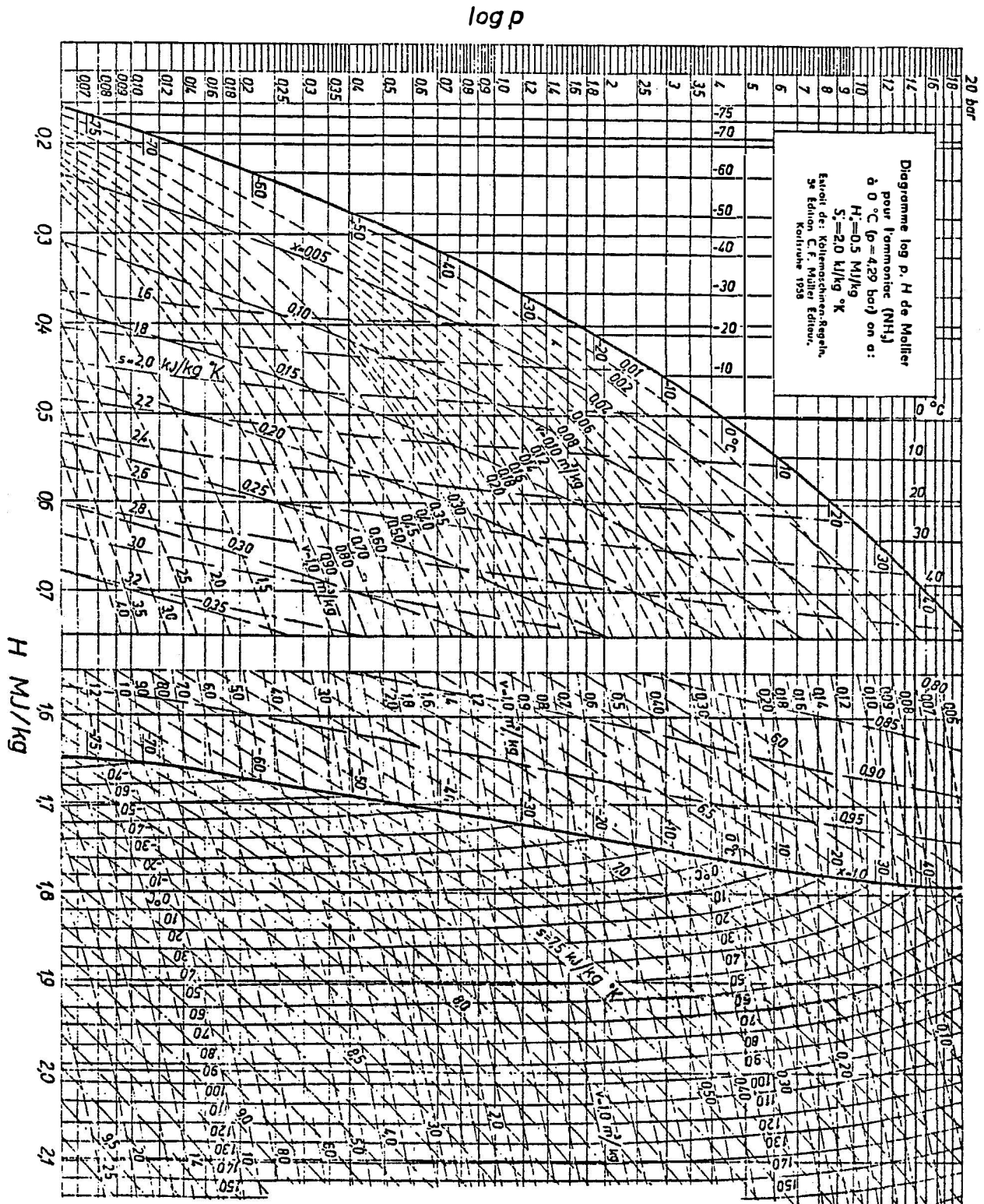


FIGURA 8 Diagrama pressão-entalpia para a amônia.
Fonte: RAZNJEVIC (1970).

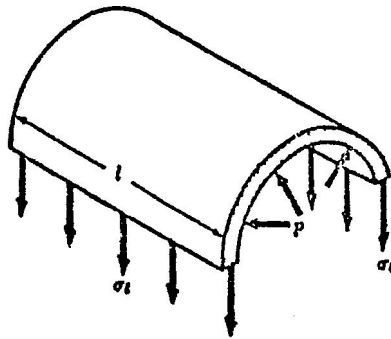


FIGURA 9. Forças atuantes na parede de um cilindro.

Fonte: NASH (1973).

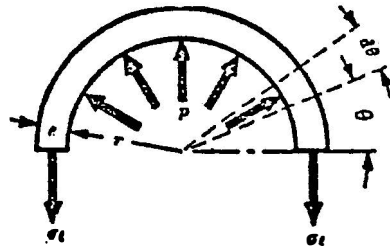


FIGURA 10 - Forças aplicadas na secção transversal de um cilindro.

Fonte: NASH (1973).

Para determinar a tensão longitudinal, considera-se uma secção transversal do tubo, tal como mostra a Figura 11.

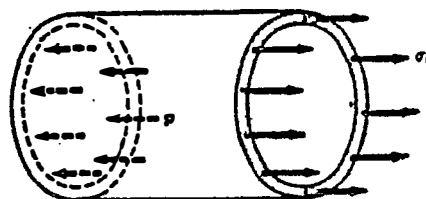


FIGURA 11. Secção transversal de um tubo com forças longitudinais.

Fonte: NASH (1973).

No equilíbrio:

$$-p \cdot \pi \cdot r^2 + z \cdot \pi \cdot r \cdot e \cdot \pi_1 = 0$$

$$\pi_1 = p \cdot r / 2e \dots\dots\dots (3.12)$$

mas, sendo

$$p \cdot r / e = \pi_t, \text{ na equação (3.12) tem-se:}$$

$$\pi_1 = 0,5 \pi_t \dots\dots\dots (3.13)$$

Portanto, a tensão circunferencial é o dobro da tensão longitudinal.

Sabendo-se que o material utilizado na construção do cilindro foi de aço inoxidável com limite de escoamento (π_t) igual a 2400 Kgf/cm² e um fator de segurança de 3,5; e ainda, uma correção na pressão de vapor calculada no ítem 3.2.1.1., supondo um fator de segurança de 1,5 para o

caso de haver qualquer problema de variação de temperatura (aumento), desta forma tem-se a pressão máxima corrigida (p^*):

$$p^* = p \cdot 1,5$$

$$p^* = 10,67 \text{ Kgf/cm}^2 \cdot 1,5$$

$$p^* = 16,00 \text{ kgf/cm}^2$$

e,

$$\pi_t = 2400/3,5 \text{ Kgf/cm}^2$$

$$\pi_t = 685,7 \text{ Kgf/cm}^2$$

desta maneira, utilizando-se da equação (3.11) e sabendo que o diâmetro do cilindro é igual a 6 cm, temos:

$$e = 0,07 \text{ cm}$$

Considerando ainda uma eficiência de solda (f) de 0,7 entre o cilindro e a calota, obtém-se:

$$e = 0,07/0,7 \text{ cm}$$

$$e = 1 \text{ mm.}$$

3.2.1.3. Descrição do sistema de produção de amônia anidra

A montagem do sistema de produção de amônia anidra foi elaborada de acordo com o procedimento realizado por STINSON (1975), incluindo algumas modificações e adaptações.

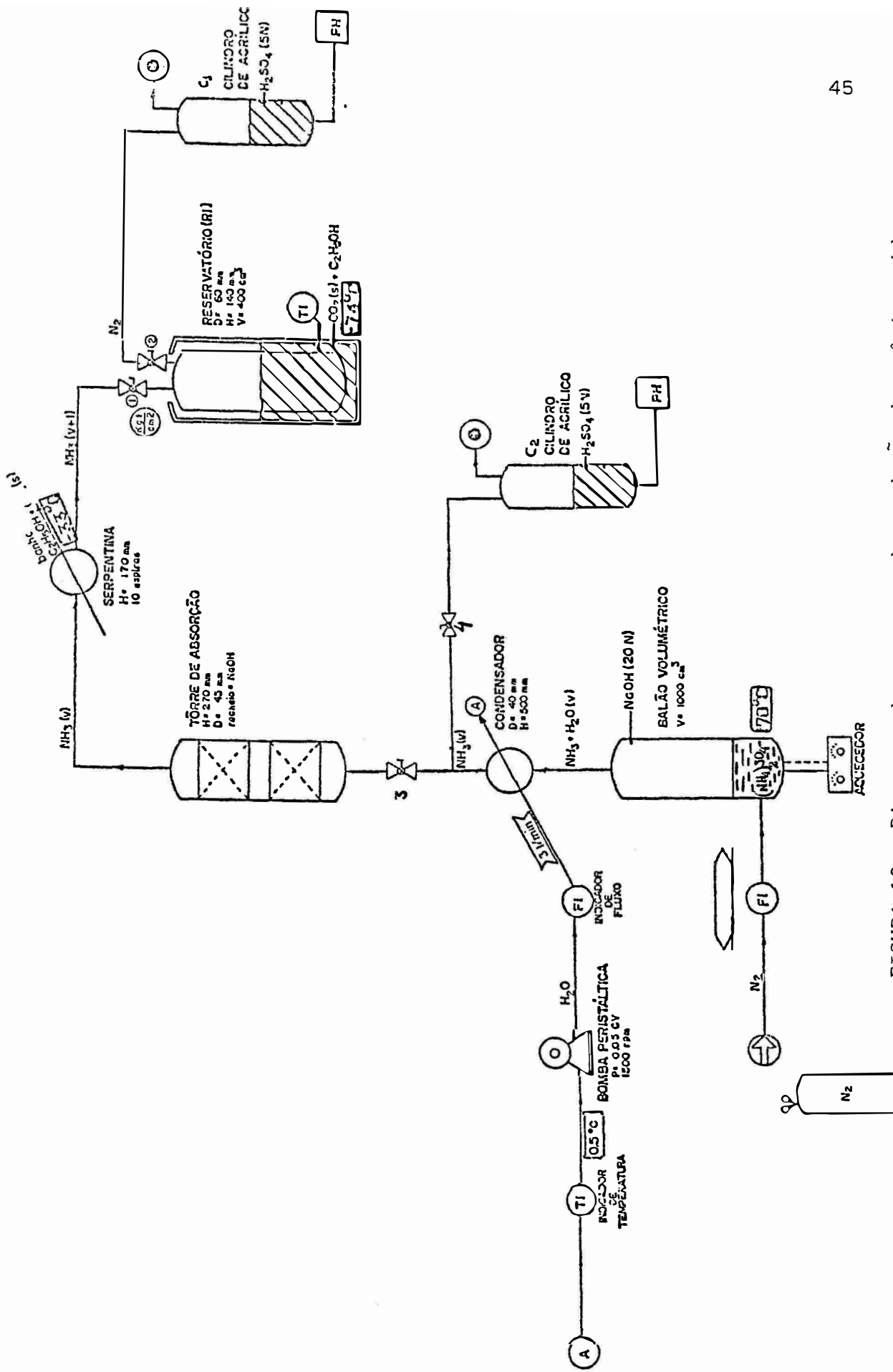


FIGURA 12 - Diagrama do processo de produção de amônia anidra.

A função de cada componente no processo de produção de amônia anidra, utilizando-se do diagrama da Figura 12, e descrito abaixo.

Na Figura 13, observa-se um balão volumétrico modificado com duas entradas adicionais (E_1 e E_2), sendo E_1 utilizada para introduzir o gás de arraste (nitrogênio pré-purificado) e E_2 para adicionar a solução de hidróxido de sódio 20N.

Inicialmente colocava-se a solução de sulfato de amônio 4 M no interior do balão volumétrico da Figura 13; variou-se o volume da solução em função da massa de sal $((NH_4)_2SO_4)$ que se pretendia utilizar na reação de síntese de amônia anidra. Em seguida, o balão volumétrico era colocado sobre a chapa aquecedora do agitador magnético e conectado ao condensador de bola da Figura 14, e todo o sistema de produção da Figura 12 foi montado.

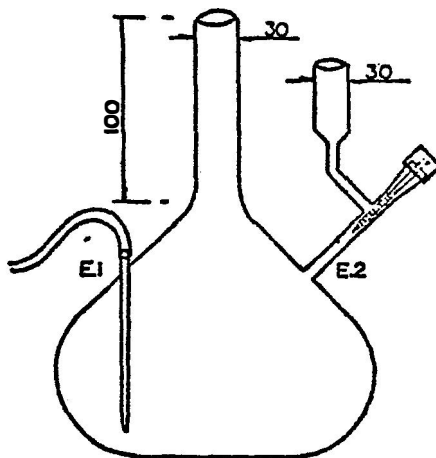


FIGURA 13. Balão volumétrico modificado.

Sobre a solução de sulfato de amônio foi introduzido através da entrada E₂, hidróxido de sódio 20N, em quantidade suficiente para que se possa ter aproximadamente 50% em excesso na solução, ou seja, três moles de hidróxido de sódio para cada mol de sulfato de amônio. Na sequência, a solução foi aquecida até a temperatura de aproximadamente 70°C.

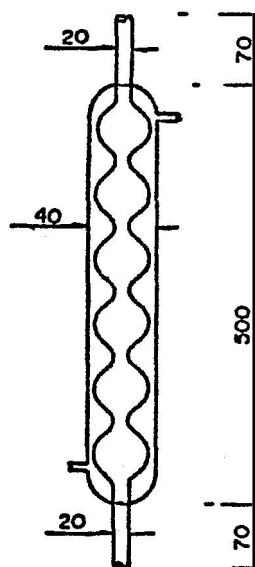
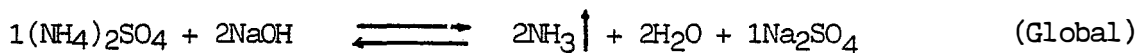


FIGURA 14. Condensador de bola.

A liberação de amônia ocorre de acordo com a reação química



Assim, a amônia liberada na forma de vapor era arrastada juntamente com o vapor d'água para o condensador com o auxílio do gás de arraste (N_2), introduzido no balão vo-

lumétrico pela entrada E_1 , sendo o fluxo deste gás medido por intermédio de um medidor de fluxo.

Com a saída constante de amônia do balão volumétrico, o equilíbrio da reação acima era deslocado para a direita, fazendo com que todo sulfato de amônio fosse consumido.

Na sequência do diagrama de processo, aparece o condensador Allihn (bola, Figura 14), com a função de reter o vapor d'água arrastado juntamente com a amônia. Para uma melhor eficiência de retenção do vapor de água, foi utilizado, como líquido refrigerante, água no estado fundente. A circulação da água de refrigeração no condensador dava-se com o auxílio de uma bomba peristáltica, a uma vazão aproximada de 3 litros por minuto em um sistema fechado, como mostra a Figura 15.

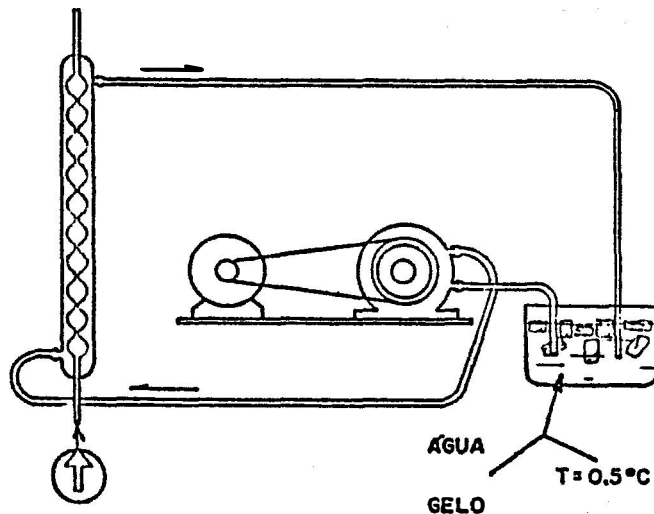


FIGURA 15. Bomba peristáltica com circulação de água em sistema fechado.

O excesso de vapor d'água que ultrapassa o condensador, em tais condições de operação, pode ser assim obtido:

1. Quantidade de água presente no gás de arraste (N_2) ao entrar no condensador.

Como a temperatura de reação atinge 70°C , através da Tabela 11, que apresenta os dados da pressão de vapor d'água em função da temperatura, tem-se:

$$P_{v,70} = 233,7 \text{ mmHg} = 0,3075 \text{ atm.}$$

TABELA 11 - PRESSÃO DE VAPOR D'ÁGUA (ESTADO SATURADO) (mmHg)

TEMPERATURA ($^\circ\text{C}$)	0.0	0.2	0.4	0.6	0.8
00	4,579	4,647	4,715	4,785	4,855
01	4,926	4,998	5,070	5,144	5,219
02	5,294	5,370	5,447	5,525	5,605
04	6,101	6,187	6,274	6,363	6,453
06	7,013	7,111	7,209	7,309	7,411
08	8,045	8,155	8,267	8,380	8,494
10	9,209	9,333	9,458	9,585	9,714
12	10,518	10,658	10,799	10,941	11,085
14	11,987	12,144	12,302	12,462	12,624
16	13,634	13,809	13,987	14,166	14,347
18	15,477	15,673	15,871	16,071	16,272
20	17,535	17,753	17,974	18,197	18,422
22	19,827	20,070	20,316	20,565	20,815
24	22,377	22,648	22,922	23,198	23,476
30	31,824	32,191	32,561	32,934	33,312
35	41,174	42,644	43,117	43,595	44,078
40	55,324	55,910	56,510	57,110	57,720
45	71,880	72,620	73,360	74,120	74,880
50	92,510	93,500	94,400	95,300	96,300
55	118,040	119,100	120,300	121,500	122,600
60	149,380	150,700	152,100	153,500	155,000
65	187,540	189,200	190,900	192,600	194,300
70	233,700	235,700	237,700	239,700	241,800
75	289,100	291,500	294,000	296,400	298,800
80	355,100	358,000	361,000	363,800	366,800

onde:

$$P_{v70} = \text{pressão de vapor d'água a } 70^{\circ}\text{C}$$

Considerando que o vapor d'água, nas condições de temperatura e pressão apresentadas, comporta-se como um gás ideal, e sendo o fluxo de nitrogênio da ordem de $200\text{cm}^3/\text{min}$, para um tempo de 1 minuto, pode ser calculado o número aproximado de moles de vapor d'água na entrada do condensador, através da equação dos gases ideais:

$$P_{v70} \cdot V = n_{\text{ent}} \cdot R \cdot T$$

onde:

$$P_{v70} = 0,3075 \text{ atm}$$

$$V = 200 \text{ cm}^3 = 0,2 \text{ litros}$$

$$n_{\text{ent}} = \text{Número de moles de água à entrada do condensador}$$

$$R = \text{constante universal dos gases} = 0,82 \text{ atm} \cdot \text{l} / \text{mol} \cdot \text{K}$$

$$T = 70^{\circ}\text{C} = 343 \text{ K}$$

Assim, substituindo estes valores na expressão dos gases ideais, temos:

$$n_{\text{ent}} = 2,19 \times 10^{-3} \text{ moles}$$

2. Quantidade de água no gás de arraste ao sair do condensador

Supondo que na saída do condensador tem-se uma temperatura de aproximadamente 1°C e utilizando-se da Tabela 11 e a expressão dos gases ideais, tem-se:

$$n_{\text{saída}} = 5,77 \cdot 10^{-5} \text{ moles}$$

Logo a eficiência máxima do condensador (E_c) é dada por:

$$E_c = [(n_{\text{ent}} - n_{\text{saída}}) / n_{\text{ent}}] \cdot 100$$

$$E_c = 97\%$$

Desta maneira, praticamente todo vapor d'água fica retido no condensador (97%), sendo que apenas os 3% restantes são liberados.

Na sequência do diagrama do processo de produção da Figura 12, o vapor de amônia passa juntamente com o restante do vapor d'água, por uma coluna de vidro, contendo em seu interior pastilhas de NaOH como agente dessecante (Figura 16). A função da coluna é reter o vapor d'água excedente do condensador. Assim sendo, no final desse estágio (sáida da coluna dessecante), tem-se apenas amônia e o gás de arraste.

Os dois próximos estágios do diagrama do processo de produção de amônia anidra (Figura 12), denominado de estágios de retenção, tem por finalidade transformar a amônia anidra, que se encontra no estado de vapor, para o estado líquido. No primeiro estágio, aparece um trocador de calor (serpentina de vidro), que é mostrado na Figura 17, mergulhado em banho de gelo seco ($\text{CO}_2(\text{s})$ e etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)) uma temperatura aproximada de -33°C . A amônia, ao passar pelo trocador de calor, fica no estado de vapor saturado.

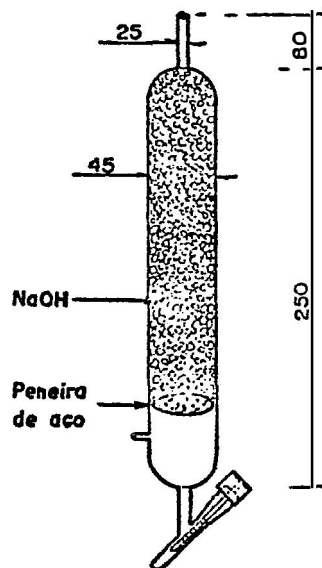


FIGURA 16 - COLUNA DESSECANTE.

Ao sair da serpentina, a amônia entra no segundo estágio de retenção, no cilindro de aço inoxidável R1 (Figura 18), equipado com válvulas miniaturas tipo esfera, constituída de aço inoxidável 316 que suporta uma pressão de operação em torno de 35 Kgf/cm², e manômetro de aço inoxidável (0 - 1000 psi), estando tal cilindro de retenção mergulhado em um banho de gelo seco, etanol e acetona, atingindo assim uma temperatura aproximada de -74°C, ficando a amônia retida na forma líquida no interior deste cilindro.

Finalmente, o gás de arraste não sendo retido, é borbulhado em um recipiente (cilindro de acrílico) que continha solução 3N de ácido sulfúrico, com a finalidade de reter a amônia arrastada do cilindro R₁ (denominada de "perdas" parciais por arraste). Esta amônia, na presença do ácido sulfúrico, era convertido a sulfato de amônio, sendo utilizado um medidor de pH para quantificar o montante de amônia arrastada.

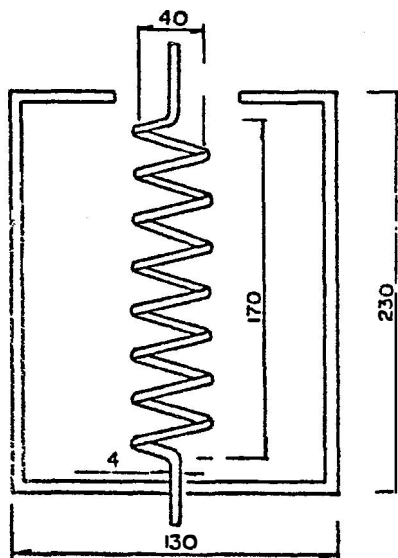


FIGURA 17 - SERPENTINA DE VIDRO.

Decorrido um determinado tempo de reação, que é dependente de alguns fatores, como poderá ser observado mais adiante, o seguinte procedimento foi adotado na linha de produção de amônia anidra da Figura 12:

- Fecharam-se em sequência as válvulas de números 2, 1 e 3.
- Fechava-se a válvula principal do cilindro de nitrogênio.
- Abria-se a válvula de número 4.
- Abria-se a válvula principal do cilindro de nitrogênio.
- Desligava-se a bomba peristáltica.
- Aumentava-se a quantidade de calor fornecido à solução contida no balão volumétrico.
- Aumentava-se o fluxo de gás de arraste.

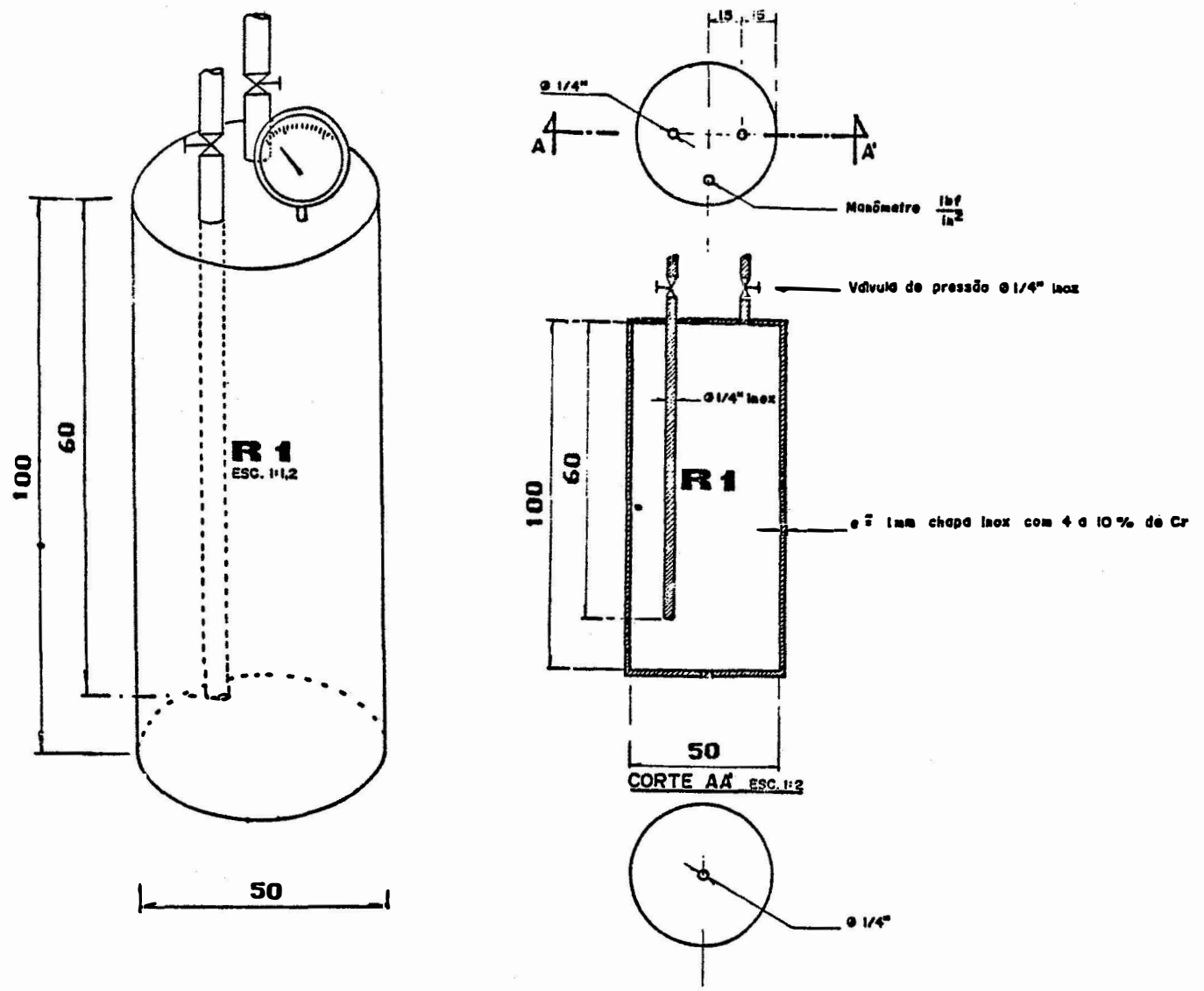


FIGURA 18. Cilindro de retenção R1

A finalidade do procedimento descrito acima foi de fazer com que todo sulfato de amônio ainda presente no balão volumétrico fosse consumido na reação com hidróxido de sódio, liberando desta maneira amônia anidra, utilizando-se para tal uma saída através da válvula nº 4. A amônia liberada foi então recebida em uma solução de ácido sulfúrico, contida no cilindro de acrílico C2, convertendo-se em sulfato de amônio novamente. A quantidade de amônia liberada neste último procedimento foi chamada de "perdas" parcial residual. Em tal procedimento foi utilizado um medidor de pH, com seu eletrodo mergulhado na solução de ácido sulfúrico, com a finalidade de indicar o final do processo, ou seja, quando todo o sulfato de amônio contido no balão volumétrico já tivesse sido convertido em amônia. Após, o balão volumétrico era retirado do sistema e a solução restante (resíduos) descartada em local apropriado.

As soluções de sulfato de amônio, contidas nos cilindros de acrílico C₁ e C₂ foram então colocadas em um único recipiente e ajustado o pH na faixa de 5,0 a 5,5, sendo em seguida colocado em uma placa aquecedora a uma temperatura de aproximadamente 50°C, onde a água foi evaporada e o sulfato de amônio cristalizado. Tal procedimento foi necessário, para evitar possíveis perdas de ¹⁵N quando da utilização de sulfato de amônio enriquecido devido ao alto custo do produto (US\$ 286/g¹⁵N, para sulfato de amônio a 5 at%¹⁵N).

Na sequência, o cilindro R₁ contendo amônia anidra na forma líquida, foi então retirado do banho de gelo seco, e após atingir a temperatura ambiente, foi totalmente

seco externamente e em seguida tomado seu peso (cilindro + amônia anidra), determinando-se assim a massa de amônia produzida. O próximo passo foi a titulação desta amônia com a utilização de ácido sulfúrico padronizado, determinando, novamente, a massa de amônia contida em R_1 . A comparação dos resultados obtidos através desses dois métodos (pesagem e titulação) serviu para verificar a pureza do produto.

3.2.1.4. Testes preliminares de produção de amônia anidra

Em todos os testes preliminares na produção de amônia anidra foram utilizados sulfato de amônio, na forma isotópica natural, devido ao alto custo do produto enriquecido em ^{15}N . Somente no teste final foi empregado sulfato de amônio enriquecido em ^{15}N e posteriormente convertida em amônia ^{15}N , sendo em seguida transformada em uréia ^{15}N através da reação com monóxido de carbono e enxofre.

Através da linha de produção de amônia anidra, descrita no item 3.2.1.3. e cujo diagrama pode ser observado na Figura 12, foram estudados alguns parâmetros influentes no rendimento da reação entre sulfato de amônio e hidróxido de sódio. Verificou-se a dependência do rendimento (produção) com o fluxo de gás de arraste (nitrogênio), tempo de reação (minutos) e quantidade de reagentes (g), sendo que todas as combinações envolvendo tais variáveis foram testadas com três repetições. O rendimento da reação de síntese para cada ensaio foi obtido como se segue:

$$\text{RENDIMENTO}(\%) = (\text{Produção experimental} / \text{Produção máxima teórica}) \times 100$$

Duas técnicas foram empregadas na avaliação da produção experimental: titulação da amônia anidra e pesagem direta do cilindro R_1 . A técnica de pesagem foi utilizada unicamente para efeito de comparação.

3.2.1.4.1. Influência da temperatura na produção de amônia anidra, em função do tempo de reação.

Utilizando-se do sistema mostrado no fluxograma da Figura 12, foi estudado a influência da temperatura na produção de amônia anidra em função do tempo de reação. As variáveis envolvidas relacionavam cinco diferentes tempos de reação (90, 120, 150, 165 e 210 minutos) e três temperaturas (60, 70 e 75°C). A massa de sulfato de amônio utilizada foi de 51,0 gramas (0,386 moles), 50% em excesso de hidróxido de sódio (1,16 moles) e fluxo de gás de arraste de 180 cm³ N₂/min.

3.2.1.4.2. Influência do fluxo de gás de arraste na produção de amônia anidra em função do tempo de reação.

A influência do fluxo de gás de arraste em função do tempo de reação na produção de amônia anidra foi avaliada para cinco diferentes tempos de reação (75, 120, 165, 210 e 255 minutos), e três fluxos de gás de arraste (140, 180 e 220 cm³ N₂/min). A massa de sulfato de amônio utilizada foi de 72,6 gramas (0,55 moles), 50% em excesso de hidróxido de sódio (1,65 moles) e temperatura de reação de 70°C.

3.2.1.4.3. Influência do tempo de reação na produção de amônia anidra em função da massa de sulfato de amônio.

Para a verificação da influência do tempo de reação em função da quantidade de reagente (sulfato de amônio), foram realizados testes de produção de amônia anidra com a utilização de cinco massas diferentes (40; 51; 72,6; 86 e 106 gramas), e quatro tempos de reação (90, 150, 210 e 255 minutos). O fluxo de gás de arraste foi mantido constante e igual a $180 \text{ cm}^3 \text{ N}_2 / \text{min.}$ e a temperatura de reação de 70°C .

3.2.2. Produção de sulfeto de hidrogênio.

3.2.2.1. Descrição do sistema de produção.

Com a utilização do sistema de vácuo mostrado na Figura 19, foram realizados testes de produção de sulfeto de hidrogênio (H_2S).

O primeiro passo executado foi o de adicionar o agente dessecante pentóxido de fósforo (P_2O_5) no interior do sistema de vidro em forma de U, tomando a precaução de colocar duas pequenas quantidades de lã de vidro nas extremidades do sistema contendo P_2O_5 , sendo em seguida isolado através das torneiras B5 e B7. Tal sistema pode ser observado na Figura 20a. A próxima etapa consistiu em adicionar os reagentes (sulfeto de ferro e ácido sulfúrico (1:1) no interior do recipiente de reação (tubo de Rittenberg adaptado), mostrado na Figura 20b, sendo de um lado adicionado 1,03 gramas de sulfeto de ferro em pó e, do outro lado, 2,5ml de solução 1:1 de ácido sulfúrico (100% em excesso, sendo em seguida o recipiente de reação isolado através da torneira A3.

O reservatório de sulfeto de hidrogênio (Figura 20c) foi então, juntamente com os demais aparatos do processo de síntese, acoplados ao sistema de vácuo, como mostra a Figura 19. Com o auxílio de uma bomba mecânica, ini-

A - torneira de vidro

B - torneira KONTES

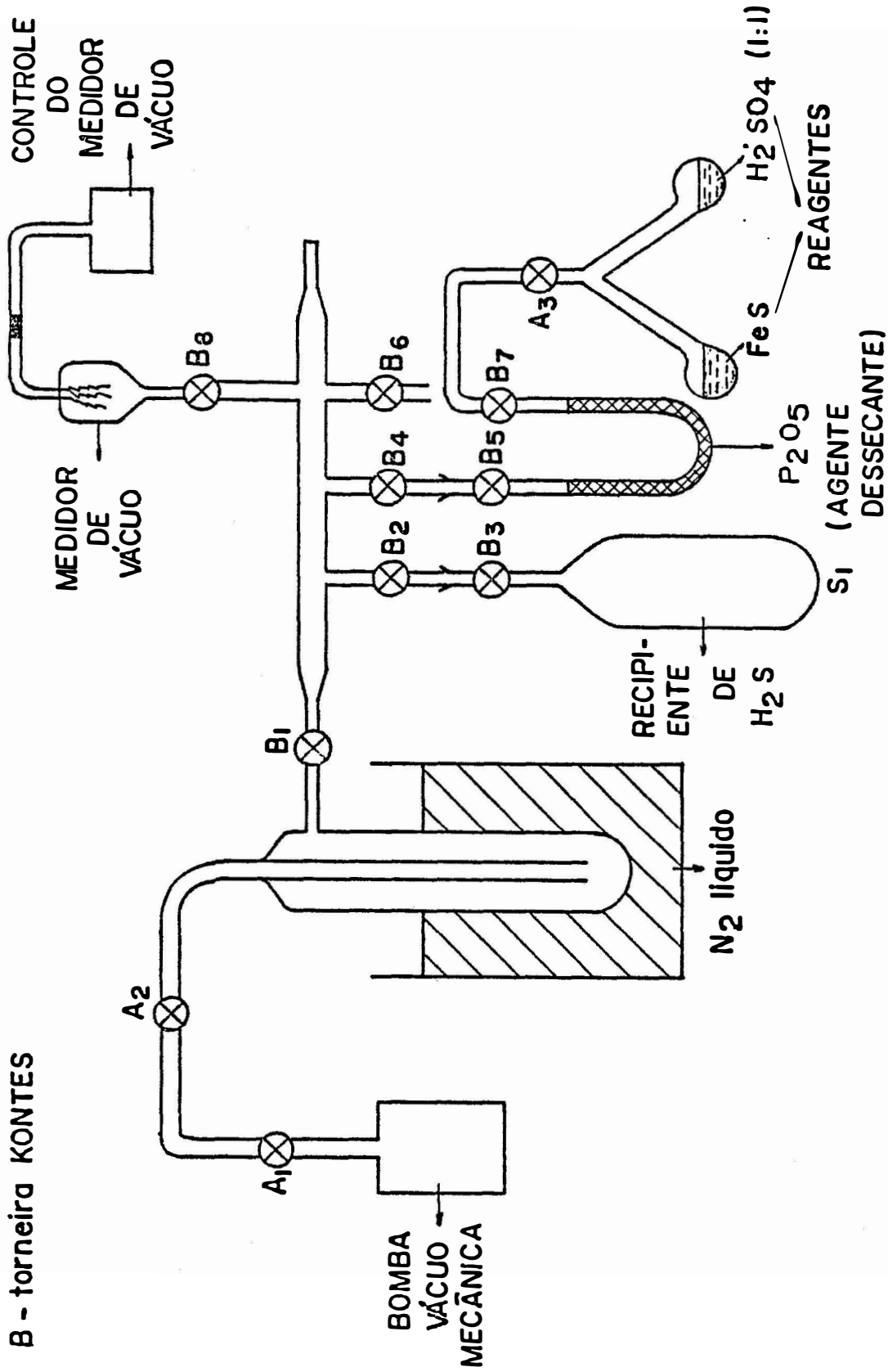


FIGURA 19. Sistema de produção de sulfeto de hidrogênio.

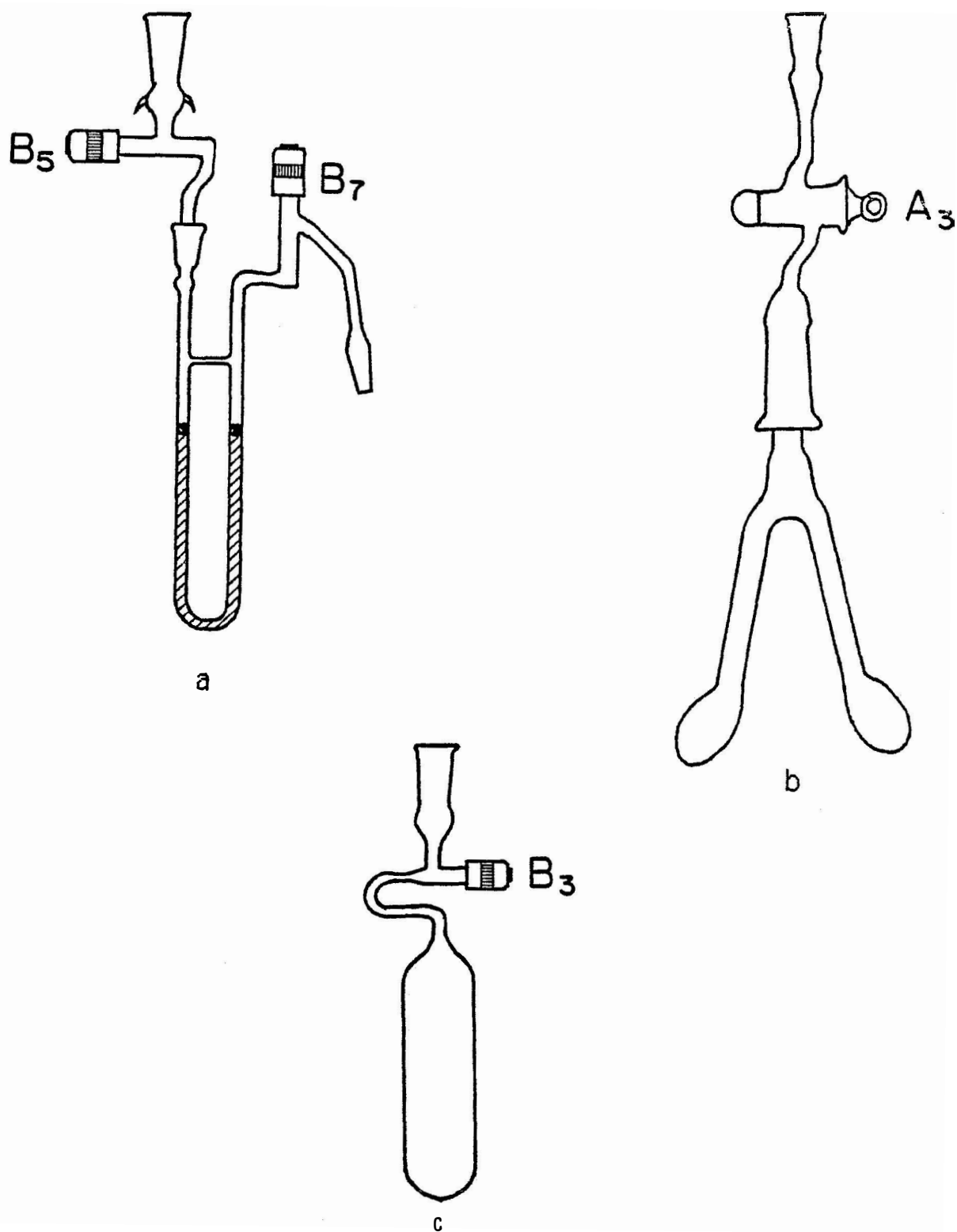
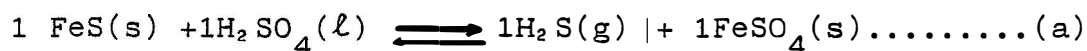


FIGURA 20. APARATOS UTILIZADOS NA PRODUÇÃO DE SULFETO DE HIDROGÊNIO
a) Tubo em U, contendo pentóxido de fósforo
b) Recipiente de reação
c) Reservatório de sulfeto de hidrogênio

ciou-se o processo de evacuação da linha, com a abertura das seguintes torneiras: A_1 , A_2 , B_1 , B_2 , B_3 , B_4 e B_8 em sequência. Após atingir uma pressão em torno de $5 \cdot 10^{-2}$ mmHg (indicado pelo controle do medidor de vácuo), foram lentamente abertas (para evitar arraste de P_2O_5) as torneiras B_5 , B_7 e A_3 , evacuando-se o restante da linha. Foram fechadas em seguida as torneiras A_3 , B_7 e B_3 . O próximo passo consistiu em retirar o recipiente de reação da linha de vácuo e colocar em contato o sulfeto de ferro com o ácido sulfúrico, ocorrendo desta maneira a liberação do sulfeto de hidrogênio, de acordo com a reação:



Para obtenção de um maior rendimento da reação de produção de H_2S , o lado do tubo de reação contendo solução de ácido sulfúrico foi mergulhado em nitrogênio líquido, fazendo com que o H_2S gasoso produzido fosse para a forma sólida e desta maneira o equilíbrio da reação (a) era deslocado para a direita. Após, aproximadamente, 10 minutos, o recipiente de reação foi recolocado na linha de vácuo e novamente uma limpeza na linha foi executada (vácuo entre as torneiras A_3 e B_7). Logo após, as torneiras B_1 e B_8 foram fechadas, sendo na sequência o reservatório de sulfeto de hidrogênio (S_1) mergulhado em um "Trap" contendo nitrogênio líquido, e o H_2S transferido do recipiente de reação para o interior do reservatório (S_1), abrindo-se lentamente as torneiras A_3 , B_7 e B_3 . O processo de transferência teve a duração de aproximadamente 3 minutos, quando então as torneiras A_3 , B_7 e B_5 foram fechadas e a torneira B_1 aberta com

a finalidade de limpeza do H_2S retido no reservatório S_1 , sendo que esta etapa apresentou duração de aproximadamente 60 segundos, quando então as torneiras B_3 , B_2 e B_4 foram fechadas. Os reagentes ainda contidos no recipiente de reação foram descartados em local apropriado.

Em virtude da utilização do sulfeto de hidrogênio no processo de síntese de uréia, tornou-se necessário a transferência do mesmo para o interior de um recipiente de aço inoxidável de $100cm^3$, equipado com uma válvula tipo esfera, também de aço inoxidável, conforme pode ser observado na Figura 21.

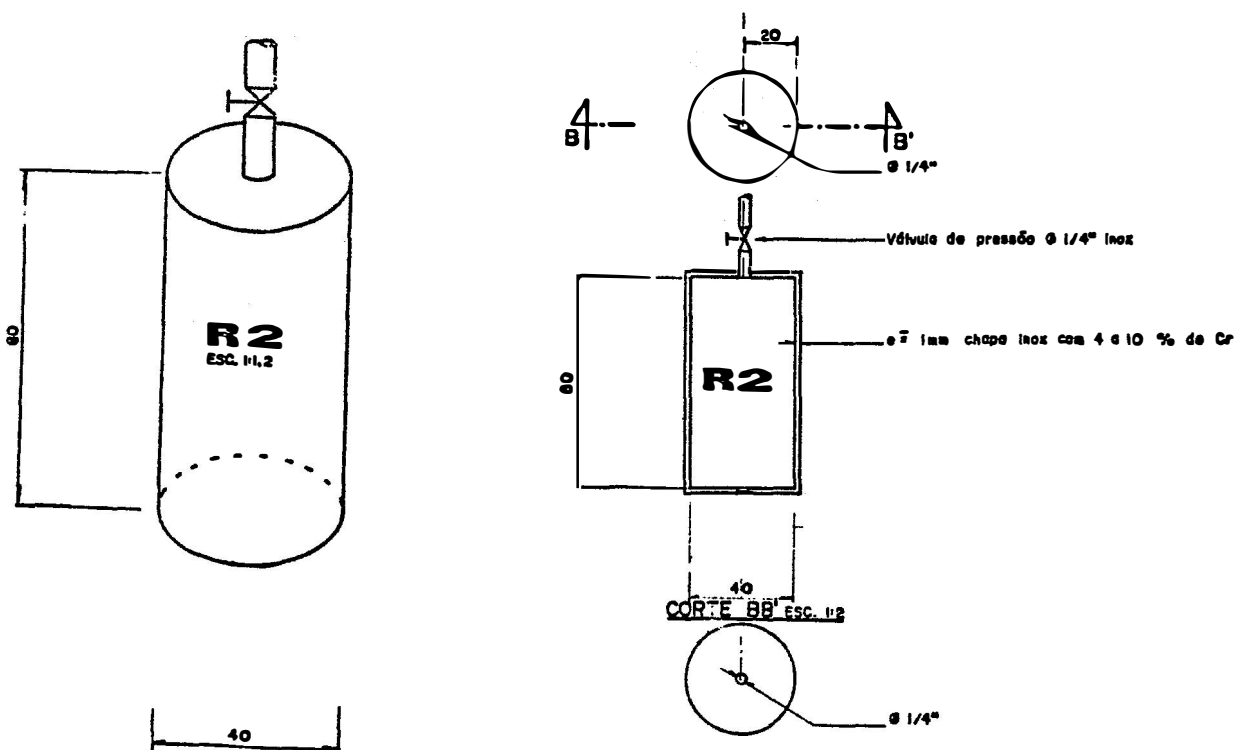


FIGURA 21. Recipiente de aço inoxidável de volume 100 ml.

3.2.3. Síntese de Uréia.

3.2.3.1. Aspectos teóricos relacionados ao tratamento termodinâmico.

As transformações de energia de quaisquer espécies, uma das outras, é estudado pela termodinâmica, sendo estas transformações conhecidas como a primeira e a segunda lei da termodinâmica. São inúmeras as equações de onde se podem deduzir resultados e conclusões com ampla faixa de aplicações.

Desta forma, através da termodinâmica, pode-se obter dados importantes, como a variação de entalpia, entropia e energia livre de Gibbs, para uma determinada reação química e, através destes resultados, determinar a constante de equilíbrio para tal reação.

3.2.3.1.1. ENTALPIA

Esta grandeza termodinâmica é definida a partir da primeira lei da termodinâmica, como sendo:

$$H = U + PV \dots\dots\dots (3.14)$$

onde:

H = entalpia

U = energia interna

P = pressão

V = volume

A entalpia, sendo uma função de estado, independe do caminho que se tome para ir de um ponto ao outro, dependendo assim somente do estado termodinâmico final e inicial.

A variação de entalpia de um determinado sistema, quando os reagentes em seu estado padrão são transformados em produtos, também no estado padrão (1 atm, 298 K), é definida como variação padrão de entalpia (ΔH_{298}°).

Para um determinado processo:



$$\Delta H_{298}^{\circ} = c\Delta H_f^{\circ}(C) - a\Delta H_f^{\circ}(A) - b\Delta H_f^{\circ}(B)$$

logo:

$$\Delta H_{298}^{\circ} = \Sigma \Delta H_f^{\circ}(\text{produtos}) - \Sigma \Delta H_f^{\circ}(\text{reagentes}) \dots\dots(3.15)$$

onde:

$$\Delta H_f^{\circ} = \text{entalpia padrão de formação}$$

a, b, c = coeficientes estequiométricos

Na Tabela 12 são apresentados os dados de entalpia padrão (ΔH_f°) de alguns compostos.

A equação (3.15) pode ser utilizada para cálculo de calor padrão de reações (1 atm, 25°C), podendo-se também determinar o calor padrão de reação para outras tem-

peraturas, devido ao fato de os calores de reação serem modificações de entalpia, entre um estado inicial e final, sendo possível calculá-las mediante qualquer processo conveniente ligando os dois estados. A transformação realizada pela reação a uma temperatura T também pode ser feita por intermédio do seguinte processo:

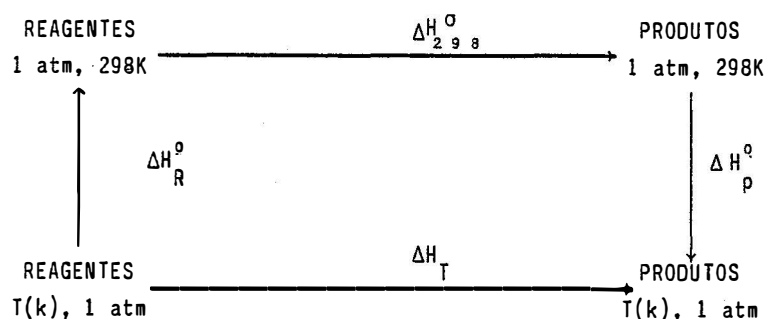


TABELA 12 - Dados termodinâmicos de alguns elementos e compostos no estado padrão.

SUBSTANCIA	ENTALPIA DE FORMAÇÃO (Kcal/mol)	ENERGIA LIVRE DE GIBBS DE FORMAÇÃO (Kcal/mol)	ENTROPIA ABSOLUTA (Kcal/mol.K)	CALOR MOLAR A PRESSÃO CONSTANTE (cal/mol.K)
AgCl(s)	-30,36	-26,22	22,97	12,14
Br-(ag)	-28,90	-24,57	19,29	
CO(g)	-26,42	-32,01	47,30	6,96
CO2(g)	-94,05	-94,26	51,06	8,87
CH3OH(l)	-57,02	-39,73	30,30	19,50
C2H5OH(l)	-66,36	-41,77	38,40	26,64
CuCl(s)	-32,20	-28,40	21,90	
Cl(g)	29,01	25,19	39,46	5,22
Cu(s)	0,00	0,00	7,96	5,85
HCl(g)	-22,06	-22,77	44,62	6,96
H2(g)	0,00	0,00	31,21	6,89
H2O(g)	-57,80	-54,64	45,11	8,02
H2O(l)	-68,32	-56,69	16,72	18,00
H2S(g)	-4,02	-7,09	49,15	8,12
NH3(g)	-11,04	-3,98	46,01	8,52
NH4+(ag)	-81,74	-19,00	26,97	
N2(g)	0,00	0,00	45,77	6,96
O2(g)	0,00	0,00	49,00	7,02
S(s)	0,00	0,00	7,62	5,40
NH2CONH2(s)	-79,63	-47,12	25,00	22,40
NH2CONH2(ag)	-76,30	-48,72	41,55	

Fonte: SMITH & VAN NESS (1980)
WEAST (1976)

Onde a variação total de entalpia é obtida a partir das capacidades caloríficas dos reagentes e produtos:

$$\Delta H_R^0 = \sum_{\text{reagentes}} (n f_{T, 298}^{\text{I}} C_{pd} T) \dots\dots\dots (3.16)$$

$$\Delta H_P^0 = \sum_{\text{produtos}} (n f_{298}^{\text{I}} C_{pd} T) \dots\dots\dots (3.17)$$

Assim, a variação de entalpia no processo (3 etapas) dever ser o calor padrão de reação à temperatura T, onde ΔH_T é a soma das variações de entalpia.

$$\Delta H_T = \Delta H_R^0 + \Delta H_{298}^0 + \Delta H_P^0 \dots\dots\dots (3.18)$$

Partindo-se da equação (3.14), considerando a temperatura do processo constante, para um gás ideal tem-se:

$$\Delta H = \Delta (PV) \dots\dots\dots(3.19)$$

Da equação dos gases ideais, $PV = nRT$, e sendo T constante, o produto PV também será constante. Vem então $\Delta (PV) = 0$, e assim $\Delta H = 0$.

3.2.3.1.2. ENTROPIA

Por definição, a segunda lei da termodinâmica fala sobre o comportamento geral da função de estado entropia. A variação de entropia de um sistema para qualquer mudança de estado e definida por:

$$\Delta S = \int_1^2 dq_{rev} / T \dots\dots\dots (3.20)$$

onde:

q_{rev} = quantidade de calor adicionado ao sistema, indo do estado 1 ao estado 2 reversivelmente.

T = temperatura (k)

Para determinar a variação de entropia que acompanha uma mudança finita de temperatura, devemos imaginar um processo reversível, em que a temperatura do meio ambiente nunca é mais que infinitesimalmente diferente da temperatura do sistema.

Então, da equação (3.20) pode-se substituir dq_{rev} por:

$$dq_{rev} = nc_p dT, \text{ ou}$$

$$dq_{rev} = nc_v dT,$$

conforme o processo se dê à pressão ou volume constante. Os resultados são:

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} nc_p dT/T \dots\dots\dots (3.21)$$

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} nc_v dT/T \dots\dots\dots (3.22)$$

onde:

$$c_p = a + bT + cT^{-2} \dots\dots\dots (3.23)$$

Substituindo a equação (3.23) na equação (3.21), tem-se que:

$$\Delta S = n \int_{T_1}^{T_2} (a + bT + cT^{-2}) dT/T \dots\dots\dots (3.24)$$

Em um processo à temperatura constante, temos:

$$\Delta S = q_{rev} / T \dots\dots\dots (3.25)$$

Os valores a, b, c da equação (3.23) são constantes específicas de cada composto ou elemento. As Tabelas 13 e 14 apresentam estes valores para alguns compostos e elementos sólidos e gasosos respectivamente.

Dados de entropia absoluta a 298K para alguns compostos são apresentados na Tabela 12, sendo possível calcular as variações de entropia que acompanham as reações químicas. Para qualquer reação, tem-se:

$$aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$$

$$\Delta S = cS^{\circ}(C) + dS^{\circ}(D) - aS^{\circ}(A) - bS^{\circ}(B) \dots\dots\dots (3.26)$$

$$\Delta S = \Sigma S^{\circ}(\text{produtos}) - \Sigma S^{\circ}(\text{reagentes}) \dots\dots\dots (3.27)$$

TABELA 13 - Capacidades caloríficas molares de sólidos.

Constantes da equação $C_p = a + bT + cT^{-2}$, onde T está em K e C_p em BTU/lb-mol °F ou cal/mol °C

SOLIDO	DOMINIO DE TEMPERATURA K	a	b.10 ³	c.10 ⁻⁵
CaO	298-2000	11,67	1,08	-1,56
CaCO ₃	298-1200	24,98	5,24	-6,20
Ca(OH) ₂	298-700	19,07	10,80	
CaC ₂	298-720	16,40	2,84	-2,07
CaCl ₂	298-1055	17,18	3,04	-0,60
C(grafita)	298-2500	4,03	1,14	-2,04
Cu	298-1357	5,41	1,50	
CuO	298-1250	9,27	4,80	
Fe	298-1033	3,04	7,58	0,60
Fe ₂ O ₃	298-950	23,49	18,60	-3,55
Fe ₃ O ₄	298-900	21,88	48,20	
FeS	298-411	5,19	26,40	
I ₂	298-3686	9,59	11,90	
NH ₄ Cl	298-458	11,80	32,00	
Na	298-371	4,02	9,04	
NaCl	298-1073	10,98	3,90	
NaOH	298-566	0,24	32,42	3,87
NaHCO ₃	298-400	10,19	36,06	
S(rômbico)	298-369	3,58	6,24	
SiO ₂	298-848	11,22	8,20	-2,70

TABELA 14 - Capacidades caloríficas de gases inorgânicos no estado de gás ideal.

Constantes da equação $C_p = a + bT + cT^{-2}$, onde T está em K e C_p está em BTU/lb-mol °F ou cal/mol °C.

COMPOSTO	FORMULA	DOMINIO DE TEMPERATURA K	a	b.10 ³	c.10 ⁻⁵
Água	H ₂ O	298-2750	7,30	2,46	0,00
Amônia	NH ₃	298-1800	7,11	6,00	-0,37
Bromo	Br ₂	298-3000	8,92	0,12	-0,30
Dióxido de carbono	CO ₂	298-2500	10,57	2,10	-2,06
Dióxido de enxofre	SO ₂	298-2000	11,04	1,88	-1,84
Dióxido de nitrogênio	NO ₂	298-2000	10,07	2,28	-1,67
Hidrogênio	H ₂	298-3000	6,52	0,78	0,12
Monóxido de carbono	CO	298-2500	6,79	0,98	-0,11
Nitrogênio	N ₂	298-3000	6,83	0,90	-0,12
Oxigênio	O ₂	298-3000	7,16	1,00	-0,40
Sulfeto de hidrogênio	H ₂ S	298-2300	7,81	2,96	-0,46
Tetróxido de nitrogênio	N ₂ O ₄	298-1000	20,05	9,50	-3,56
Trióxido de enxofre	SO ₃	298-1500	13,90	6,10	-3,22

Fonte: SMITH & VAN NESS (1980)

3.2.3.1.3. ENERGIA LIVRE

Através da energia livre, pode ser avaliada a competição entre um efeito energético (H) e um efeito de desordem (T.S), sendo definida como:

$$G = H - TS \dots\dots\dots(3.28)$$

A energia livre (G) fornece o critério de espontaneidade de uma reação somente em função das propriedades do sistema isolado. Para determinar este critério, es creve-se primeiramente a diferencial da equação (3.28):

$$dG = dH - TdS - SdT \dots\dots\dots(3.29)$$

e ainda, utilizando-se de processos mais comuns em reações químicas, ou seja, temperatura e pressão constante, tem-se:

$$dT = 0$$

e com auxílio da equação (3.14) diferenciada, tem-se:

$$dH = dU + PdV + VdP \dots\dots\dots(3.30)$$

com T e P constantes, a equação (3.30) fica:

$$dH = PdV = dW \dots\dots\dots(3.31)$$

utilizando-se ainda da primeira lei da termodinâmica:

$$U = q - W$$

por diferenciação,

$$dU = dq - dW$$

com T constante,

$$dU = 0$$

e,

$$dq = dW \dots\dots\dots(3.32)$$

Substituindo a equação (3.32) em (3.31), vem:

$$dH = dq \dots\dots\dots(3.33)$$

Substituindo agora a equação (3.33) em (3.29), obtém-se:

$$dG = dq - TdS (P e T constantes) \dots\dots\dots(3.34)$$

Em um processo reversível, tem-se que:

$$dq = dq_{rev}$$

e, através da equação (3.25),

$$dq = dq_{rev} = TdS.....(3.35)$$

Substituindo a equação (3.35) em (3.34), vem,

$$dG = 0 \text{ (processo reversível)}$$

Sendo o processo irreversível, $q < q_{rev}$ e $dq < dq_{rev}$, assim:

$$dq < 0 \text{ (processo irreversível)}$$

Logo, para variáveis finitas:

$$\Delta G < 0, \text{ processo irreversível}$$

$$\Delta G = 0, \text{ processo reversível}$$

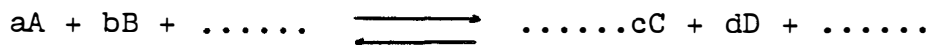
e ainda,

$$\Delta G < 0 \quad \text{reação espontânea}$$

$$\Delta G > 0 \quad \text{reação não espontânea}$$

Temos por definição uma energia livre de formação padrão (ΔG°_f), como a variação de energia livre que ocorre quando 1 mol de um composto em seu estado padrão se forma a partir de seus elementos, nos seus estados padrão. A Tabela 12 mostra os valores ΔG°_f a 298K para alguns compostos.

Tendo-se o valor de ΔG°_f para cada composto, pode-se calcular a variação de energia livre para qualquer reação:



assim:

$$\Delta G^0 = c \Delta G^0_f(C) + d \Delta G^0_f(D) + \dots - a \Delta G^0_f(A) - b \Delta G^0_f(B) \dots (3.36)$$

De uma maneira geral, a equação (3.36) pode ser escrita como:

$$\Delta G^0 = \Sigma \Delta G^0_f(\text{produtos}) - \Sigma \Delta G^0_f(\text{reagentes}) \dots (3.37)$$

A finalidade é a de relacionar esta grandeza ΔG com as quantidades reais de reagentes e produtos presentes quando a reação atinge o equilíbrio.

Relacionando a equação (3.14) com a (3.28), temos:

$$G = U + PV - TS$$

e por diferenciação

$$dG = dU + PdV + VdP - TdS - SdT \dots (3.38)$$

Utilizando-se a primeira lei da termodinâmica na equação (3.38), obtém-se:

$$dG = dq + VdP - TdS - SdT \dots (3.39)$$

e ainda sabendo que:

$$dq = TdS$$

Substituindo em (3.39), tem-se:

$$dG = VdP - SdT$$

Para variação da pressão, mantendo a temperatura constante, chega-se à:

$$dG = V dP \dots\dots\dots(3.40)$$

ou ainda, para um gás ideal:

$$V = nRT/P$$

Esta expressão na equação (3.40) fica:

$$dG = (nRT/P)dP \quad \text{ou}$$

$$dG = RT dP/P \dots\dots\dots(3.41)$$

onde a barra superposta refere-se a uma quantidade molar de material.

A integração da equação (3.41), tomando como um dos limites de integração a pressão P^0 igual a 1 atm, o que leva a ter o limite correspondente \bar{G} igual a \bar{G}^0 , deste modo:

$$\int_{\bar{G}^0}^{\bar{G}} dG = \int_{P^0}^P RT dP/P \quad \text{ou}$$

$$G - \bar{G}^0 = RT \ln P/P^0, \text{ como } P^0 = 1 \text{ atm,}$$

$$G - \bar{G}^0 = RT \ln P \dots\dots\dots(3.42)$$

onde:

G = energia livre molar a qualquer pressão.

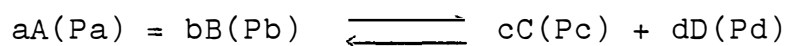
\bar{G}^0 = energia livre molar padrão

Se considerarmos n moles na equação (3.42), temos:

$$n\bar{G} - n\bar{G}^0 = nRT \ln P \dots\dots\dots(3.43)$$

Pode-se obter o relacionamento entre G^0 e a constante de equilíbrio a partir desta equação.

Para uma reação qualquer, temos:



onde os termos entre parênteses representam as pressões dos reagentes e dos produtos.

Através da equação (3.37), tem-se:

$$\Delta G = c\bar{G}(C) + d\bar{G}(D) - a\bar{G}(A) - b\bar{G}(B)$$

e empregando a equação (3.43), temos:

$$\Delta G = (c\bar{G}^0(C) + d\bar{G}^0(D) - a\bar{G}^0(A) - b\bar{G}^0(B)) + cRT\ln P_C + dRT\ln P_D - aRT\ln P_A - bRT\ln P_B$$

E, como o termo entre parênteses é igual a ΔG^0 , tem-se:

$$\Delta G = \Delta G^0 + cRT\ln P_C + dRT\ln P_D - aRT\ln P_A - bRT\ln P_B$$

Reagrupando os termos com logaritmos, temos:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT\ln P_C^c + RT\ln P_D^d - RT\ln P_A^a - RT\ln P_B^b$$

ou ainda:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT (\ln P_C^c + \ln P_D^d - \ln P_A^a - \ln P_B^b)$$

e aplicando a propriedade dos logaritmos, resulta:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln((P_C)^c(P_D)^d/(P_A)^a(P_B)^b) \dots \dots \dots (3.44)$$

em termos de concentração, a equação (3.44), fica:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln((C)^c(D)^d/(A)^a(B)^b) \dots \dots \dots (3.45)$$

onde a, b, c e d são os coeficientes estequiométricos da reação química.

Quando considerarmos uma determinada reação química no estado de equilíbrio (reagente e produtos em equilíbrio), temos $\Delta G = 0$, e, deste modo, da expressão (3.44) e (3.45) obtém-se:

$$0 = \Delta G^{\circ} + RT \ln [(P_C)^c (P_D)^d / (P_A)^a (P_B)^b]_{eq} \dots\dots\dots (3.46)$$

$$0 = \Delta G^{\circ} + RT \ln [(C)^c (D)^d / (A)^a (B)^b]_{eq} \dots\dots\dots (3.47)$$

onde os termos:

$$[(P_C)^c (P_D)^d / (P_A)^a (P_B)^b]_{eq} = [(C)^c (D)^d / (A)^a (B)^b]_{eq} = K = \text{constante de equilíbrio} \dots\dots (3.48)$$

Desta maneira, as equações (3.46) e (3.47) podem ser escritas da seguinte maneira:

$$\Delta G^{\circ} = -RT \ln K \dots\dots\dots (3.48a)$$

ou ainda:

$$K = \exp(-\Delta G^{\circ} / RT) \dots\dots\dots (3.49)$$

Pode ser verificado através da expressão (3.49), que, se ΔG° for negativo, o expoente será positivo, K será maior que a unidade e irá aumentar à medida que ΔG° se tornar mais negativo, ou seja, para $\Delta G < 0$, a reação será espontânea.

Com respeito às reações químicas envolvendo sólidos, suas concentrações já estão incluídas na própria constante de equilíbrio, pois a concentração de um sólido puro é por si mesmo uma constante e não é alterada pela reação química ou pela adição ou retirada de sólido, contanto

que um pouco de sólido esteja presente.

Uma outra equação importantíssima que pode ser obtida do desenvolvimento termodinâmico refere-se à relação entre a constante de equilíbrio e temperatura, com a variação da última. Todo o desenvolvimento teórico na obtenção de tal relação é descrita abaixo.

Utilizando-se da expressão (3.28), aplicada a uma reação em condições padrões, obtém-se:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \dots\dots\dots (3.50)$$

Considerando agora um sistema reversível e fechado (massa constante), a primeira lei da termodinâmica pode ser escrita da seguinte forma:

$$dU = dQ_{rev} - dW_{rev} \dots\dots\dots(3.51)$$

e a partir da segunda lei da termodinâmica

$$dQ_{rev} = Tds \dots\dots\dots(3.52)$$

e,

$$dW_{rev} = PdV \dots\dots\dots(3.53)$$

A substituição das equações (3.52) e (3.53) na equação (3.51), resulta:

$$dU = TdS - PdV \dots\dots\dots(3.54)$$

Da diferenciação da equação (3.14) obtém-se:

$$dH = dU + PdV + VdP \dots\dots\dots(3.55)$$

substituindo a equação (3.54) em (3.55), tem-se:

$$dH = TdS - PdV + PdV + VdP, \text{ ou:}$$

$$dH = TdS + VdP \dots\dots\dots(3.56)$$

Agora, da definição de energia livre e sua diferenciação, temos:

$$dG = dH - TdS - SdT \dots\dots\dots(3.57)$$

Substituindo a equação (3.56) na (3.57), obtém-se:

$$dG = TdS + VdP - TdS - SdT, \text{ ou:}$$

$$dG = VdP - SdT \dots\dots\dots(3.58)$$

sendo que a diferencial total de (3.58) é, por definição:

$$dG = (\partial G/\partial P)_T dP + (\partial G/\partial T)_P dT \dots\dots (3.59)$$

Assim, a comparação termo a termo das equações (3.58) e (3.59) leva às seguintes relações:

$$V = (\partial G/\partial P)_T \text{ e,}$$

$$-S = (\partial G/\partial T)_P \dots\dots\dots (3.60)$$

Aplicando a equação (3.60) a uma reação com reagentes e produtos no estado padrão, obtém-se:

$$\Delta S^\circ = -d(\Delta G^\circ)/dT \dots\dots\dots(3.61)$$

Utilizando-se das expressões (3.50) e (3.61), obtemos que:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ + T d(\Delta G^\circ)/dT \dots\dots\dots(3.62)$$

ou ainda:

$$\Delta H^{\circ}/T - \Delta G^{\circ}/T = -d(\Delta G^{\circ})/dT$$

e ordenando os termos, de modo a dar:

$$\Delta H^{\circ} = -RT^2 d(\Delta G^{\circ}/RT)/dT \dots\dots\dots(3.63)$$

A substituição da equação (3.49) na equação (3.63) resulta:

$$\begin{aligned} -\Delta H^{\circ} /RT^2 &= -dLnK/dT, \text{ ou} \\ dLnK/dT &= \Delta H^{\circ} /RT^2 \dots\dots\dots(3.64) \end{aligned}$$

Assim, a equação (3.64), que relaciona a constante de equilíbrio (K) com a temperatura, mostra que em uma reação exotérmica ($\Delta H^{\circ} < 0$), a constante de equilíbrio diminui à medida que a temperatura aumenta, e K aumentará com a temperatura em uma reação endotérmica ($\Delta H^{\circ} > 0$). Ordenando a equação (3.64) tem-se:

$$dLnK = (\Delta H^{\circ} /RT^2) dT$$

e integrando ambos os lados,

$$\int_K^{K_1} dLnK = \int_T^{T_1} (\Delta H^{\circ} /RT^2) dT \dots\dots\dots (3.65)$$

K = constante de equilíbrio à temperatura T

K₁ = constante de equilíbrio à temperatura T₁

A integral do lado direito da equação (3.65) pode ser facilmente resolvida no caso em que ΔH° (entalpia padrão) da reação possa ser considerada constante em relação à temperatura, assim:

$$LnK \Big|_K^{K_1} = -\Delta H^{\circ} /RT \Big|_T^{T_1}$$

logo,

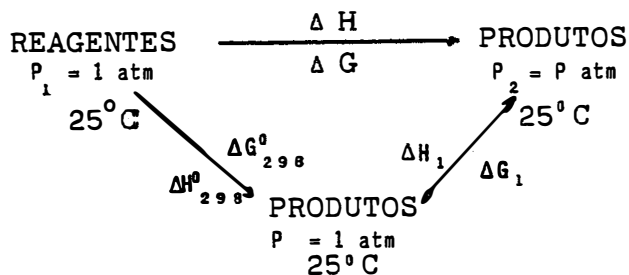
$$\ln(K_1/K) = (\Delta H^0/R) \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_1}\right) \dots\dots\dots (3.66)$$

Desta forma, o valor de K à temperatura T, pode ser obtida através de (3.66), para ΔH^0 constante e conhecido o valor de K_1 à temperatura T_1 (geralmente se conhece o valor de K_1 à temperatura de 298K).

No caso em que ΔH^0 não for constante com a temperatura, é necessário obter a equação que relacione estas duas variáveis e depois a equação (3.64) pode ser integrada rigorosamente.

Seria de grande utilidade a determinação de ΔG em um processo químico, onde a reação ocorre em uma determinada pressão, diferente da atmosférica.

Um processo conveniente, que pode ser utilizado para tal determinação, é observado a seguir:



onde são mostrados dois caminhos possíveis para a transformação dos reagentes a pressão atmosférica em seus produtos a uma pressão qualquer, sendo a temperatura constante.

Como ΔH e ΔG são funções de estado, pode-se escrever:

$$\Delta H = \Delta H_{298}^{\circ} + \Delta H_1 \text{ (3.67)}$$

$$\Delta G = \Delta G_{298}^{\circ} + \Delta G_1 \text{ (3.68)}$$

os valores de ΔH_{298}° e ΔG_{298}° são facilmente calculados, através dos dados incluídos na Tabela 12 e das equações (3.15) e (3.27).

Utilizando-se a equação (3.14) no sistema em estudo, obtém-se:

$$\Delta H_1 = \Delta U_1 + \Delta(PV)_1 \text{ (3.69)}$$

Como o processo ocorre à temperatura fixa (25°C) e admitindo que os reagentes e produtos comportam-se como um gás ideal, tem-se $\Delta U = 0$. Utilizando-se a equação dos gases ideais, $PV = nRT$, sendo T constante, o produto PV também será; logo:

$$\Delta(VP)_1 = 0, \text{ e}$$

$$\Delta H_1 = 0 \text{ (3.70)}$$

de (3.70) em (3.67), vem:

$$\Delta H = \Delta H_{298}^{\circ} \text{ (3.71)}$$

A segunda grandeza ΔG_1 é obtida através de energia livre de Gibbs, equação (3.28):

$$\Delta G_1 = \Delta H_1 - \Delta(TS)_1 \text{ (3.72)}$$

substituindo (3.70) em (3.72), e lembrando que T é constante:

$$\Delta G_1 = -T\Delta S_1 \text{ (3.73)}$$

Como a entropia é uma função de estado, pode-se considerar o caso mais conveniente, que é um processo reversível, sendo desta forma fornecido um trabalho máximo possível (trabalho pressão-volume), assim:

$$W_{rev} = W_{m\acute{a}x} = \int_{V_1}^{V_2} PdV \dots\dots\dots (3.74)$$

substituindo o valor de P por nRT/V na expressão (3.74) e resolvendo a integral, tem-se:

$$W_{m\acute{a}x} = nRT \ln(V_2/V_1) \dots\dots\dots (3.75)$$

Através da 1ª lei da termodinâmica e T constante, temos:

$$q_{rev} = W_{rev} \dots\dots\dots(3.76)$$

Substituindo em (3.75), tem-se:

$$q_{rev} = nRTL \ln V_2/V_1$$

ou ainda:

$$q_{rev} = nRTL \ln P_1/P_2 \dots\dots\dots(3.77)$$

substituindo a equação (3.25) na (3.77), obtém-se:

$$\Delta S_1 = nR \ln P_1/P_2 \dots\dots\dots(3.78)$$

de (3.78) em (3.73), tem-se:

$$\Delta G_1 = -nRTL \ln P_1/P_2$$

ou,

$$\Delta G_1 = nRTL \ln P_2/P_1 \dots\dots\dots(3.79)$$

substituindo a equação (3.79) na equação (3.68), obtém-se:

$$\Delta G = \Delta G_{298}^{\circ} + nRT \ln P_2 / P_1$$

como neste caso, $P_1 = 1 \text{ atm}$, tem-se:

$$\Delta G = \Delta G_{298}^{\circ} + nRT \ln P_2 \quad (3.80)$$

Todo desenvolvimento termodinâmico teórico aqui desenvolvido foi conduzido utilizando-se de SMITH & VAN NESS (1980) e PIMENTEL & SPRATLEY (1974).

3.2.3.2. Estimativas termodinâmicas do processo de síntese de uréia.

Os cálculos das variáveis termodinâmicas, para o sistema envolvendo a reação entre monóxido de carbono, enxofre e amônia anidra, são desenvolvidos neste trabalho, tendo como base de cálculo a reação envolvendo 0,64 moles de amônia anidra; 0,32 moles de monóxido de carbono e 0,32 moles de enxofre, quantidades estas de reagentes que poderiam produzir no máximo (com 100% de rendimento) 19,2 gramas de uréia.

O objetivo final de tais cálculos termodinâmicos foi determinar a relação entre a conversão de amônia anidra (reagente) em uréia (produto) em função da temperatura do processo.

As condições em que tal reação se processa não são os padrões, com relação à temperatura e pressão. Portanto, para determinar os valores termodinâmicos da reação ($\Delta H, \Delta G, \Delta S$, K), torna-se necessário obter um caminho adequado para os cálculos termodinâmicos. O sistema estudado foi

$\Delta H_p, \Delta G_p, \Delta S_p$ = Variação de entalpia, energia livre de Gibbs e entropia respectivamente, dos produtos ao passarem de 298K para 363K.

$\Delta H, \Delta G, \Delta S$ = Variação de entalpia, energia livre de Gibbs e entropia respectivamente, da reação a 1 atm e 363K.

Utilizando-se da expressão (3.18), obtém-se as relações:

$$\Delta H = \Delta H_R + \Delta H_{298}^{\circ} + \Delta H_p \dots\dots\dots(3.81)$$

$$\Delta S = \Delta S_R + \Delta S_{298}^{\circ} + \Delta S_p \dots\dots\dots(3.82)$$

$$\Delta G = \Delta G_R + \Delta G_{298}^{\circ} + \Delta G_p \dots\dots\dots(3.83)$$

a) Estimativa de $\Delta H_R, \Delta H_{298}^{\circ}, \Delta H_p$ e ΔH :

- A determinação de ΔH_R pode ser feita facilmente, através da equação (3.16), e, conhecendo as capacidades caloríficas dos reagentes, dado pela equação (3.23), tem-se:

$$\Delta H_R = [n^{NH_3} \int_{363}^{298} (a + bT + cT^{-2}) dT]_{NH_3} + [n^{CO} \int_{363}^{298} (a + bT + cT^{-2}) dT]_{CO} + [n^S \int_{363}^{298} (a + bT + cT^{-2}) dT]_S$$

e com os valores das constantes a, b, c de cada composto (NH_3, CO e S) expresso nas Tabelas 13 e 14, e ainda tendo:

$$n^{NH_3} = 0,64$$

$$n^{CO} = 0,32$$

$$n^S = 0,32$$

determina-se:

$$\Delta H_R = -625,243 \text{ cal}$$

- A determinação de ΔH_{298}^0 é feita utilizando-se a equação (3.15) e a Tabela 12, logo:

$$\Delta H_{298}^0 = -10.438,4 \text{ cal}$$

- O valor de ΔH_p é obtido de maneira semelhante a ΔH_R , chegando a:

$$\Delta H_p = 638,784 \text{ cal}$$

Assim, com os dados de ΔH_R , ΔH_{298}^0 e ΔH_p , e utilizando-se a equação (3.81), obtém-se:

$$\Delta H = -10.414,859 \text{ cal}$$

b) Estimativa de ΔS_R , ΔS_{298}^0 , ΔS_p e ΔS

- Através da equação (3.24), pode-se obter os valores de ΔS_R e ΔS_p , onde:

$$\Delta S_R = n^{NH_3} \int_{363}^{298} (a + bT + cT^{-2}) dT/T + n^{CO} \int_{363}^{298} (a + bT + cT^{-2}) dT/T + n^S \int_{363}^{298} (a + bT + cT^{-2}) dT/T$$

assim,

$$\Delta S_R = -1,9024 \text{ cal/K}$$

e,

$$\Delta S_p = n^{H_2} S \int_{298} (a + bT + cT^{-2}) dT/T + n^{CO(NH_2)_2} \int_{298} (a + bT + cT^{-2}) dT/T$$

com os valores das Tabelas 13 e 14, tem-se:

$$\Delta S_p m = 1,9419 \text{ cal/K}$$

- O valor de ΔS_{298}^0 é obtido facilmente através da equação (3.27) e com os dados da Tabela 12, deste modo:

$$\Delta S_{298}^0 = -17,996 \text{ cal/K}$$

Logo, de (3.82) temos:

$$\Delta S = -17,956 \text{ cal/K}$$

c) Estimativa de ΔG do processo a 363K

Da definição de energia livre de Gibbs, equação (3.28), tem-se:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

e com os dados de ΔH e ΔS já calculados para a temperatura de 363K, obtém-se:

$$\Delta G = -3.906,9 \text{ cal.}$$

Outros dados de ΔH , ΔG e ΔS , em função da temperatura, para a reação de síntese de uréia, à pressão atmosférica, utilizando-se monóxido de carbono (0,32 moles), e enxofre (0,32 moles) como reagentes, são mostrados

na Tabela 15, onde se verifica que os valores de ΔH e ΔS são praticamente independentes da temperatura de reação, enquanto a energia livre de Gibbs sofre uma variação significativa com relação à temperatura.

TABELA 15 - Dados da variação de entalpia, entropia e energia livre de Gibbs, para a reação de síntese (NH₃ - CO - S) de uréia a 1 atm de pressão.

TEMPERATURA DE REAÇÃO (K)	VARIAÇÃO DE ENTALPIA (cal)	VARIAÇÃO DA ENERGIA LIVRE (cal)	VARIAÇÃO DA ENTROPIA (cal/K)
298	-10438,4	-5068,8	-17,996
323	-10430,6	-4625,6	-17,972
333	-10429,5	-4446,8	-17,966
348	-10426,5	-4177,1	-17,958
353	-10425,9	-4087,1	-17,957
363	-10414,9	-3906,9	-17,956

Sistema 2 - Processo a temperatura constante

Devemos agora imaginar um processo para fazer os cálculos de modo a partir dos reagentes a 363K e pressão diferente da atmosférica e chegar aos produtos a 363K e pressão também distinta da atmosférica. Em virtude de serem conhecidos os calores de reação (ΔH , ΔG , ΔS) a 363K e pressão atmosférica (Sistema 1), o processo mais conveniente é o que inclui as reações a 363K a 1 atm. Conforme pode ser observado no seguinte diagrama esquemático:

onde v_v , HN_i e SN_i são o volume específico, entalpia inicial e entropia inicial da amônia, respectivamente.

O estado final é determinado pelas condições de vapor superaquecido, temperatura de 363K e volume específico de 2,94 ft³/1bm (183,5 cm³/g). Com estes dados e utilizando-se da Tabela 16, obtém-se as propriedades da amônia em tais condições:

$$p^{\text{NH}_3} = 135,24 \text{ lbf/in}^2 \text{ (9,38 Kgf/cm}^2 \text{)}$$

$$HN_f = 706,80 \text{ BTU/1bm} = 392,69 \text{ cal/g}$$

$$SN_f = 1,3418 \text{ BTU/1bmR} = 1,3418 \text{ cal/gK}$$

Com as condições final e inicial definidas termodinamicamente, tem-se:

$$\Delta H_N = HN_f - HN_i$$

$$\Delta H_N = -6,54 \text{ cal/g}$$

como foi utilizado na reação de síntese; 0,64 moles de amônia (10,88g), tem-se:

$$H_N = -71,15 \text{ cal.}$$

este valor (baixo) vem justificar o uso da equação (3.70).

O cálculo de ΔS_N é feito da mesma forma:

$$\Delta S_N = SN_f - SN_i$$

$$\Delta S_N = -0,272 \text{ cal/gK, ou}$$

$$\Delta S_N = -2,96 \text{ cal/K}$$

da equação (3.73), tem-se:

$$\Delta G_N = 1003,33 \text{ cal.}$$

TABELA 16 - Propriedades termodinâmicas da amônia no estado Superaquecido.

PRES. ABS. (lbf/in ²) (Temp. sat)	TEMPERATURA °F						
	0	40	80	120	180	200	
10 (-44.34)	v	28,58	31,20	33,78	36,35	40,17	41,45
	h	618,90	639,30	659,70	680,30	711,60	722,20
	s	1,48	1,52	1,56	1,60	1,65	1,66
15 (-27.29)	v	18,92	20,70	22,44	24,17	26,74	27,59
	h	617,20	638,20	658,90	679,60	711,10	721,70
	s	1,43	1,47	1,51	1,55	1,60	1,62
25 (-7.96)	v	11,19	12,30	13,37	14,43	15,99	16,50
	h	613,80	635,80	657,10	678,20	710,10	720,80
	s	1,36	1,41	1,45	1,49	1,54	1,56
35 (5.89)	v		8,69	9,48	10,25	11,38	11,75
	h		633,40	655,30	676,80	709,10	719,90
	s		1,37	1,41	1,45	1,50	1,52
46 (17.87)	v		6,54	7,16	7,75	8,62	8,91
	h		630,50	653,30	675,30	707,90	718,80
	s		1,33	1,37	1,41	1,47	1,48
60 (30.21)	v		4,93	5,43	5,90	6,58	6,80
	h		626,80	650,70	673,30	706,50	717,50
	s		1,29	1,34	1,38	1,43	1,45

Continua

Propriedades termodinâmicas da amônia no estado
Superaquecido (continuação)

PRES. ABS. (lbf/in ²) (Temp. sat)	TEMPERATURA °F						
	60	100	140	180	200	240	
70 (37.7)	v	4,40	4,82	5,22	5,62	5,81	6,19
	h	636,60	660,40	683,10	705,50	716,60	738,90
	s	1,29	1,34	1,38	1,41	1,43	1,46
90 (50.47)	v	3,35	3,70	4,02	4,33	4,48	4,79
	h	631,80	657,00	680,50	703,40	714,70	737,30
	s	1,26	1,30	1,34	1,38	1,40	1,43
100 (56.05)	v	2,99	3,30	3,60	3,88	4,02	4,29
	h	629,30	655,20	679,20	702,30	713,70	736,50
	s	1,24	1,29	1,33	1,37	1,39	1,42
140 (74.79)	v		2,29	2,52	2,73	2,83	3,03
	h		647,80	673,70	698,00	709,90	733,30
	s		1,24	1,28	1,32	1,34	1,38
180 (89.78)	v		1,72	1,91	2,08	2,17	2,33
	h		639,90	668,00	693,60	705,90	730,10
	s		1,20	1,25	1,29	1,31	1,34
240 (108.09)	v			1,38	1,52	1,59	1,71
	h			658,80	686,70	699,80	725,10
	s			1,20	1,25	1,27	1,31

Fonte: WYLEN e SONNTAG. (1973).

NOTA: v está em ft³/lbm, h em BTU/lbm e s em BTU/lbmR.

b) Estimativas de ΔH_c , ΔG_c e ΔS_c

- Utilizando-se os dados da Tabela 10 e, da expressão de Van Der Waals, sabendo ainda que a quantidade de monóxido de carbono utilizada foi de 0,32 moles, temperatura de reação de 363K, e volume do reator de 2 litros, obtém-se:

$$p^{\text{CO}} = 4,76 \text{ atm}$$

onde:

p^{CO} = pressão parcial de monóxido de carbono no reator.

Considerando que, para tais condições o monóxido de carbono comporta-se relativamente como um gás ideal, tem-se através da equação (3.70) que:

$$\Delta H_c = 0$$

e, utilizando-se a equação (3.79), sendo $R = 1,99 \text{ cal/mol K}$, tem-se:

$$\Delta G_c = 360,66 \text{ cal.}$$

Assim, através da equação (3.73), com $\Delta H_c = 0$ e T constante, obtém-se:

$$\Delta S_c = -0,9936 \text{ cal/K}$$

sendo ainda:

$$\Delta H_s = \Delta G_s = \Delta S_s = 0$$

$$\Delta H_u = \Delta G_u = \Delta S_u = 0$$

c) Estimativa de ΔH_H , ΔG_H e ΔS_H .

- Através da expressão de Van Der Waals e da Tabela 10, e utilizando-se a estequiometria da reação de síntese de uréia, obtém-se:

$$p_{\text{H}_2\text{S}} = 4,68 \text{ atm.}$$

onde:

$$p_{\text{H}_2\text{S}} = \text{pressão parcial do gás sulfídrico.}$$

Como trata-se de uma pressão relativamente baixa, considera-se um comportamento ideal para tal gás; logo:

$$\Delta H_H = 0$$

e utilizando-se da equação (3.79), obtém-se:

$$\Delta G_H = -356,75 \text{ cal}$$

através da equação (3.73):

$$\Delta S_H = 0,9828 \text{ cal/K}$$

d) Estimativa de ΔH_1 , ΔG_1 e ΔS_1

O balanço energético do Sistema 2 forneceu o seguinte resultado:

$$\Delta H_1 = \Delta H - \Delta H_N - \Delta H_C - \Delta H_S - \Delta H_U - \Delta H_H \dots\dots(3.84)$$

$$\Delta G_1 = \Delta G - \Delta G_N - \Delta G_C - \Delta G_S - \Delta G_U - \Delta G_H \dots\dots(3.85)$$

Deste modo, através das equações (3.84) e

(3.85) e dos dados obtidos no ítem 3.2.3.2. (Sistema 1 e Sistema 2), obteve-se:

$$\Delta H_1 = -10.353,71 \text{ cal}$$

$$\Delta G_1 = -4.914,14 \text{ cal}$$

e da equação (3.72) à temperatura constante:

$$\Delta G_1 = \Delta H_1 - T\Delta S_1$$

$$(\Delta G_1 - \Delta H_1)/T = -\Delta S_1$$

desta maneira:

$$\Delta S_1 = - 14.985 \text{ cal/K}$$

Utilizando-se do mesmo procedimento de cálculo, pode-se determinar os valores de ΔH_1 , ΔG_1 e ΔS_1 para outras temperaturas de reação, cujo resultado pode ser verificado na Tabela 17, que fornece os dados de variação de entalpia (ΔH_1), variação de energia livre de Gibbs (ΔG_1) e variação de entropia (ΔS_1), para a reação de síntese de uréia ($\text{CO} + \text{NH}_3 + \text{S}$) em condições onde a pressão é diferente da atmosférica. Já na Tabela 15 são observados os mesmos dados termodinâmicos, para a mesma reação, na pressão atmosférica. Em ambas as tabelas, nota-se que o valor de ΔH e ΔS é praticamente independente da temperatura; por outro lado, a energia livre (ΔG) é função da temperatura.

e) Estimativa da constante de equilíbrio, para várias temperaturas de reação.

Como o valor de ΔH é praticamente independente da temperatura de reação, a equação (3.64), que relaciona a constante de equilíbrio com a temperatura, pode ser integrada, resultando na equação (3.66):

$$\ln K_1/K = \Delta H^\circ / R (1/T - 1/T_1)$$

Quando se tem uma condição de equilíbrio, pode-se aplicar a equação (3.49) e, juntamente com os dados da Tabela 17, obter o valor K (constante de equilíbrio), para a reação de síntese de uréia a 25°C (298K):

$$K(298 \text{ K}) = \exp(-\Delta G^\circ / RT),$$

onde:

K (298 K) = constante de equilíbrio a 298 K

ΔG° = variação de energia livre de Gibbs a 298 K

R = constante universal dos gases (1,99 cal/mol K)

T = temperatura absoluta.

TABELA 17 - Dados da variação de entalpia, entropia e energia livre de Gibbs, para a reação de síntese ($\text{NH}_3 - \text{CO} - \text{S}$) de uréia a temperatura constante e pressão superior à atmosférica.

TEMPERATURA DE REAÇÃO (K)	VARIAÇÃO DE ENTALPIA (cal)	VARIAÇÃO DA ENERGIA LIVRE (cal)	VARIAÇÃO DA ENTROPIA (cal/K)
298	-10338,4	-5914,3	-14,846
323	-10347,7	-5542,0	-14,878
333	-10344,9	-5391,6	-14,875
348	-10348,6	-5164,5	-14,897
353	-10350,4	-5088,6	-14,906
363	-10353,7	-4914,1	-14,985

desta forma:

$$K(298 \text{ K}) = 2,14 \cdot 10^4$$

Utilizando-se agora da equação (3.66), determina-se a constante de equilíbrio a uma temperatura T_1 , qualquer, a partir de um valor conhecido à temperatura T ($K(298\text{K})$), sendo estes valores de $K(T)$ mostrados na Tabela 18. Tais dados mostram que, para uma reação exotérmica, a constante de equilíbrio (K) diminui à medida que a temperatura aumenta. Analogamente, K aumentará com a temperatura em uma reação endotérmica.

Utilizando-se os dados da Tabela 18 e locando $\ln K$ contra o inverso da temperatura absoluta, a equação (3.49) indica que a forma gráfica deve ser uma reta; este método é conveniente e exato para extrapolar os dados da constante de equilíbrio. A Figura 22 ilustra a linearidade aproximada desta relação, para a reação de síntese de uréia.

TABELA 18 - Valores da constante de equilíbrio e conversão de amônia em uréia no sistema de reação NH_3 -CO-S.

TEMPERATURA DE REAÇÃO (K)	CONSTANTE DE EQUILIBRIO(K)	$\ln K$	$1/T \times 10^4$ (K^{-1})	CONVERSÃO DE AMÔNIA EM URÉIA (%)
298	21400,0	9,97	33,6	92,5
323	5551,4	8,62	31,0	88,4
333	3424,8	8,14	30,0	86,5
348	1748,2	7,47	28,7	83,3
353	1415,0	7,25	28,3	82,2
363	943,4	6,85	27,6	79,8
393	316,4	5,76	25,5	71,9
423	123,9	4,82	23,6	63,2
448	62,4	4,13	22,3	55,7
473	33,8	3,52	21,1	48,1
498	19,5	2,97	20,1	41,0
523	11,8	2,47	19,1	34,4

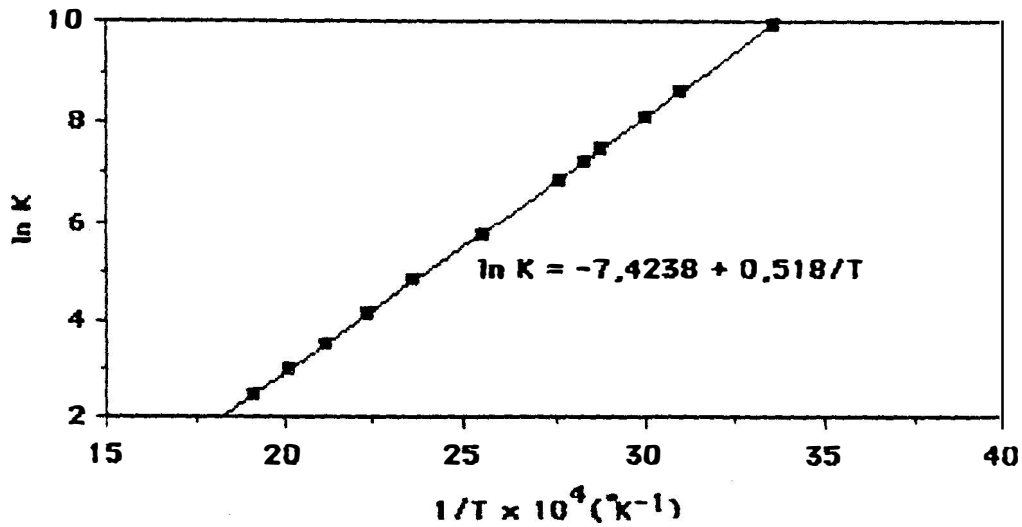


FIGURA 22. Constantes de equilíbrio para a reação de síntese de uréia, em função da temperatura.

Dados sobre esta mesma relação, para algumas reações são mostradas na Figura 23.

Com o auxílio da constante de equilíbrio, pode-se calcular a composição de equilíbrio (para várias temperaturas que resultaria da reação entre o monóxido de carbono, amônia anidra e enxofre na síntese de uréia.

Partindo do princípio de que, para a reação-base, utilizou-se de 0,64 moles de amônia e 0,32 moles de monóxido de carbono como reagentes e, através da Tabela 18, que contém os dados da constante de equilíbrio para várias temperaturas e, ainda, admitindo que a concentração molar da uréia e do enxofre é praticamente constante ao longo da reação, portanto já estão incluídos na própria constante de equilíbrio, tem-se, a partir da equação (3.48), que:

$$K_{eq} = [H_2S]_{eq} / [NH_3]_{eq}^2 \cdot [CO]_{eq} \dots \dots \dots (3.86)$$

e supondo-se que x moles de ácido sulfídrico são encontrados em uma condição de equilíbrio, pode-se concluir que foram consumidos $2x$ moles de amônia anidra e x moles de monóxido de carbono. Levando ainda em consideração que 0,64 moles de amônia anidra e 0,32 moles de monóxido de carbono são admitidos inicialmente dentro do reator (volume de 2 litros), pode-se dizer que:

$[H_2S]_{eq}$ = concentração molar de gás sulfídrico no equilíbrio.

$[NH_3]_{eq}$ = concentração molar de amônia anidra no equilíbrio.

$[CO]_{eq}$ = concentração molar de monóxido de carbono no equilíbrio.

sendo:

$$[H_2S]_{eq} = (x/2)\text{molar}$$

$$[NH_3]_{eq} = (0,64 - 2x)/2 = (0,32 - x)\text{molar}$$

$$[CO]_{eq} = (0,32 - x)/2 = (0,16 - x/2)\text{molar},$$

Para uma temperatura de reação de 298K, no estado de equilíbrio, a partir da equação (3.86), tem-se:

$$K_{eq} = (x/2)/(0,32 - x)^2 \cdot (0,16 - x/2)$$

Com o valor de K_{eq} a 298 K, igual a $2,14 \cdot 10^4$ (Tabela 18), resolvendo a expressão acima chega-se ao resultado de x igual a 0,296 moles. Logo, a conversão dos reagentes em produtos no estado de equilíbrio a 298 K foi:

$$\text{conversão de } NH_3 = \text{conversão CO} = (0,296/0,32) \cdot 100 = 92,5\%$$

Assim, em tais condições de operação (temperatura e quantidade de reagentes), 92,5% dos reagentes (es-

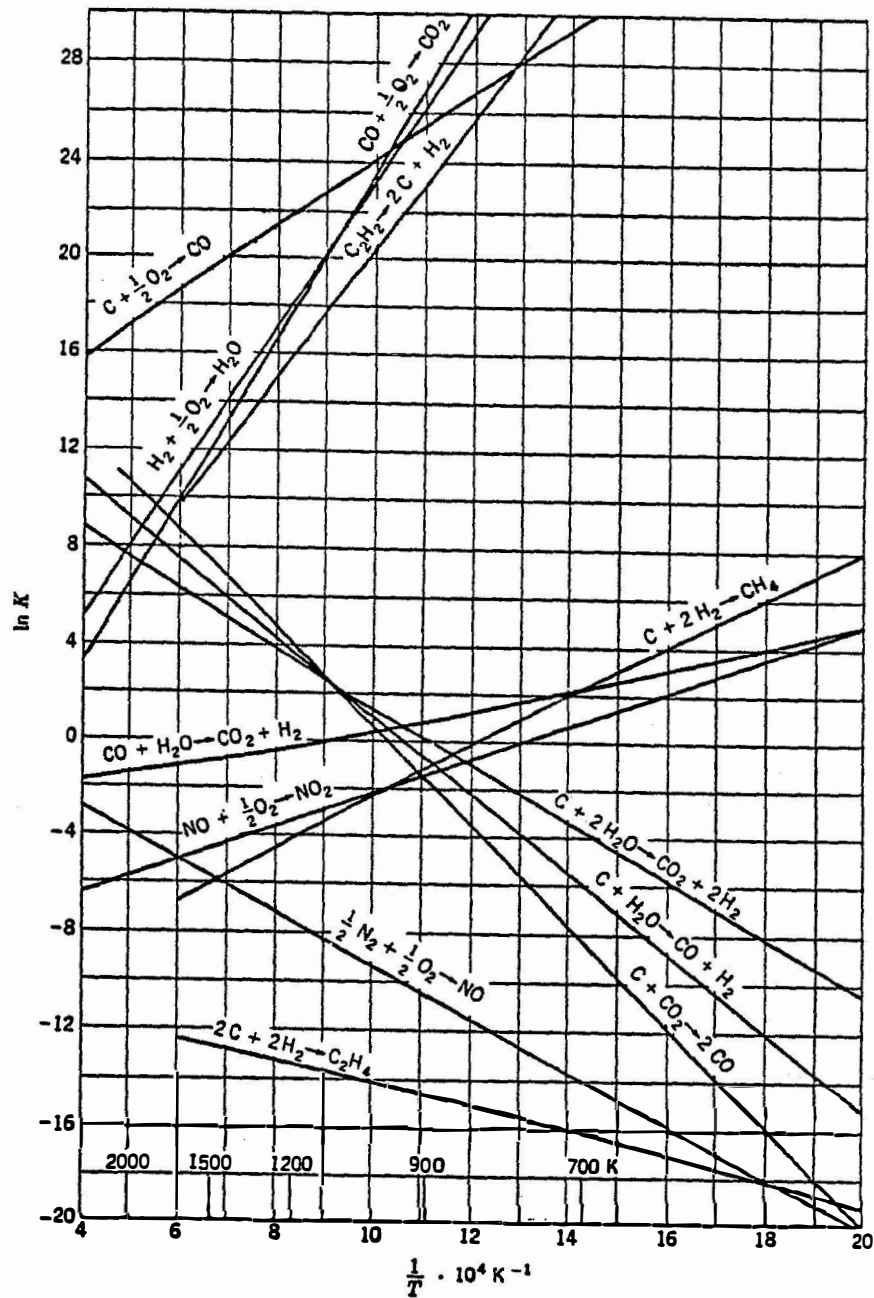


FIGURA 23 Constantes de equilíbrio de algumas reações comuns em função da temperatura

Fonte: SMITH & VAN NESS (1980).

tequiométrico) é convertido em produto (uréia) no estado de equilíbrio (rendimento máximo).

A Tabela 18 apresenta os dados de conversão de amônia e monóxido de carbono em produtos (uréia e sulfeto de hidrogênio), para várias temperaturas, e, com auxílio desta tabela, construiu-se a Figura 24, que mostra o relacionamento da temperatura com o rendimento (conversão de amônia em uréia) na síntese de uréia, onde observa-se uma diminuição do rendimento com o aumento da temperatura de reação, que vem de acordo com o princípio de Le Chatelier, indicando que, havendo liberação de calor (reação exotérmica), uma elevação na temperatura deslocaria o equilíbrio no sentido endotérmico, ou seja, no sentido dos reagentes.

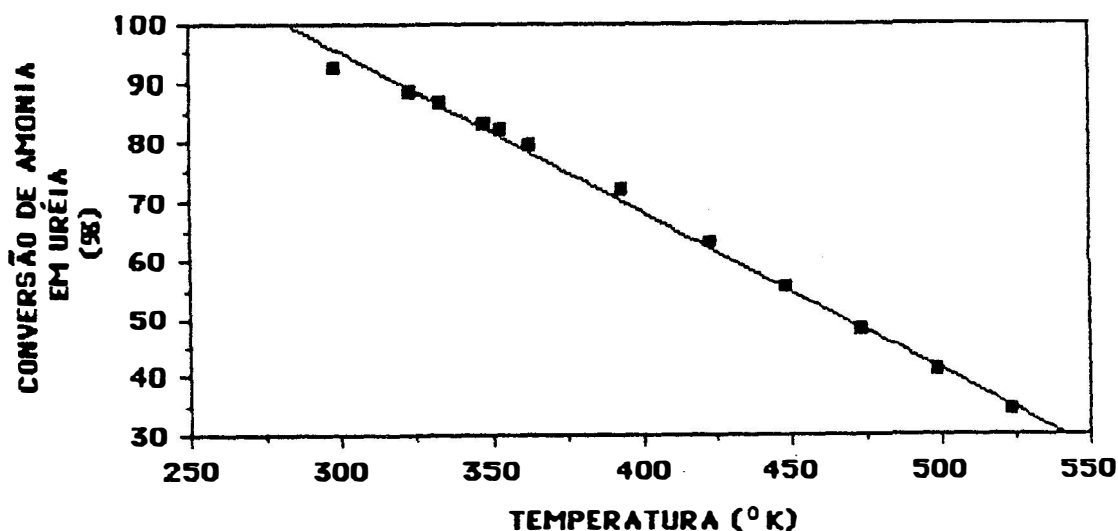


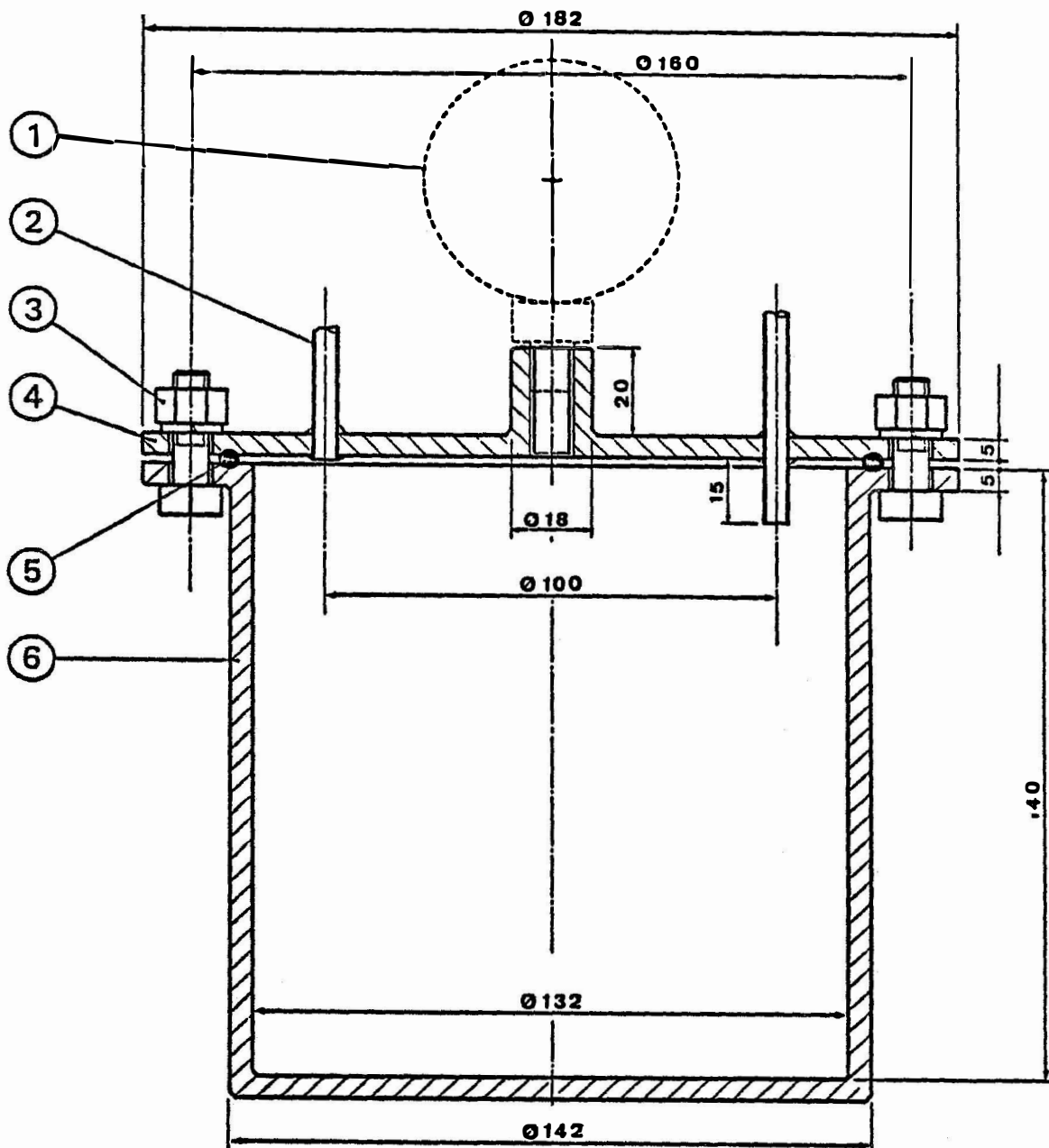
FIGURA 24. Relação da temperatura com o rendimento do processo de síntese de uréia.

3.2.3.3. Descrição do sistema de síntese de uréia.

A reação de síntese de uréia, envolvendo monóxido de carbono, enxofre e amônia anidra como reagentes, metanol como solvente de reação e sulfeto de hidrogênio como autocatalizador (FRANZ e APPLGATH, 1961), ocorreu no interior de um reator de aço inoxidável, mostrado na Figura 25, com pressão máxima de operação da ordem de 28 Kgf/cm². Tal reação é representada estequiometricamente por:



O primeiro passo executado foi adicionar enxofre e metanol no interior do reator. Após ajustar corretamente a tampa do cilindro de reação, o reator foi fechado e, com auxílio de uma bomba mecânica, a pressão em seu interior foi reduzida até aproximadamente 500 mmHg (0,63 atm). Em seguida, o reator foi colocado em um banho de gelo seco, etanol e acetona, a uma temperatura aproximada de -74°C, após 20 minutos neste banho, novamente utilizando-se da bomba mecânica, foi feito vácuo no interior do reator, até uma pressão interna da ordem de 1 mmHg, através da válvula V₄, sendo em seguida fechada tal válvula. Tal procedimento foi realizado para facilitar a entrada dos outros gases (NH₃, CO e H₂S) para o interior do reator.



- 1 - Manômetro de aço inoxidável (0 -1000 psig)
- 2 - Tubo de aço inoxidável 316 ($\phi = 1/4$ in)
- 3 - Parafuso de aço inoxidável rosca M8
- 4 - Tampa do reator (aço inoxidável 316)
- 5 - O-ring $\phi = 145$ mm
- 6 - Vaso de reação (aço inoxidável 316)

FIGURA 25. Reator utilizado na síntese de uréia.

O passo seguinte consistiu em introduzir o sulfeto de hidrogênio (H_2S) e os gases reagentes (NH_3 e CO) no interior do reator. Antes, porém, os recipientes contendo sulfeto de hidrogênio e amônia anidra, foram conectados ao sistema de reação (reator), através de tubulações de aço inoxidável ($\emptyset = 1/4''$) e válvulas miniaturas tipo esfera, também de aço inoxidável, esquema este que pode ser observado na Figura 26. Ainda através da válvula V_3 , foi ligado o sistema de vácuo (linha de vidro e bomba mecânica) ao reator. Deste modo, abrindo-se as válvulas V_1 , V_2 , V_3 e V_4 , realizou-se vácuo em toda linha (até aproximadamente 1 mmHg), fechando-se em seguida pela ordem as válvulas V_1 , V_4 , V_2 e V_3 .

Adicionou-se a seguir sulfeto de hidrogênio (produzido no sistema descrito no item 3.2.2.1.) no interior do reator, com a abertura das válvulas V e V_1 . Após a transferência por diferença de pressão, as válvulas V e V_1 foram fechadas.

Em uma próxima etapa, a amônia anidra foi introduzida no interior do reator, através da abertura em sequência das válvulas V_6 , V_2 e V_4 . Após um determinado tempo de transferência (~ 1 minuto) as válvulas V_6 , V_2 e V_4 foram fechadas e os recipientes de H_2S e NH_3 retirados do sistema de reação.

Por último, o monóxido de carbono contido em um cilindro padrão (quimicamente puro, pureza mínima de 99%, com pressão interna de 95 Kgf/cm^2), foi então carregado ao reator, através da tubulação de aço inoxidável ($\emptyset = 1/4''$), interligadas pelas válvulas V_2 e V_4 e pelo regulador de pres

são C2 (modelo TS-W, com manômetro de entrada 0-280Kfg/cm² e saída 0-28 Kgf/cm²), sendo tal esquema observado na Figura 27. A quantidade de monóxido de carbono introduzido no reator foi controlada pela relação pressão-volume-temperatura. Sendo conhecido o volume (2 litros) e a temperatura (-74°C ou 199 K), foi possível calcular, através da equação de Van Der Waals e com auxílio da Tabela 10, a pressão de monóxido de carbono (P^{CO}), a ser mantida no interior do reator para obter-se o montante (moles) desejado deste reagente no vaso de reação (reator). Desta forma:

$$P_A^{CO} = [(n^{CO} \cdot 0,082.199)/(2 - n^{CO} \cdot 0,03985)] - 1,485.(n^{CO})^2/4$$

$$P_A^{CO} = [(16,318n^{CO})/(2-n^{CO}.0,03985)] - 0,3713.(n^{CO})^2 \dots\dots\dots(3.87)$$

$$P_M^{CO} = (16,318n^{CO})/(2 - n^{CO}.0,03985) - 0,3713(n^{CO})^2-1 \dots\dots\dots(3.88)$$

onde:

P_A^{CO} = Pressão absoluta de monóxido de carbono no reator.

P_M^{CO} = Pressão manométrica de monóxido de carbono no reator.

n^{CO} = Números de moles de monóxido de carbono a ser introduzido no reator.

Assim, conhecendo-se a quantidade em moles de monóxido de carbono a ser introduzido no reator (n^{CO}) e, utilizando-se a expressão (3.88), pode-se determinar o valor de P_M^{CO}. Sendo este valor observado no regular C₂ e no manômetro M (figura 27).

São fechadas em seguida as válvulas V₂ e V₄

e o cilindro de monóxido de carbono desconectado do reator.

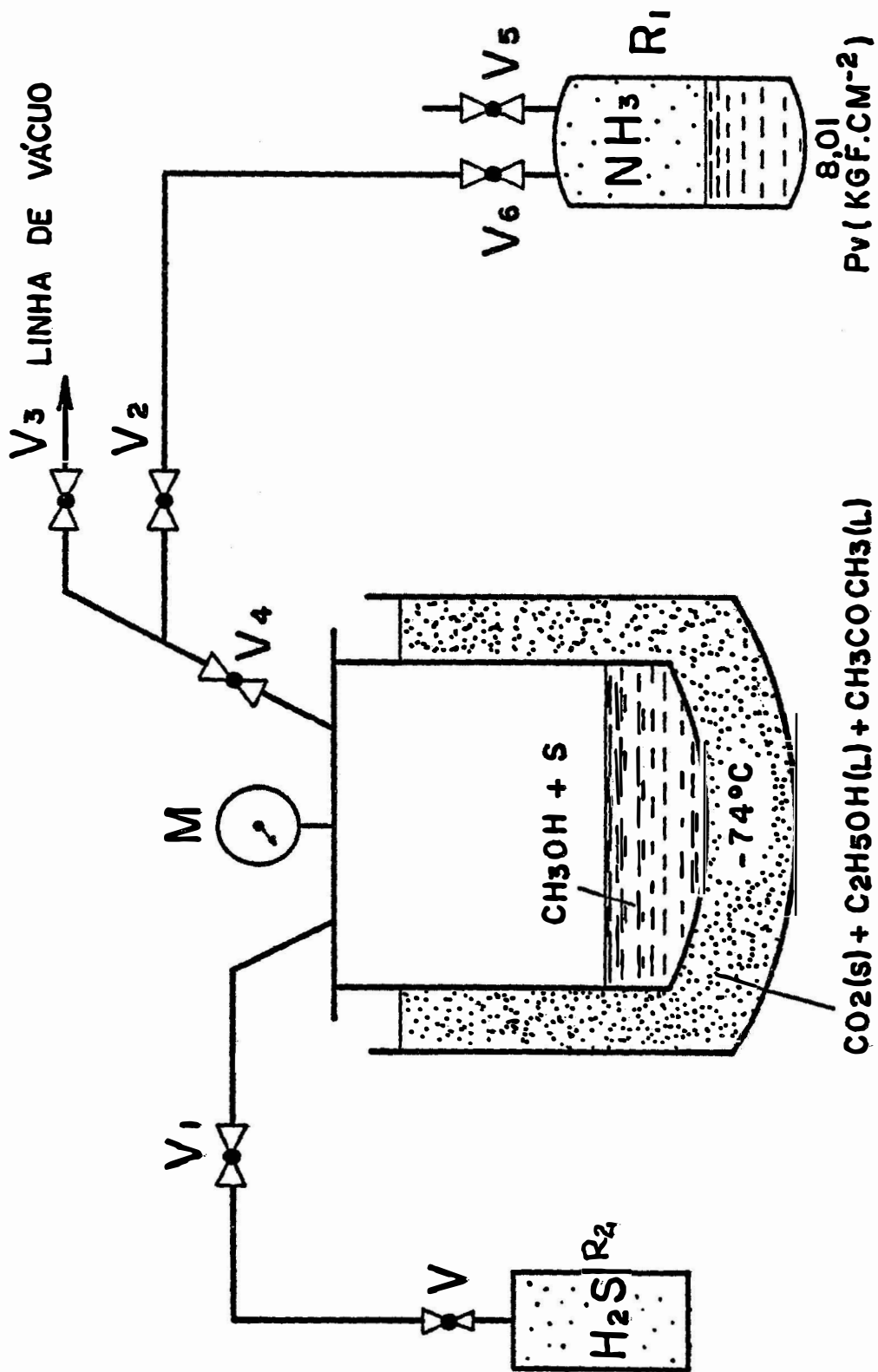


FIGURA 26. Sistema de admissão de amônia anidra e sulfeto de hidrogênio no interior do reator.

Logo após, o reator foi retirado do banho de gelo seco, e ao atingir a temperatura ambiente, foi colocado em um sistema de aquecimento (manta metálica), como pode ser observado na Figura 28.

Como no mecanismo de reação entre o monóxido de carbono, amônia anidra e enxofre, a temperatura deveria ser mantida constante (reação isotérmica), foi utilizado um controlador de temperatura (descrito no item 3.1.3.1.). A potência fornecida pelo sistema de aquecimento foi controlada por meio de um potenciômetro conectado na linha; desta maneira foi utilizada uma potência de 1000 W no início da reação, para que fosse possível atingir rapidamente a temperatura de síntese (90°C), o que ocorria após aproximadamente 10 minutos, quando então a potência foi reduzida a 300 W, com o objetivo de apenas manter a temperatura constante.

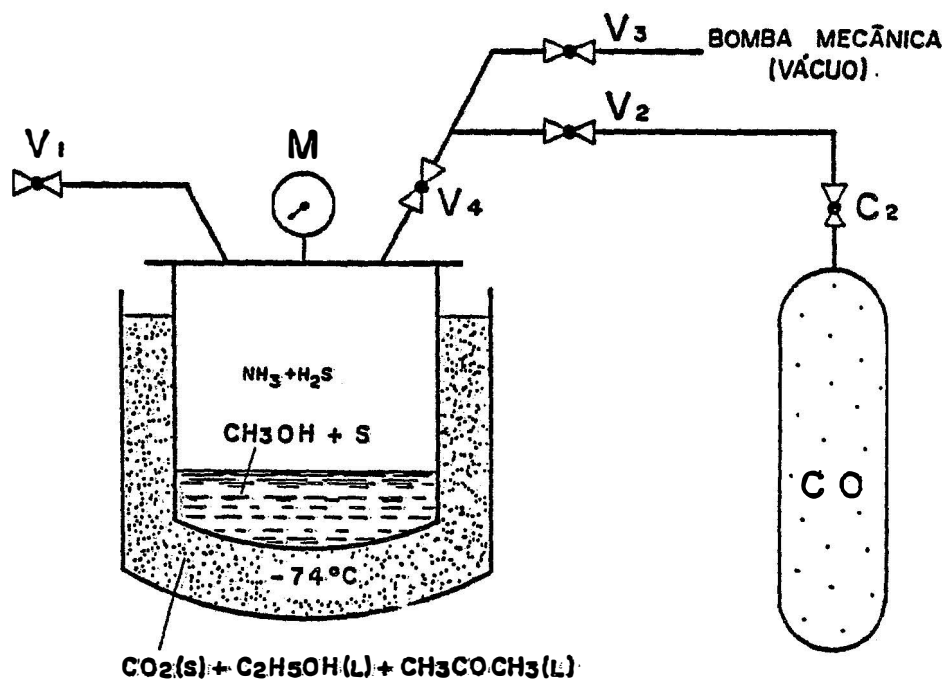


Figura 27. Sistema de admissão de monóxido de carbono no interior do reator.

Ao final do período de reação, o controlador de temperatura foi desligado e em seguida a jaqueta aquecedora retirada da parede do reator e este resfriado até a temperatura ambiente. Os gases existentes no interior do reator foram retirados através da válvula V_1 , passando através de uma solução de ácido sulfúrico 3N, solução de acetado de zinco, cádmio e ácido acético glacial, em sequência, com a finalidade de reter amônia anidra e sulfeto de hidrogênio respectivamente. Esta etapa tem, portanto, a finalidade de recuperar amônia que não foi consumida no processo de síntese,

15

principalmente quando se trabalha com N, e evitar que o ácido sulfídrico, por ser altamente tóxico, seja liberado para a atmosfera. Tal esquema de retenção é mostrado na Figura 29. O reator foi aberto somente quando a sua pressão interna atingiu a pressão atmosférica. Após a retirada da solução uréia-metanol, contida no interior do reator, este teve sua parede interna lavada com metanol, sendo esta incorporada à solução uréia-metanol inicial. Esta solução final foi colocada em um recipiente de vidro e aquecida (aproximadamente 50°C), eliminando se desta forma o metanol

resultando em uma pasta de uréia e enxofre não reagido. Sobre este produto foi então adicionado água suficiente para dissolver toda a uréia, ficando o enxofre insolúvel, sendo este separado por filtragem (filtragem a vácuo, com filtro 0,45 μ m) e a solução final (uréia-água) seca em uma chapa aquecedora (forno) a uma temperatura de aproximadamente 40°C, cristalizando o produto final.

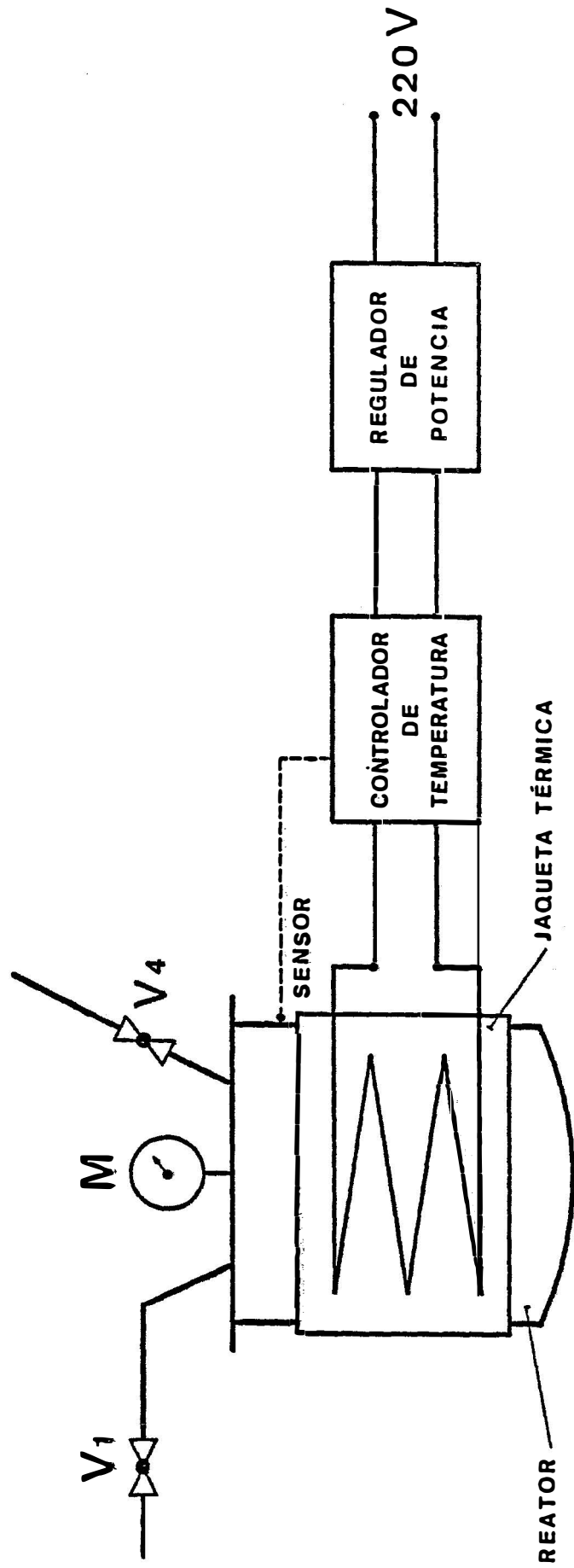
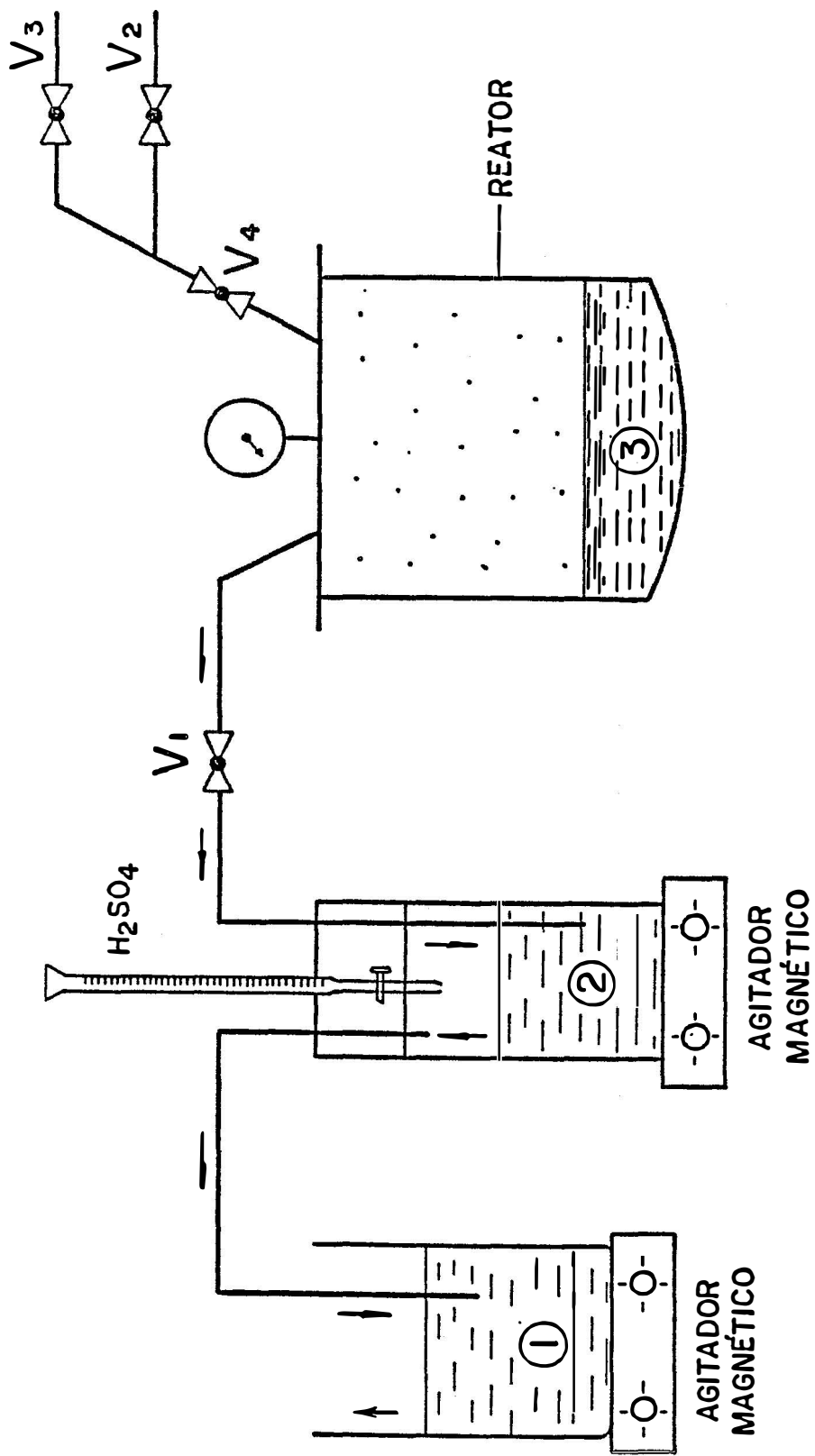


FIGURA 28. Sistema de aquecimento e controle de temperatura da reação de síntese de uréia.



1. Solução de acetato de cádmio, acetato de zinco e ácido acético glacial (reter sulfeto de hidrogênio).
2. Solução de ácido sulfúrico 3N (reter amônia).
3. Solução uréia - metanol

FIGURA 29. Esquema de retenção de amônia anidra e sulfeto de hidrogênio que sai do reator ao final do processo. . 110.

3.2.3.4. Influência da quantidade de reagentes.

Utilizando-se o sistema descrito no item 3.2.3.3., foram desenvolvidos testes preliminares, onde estudou-se a influência da concentração dos reagentes no processo de síntese de uréia. Em todos os testes foi utilizado amônia anidra na forma isotópica natural.

O teste-base envolveu a reação entre amônia anidra, monóxido de carbono e enxofre a uma temperatura de 90°C e tempo de reação de 90 Minutos. A escolha destes valores foi realizada segundo considerações termodinâmicas e dados da literatura, procurando-se um compromisso de maior rendimento com menor tempo de reação.

Duas condições diferentes em termos de concentração de reagentes foram avaliadas:

a) reação envolvendo 0,35 moles de amônia anidra (5,9g); 0,26 moles de monóxido de carbono (7,3g); 0,26 moles de enxofre (8,32g); 0,3 gramas de sulfeto de hidrogênio e 38,3 gramas de metanol.

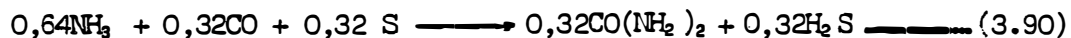
Em tal condição, utilizou-se de 50% em excesso para os reagents monóxido de carbono e enxofre, sendo a amônia anidra o reagente limitante da reação.



Assim, a quantidade máxima de uréia que poderia ser alcançada em tal condição seria de 0,175 moles ou 10,5 gramas (100% de rendimento).

b) reação envolvendo 0,64 moles de amônia anidra (10,9g); 0,32 moles de monóxido de carbono (8,96 g); 0,32 moles de enxofre (10,24g); 0,5 gramas de sulfeto de hidrogênio e 47,0 gramas de metanol.

Nesta condição, nenhum reagente foi adicionado em excesso, e a reação-base ficou:



tendo assim um limite máximo de produção (100% de rendimento) de 0,32 moles de uréia ou 19,2 gramas.

3.2.3.5. Análise da uréia sintetizada.

A determinação do N total das amostras de ureia sintetizadas foram realizadas, segundo metodologia convencional de KJELDAHL (BREMNER, 1965).

O teor de N-uréia foi obtido com a utilização do método colorimétrico, proposto por MULVANEY & BREMMER (1979). Tal método envolve a reação de uma alíquota de amostra com diacetilmonoxina e tiosemicarbazida na presença de ácido fosfórico e ácido sulfúrico.

A determinação de Ferro, Enxofre e Biureto contidos nas amostras de uréia foram realizadas no Laboratório de Química Agrícola da Ultrafértil (São Paulo). Para a determinação de ferro e enxofre foi utilizada a técnica de absorção atômica, enquanto que, para a determinação de biureto, empregou-se o método colorimétrico, envolvendo reação de complexação com cobre, conforme descrito por HORWITZ & CHICHILO (1970).

3.2.3.6. Síntese de uréia enriquecida em ^{15}N .

A síntese de uréia enriquecida em ^{15}N seguiu o mesmo sistema descrito no ítem 3.2.3.3., nas mesmas condições envolvendo quantidades de reagentes do ítem 3.2.3.4., partindo porém de um sulfato de amônio enriquecido a 5 átomos % em ^{15}N , produto este obtido no próprio laboratório de isótopos estáveis e hidrologia do centro de Energia Nuclear na Agricultura (CENA/USP), pelo método de cromatografia de troca catiônica. (TRIVELIN *et alli*, 1977).

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.

4.1. PRODUÇÃO DE AMÔNIA ANIDRA.

4.1.1. Influência da temperatura na produção de amônia anidra em função do tempo de reação.

De acordo com o procedimento descrito no item 3.2.1.4.1. verificou-se a influência da temperatura na produção de amônia anidra em função do tempo de reação.

Pode ser verificado na Tabela 19 os dados de produção de amônia anidra, com os quais foi elaborada a Figura 30. Observou-se a variação do rendimento com o tempo de reação para diferentes temperaturas, onde um ajuste quadrático foi verificado para as três temperaturas em questão. Outro fato que pode ser analisado através da Figura 30 é que, para a temperatura de 60°C (t_1), ocorre uma variação de

12% no rendimento quando se varia o tempo de reação de 90 para 210 minutos. Já para a temperatura de 75°C (t_3) tal

variação foi da ordem de 1,5%.

Utilizando-se a equação que representa a curva t_1 na Figura 30, determinou-se que o máximo de rendimento para a temperatura de 60°C ocorreu quando o tempo de rea-

ção atingiu 185 minutos, com um valor em torno de 76,5%. Já para as temperaturas de 70 e 75°C (t_2 e t_3) os resultados foram superiores, principalmente para t_3 , onde o rendimento foi sempre maior que 80%, em toda faixa de tempo de reação estudado. O máximo de rendimento para a temperatura t_2 ocorreu com o tempo de reação de 174 minutos, sendo igual a 81,8%; já para a temperatura t_3 o valor máximo ocorreu para um tempo 154,5 minutos e igual a 84,3%. Tais resultados mostraram que, com o aumento da temperatura de reação, o tempo para que seja atingido o rendimento máximo diminui. Uma outra análise da Figura 30 mostra que a partir de 150 minutos de reação, os rendimentos obtidos, utilizando-se as temperaturas de 70°C e 75°C não diferem significativamente e como tais condições os pontos de rendimento máximo ocorreram acima de 150 minutos (165 e 154,5 minutos respectivamente),

TABELA 19 - Influência da temperatura na produção de amônia anidra em função do tempo de reação, para uma massa de 51,0g de sulfato de amônio e fluxo de gás de arraste de 180cm³ N₂ /min.

TEMPERATURA DE REAÇÃO (°C)	TEMPO DE REAÇÃO (min)	PRODUÇÃO DE AMONIA ANIDRA (g)	RENDIMENTO (%)
60	90	8,34	63,4
	120	9,43	71,7
	150	9,77	74,3
	165	9,90	75,3
	210	9,94	75,6
70	90	9,82	74,7
	120	10,43	79,3
	150	10,68	81,2
	165	10,73	81,6
	210	10,60	80,6
75	90	10,73	81,6
	120	10,99	83,6
	150	11,16	84,9
	165	11,15	84,8
	210	10,93	83,1

optou-se pela utilização da temperatura de 70°C em todos os testes a serem realizados na linha de síntese de amônia anidra. Tal escolha foi também devido ao fato de se trabalhar com maior segurança, pois a pressão de vapor d'água aumenta significativamente da temperatura de 70°C para 75°C (233 mmHg para 289,1 mmHg), o que poderia acarretar na diminuição da pureza final da amônia anidra produzida.

$$R_1 = 28,6957 + 0,5174t - 0,0014t^2 \quad r = 0,99$$

$$R_2 = 51,6669 + 0,3475t - 0,0010t^2 \quad r = 1,00$$

$$R_3 = 67,559 + 0,2163t - 0,0007t^2 \quad r = 1,00$$

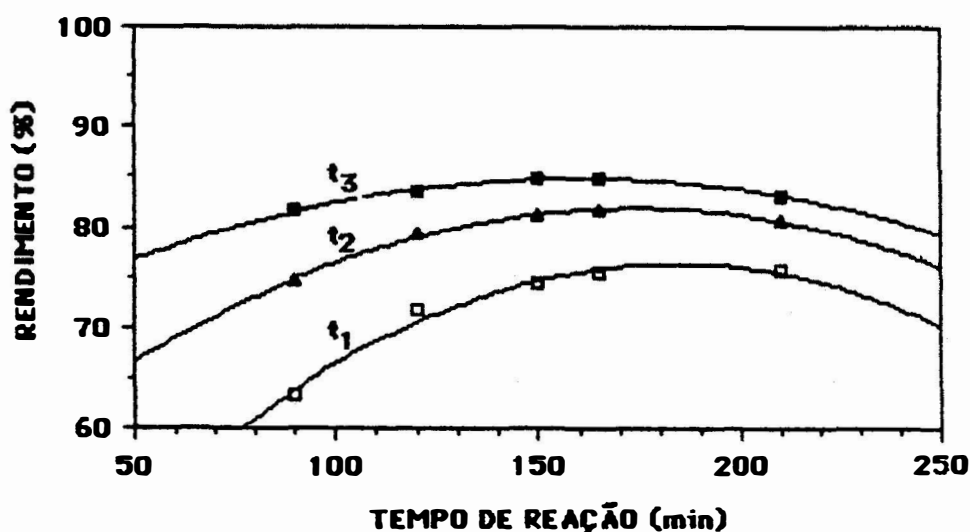


FIGURA 30 - Influência da temperatura na produção de amônia anidra em função do tempo de reação, para uma massa de 51,0g de sulfato de amônio e fluxo de gás de

arraste de 180 cm³N₂/min, onde t₁, t₂ e t₃ correspondem a 60, 70 e 75°C, respectivamente.

4.1.2. Influência do gás de arraste na produção de amônia anidra, em função do tempo de reação.

De acordo com o procedimento descrito no item 3.2.1.4.2., verificou-se a influência do fluxo de gás de arraste na produção de amônia anidra em função do tempo de reação. Na Tabela 20 estão reunidos os dados de produção de amônia anidra, através dos quais foi elaborada a Figura 31, que apresenta os resultados experimentais em termos de produção de NH_3 (gramas) e o rendimento (%), para cada situação envolvendo o fluxo de nitrogênio e o tempo de reação.

TABELA 20 - Dados da produção (g) e rendimento (%) do processo de síntese de amônia anidra, para diferentes fluxos de gás de arraste (140, 180 e 220 $\text{cm}^3 \text{N}_2/\text{min}$) em função do tempo de reação e massa de sulfato de amônio de 72,6g.

FLUXO DE NITROGENIO (cm^3/min)	TEMPO DE REAÇÃO (min)	TITULAÇÃO		PESAGEM	
		Amônia anidra (g)	Rendimento (%)	Amônia anidra (g)	Rendimento (%)
140	75	12,10	64,7	12,2	65,2
	120	14,13	75,5	13,8	73,8
	165	14,87	79,5	14,6	78,0
	210	15,36	82,1	15,3	81,8
	255	14,84	79,3	14,6	78,0
180	75	12,65	67,6	12,6	67,2
	120	14,58	77,9	14,5	77,5
	165	15,04	80,4	15,0	80,2
	210	15,80	84,4	15,7	83,9
	255	15,30	82,0	15,2	81,2
220	75	13,75	73,5	13,6	72,7
	120	14,87	79,5	14,8	79,1
	165	15,06	80,5	15,0	80,2
	210	15,06	80,5	15,0	80,2
	255	14,95	79,9	14,9	79,6

Os dados obtidos para os três valores de fluxo de arraste, em função do tempo de reação, ajustaram-se a um modelo quadrático nas condições estudadas, como é mostrado na Figura 31. Pode ser observado que a produção de amônia anidra (g) e o rendimento (%) não foram alterados significativamente com o fluxo de gás de arraste. Entretanto para o tempo de reação de 90 minutos, o fluxo de $220 \text{ cm}^3 \text{ N}_2 / \text{min}$ (F_3) apresentou resultados superiores aos dos fluxos F_1 e F_2 .

Outro fato importante que pode ser verificado na Tabela 20 e Figura 31 é que, para tempos de reação superior a 210 minutos, o rendimento do processo de produção de amônia anidra sofre um decréscimo, essa diminuição pode ser justificada devido ao fato da massa de sulfato de amônio ter sido praticamente toda consumida na reação com hidróxido de sódio. Assim, a quantidade de amônia anidra que entra no cilindro R_1 (Figura 12) por unidade de tempo, é inferior à quantidade que é arrastada do mesmo cilindro em igual intervalo de tempo; conseqüentemente, o rendimento final do processo vai decaindo com o tempo.

Pode-se obter da Figura 31 o máximo valor de produção e/ou rendimento para cada fluxo de gás de arraste utilizado. Tais valores foram obtidos através das equações representativas de cada fluxo de gás de arraste; inicialmente foram obtidos os tempos relativos aos rendimentos máximos, sendo estes iguais a 205, 210 e 196 minutos, referentes aos fluxos F_1 , F_2 e F_3 , respectivamente. Os valores máximos estimados foram:

$$V_{F_1} = 15,32 \text{ g (81,9\%)}$$

$$V_{F_2} = 15,66 \text{ g (83,7\%)}$$

$$V_{F_3} = 15,2 \text{ g (81,2\%)}$$

sendo:

V_{F_1} = Valor máximo para o fluxo de $140 \text{ cm}^3/\text{N}_2/\text{min}$.

V_{F_2} = Valor máximo para o fluxo de $180 \text{ cm}^3 \text{ N}_2/\text{min}$.

V_{F_3} = Valor máximo para o fluxo de $220 \text{ cm}^3 \text{ N}_2/\text{min}$.

$$P_1 = 7,4263 + 0,0772t - 1,887 \cdot 10^{-4} t^2 \quad r = 1,00$$

$$P_2 = 8,5557 + 0,0676t - 1,608 \cdot 10^{-4} t^2 \quad r = 0,99$$

$$P_3 = 11,6221 + 0,0366t - 9,347 \cdot 10^{-5} t^2 \quad r = 0,97$$

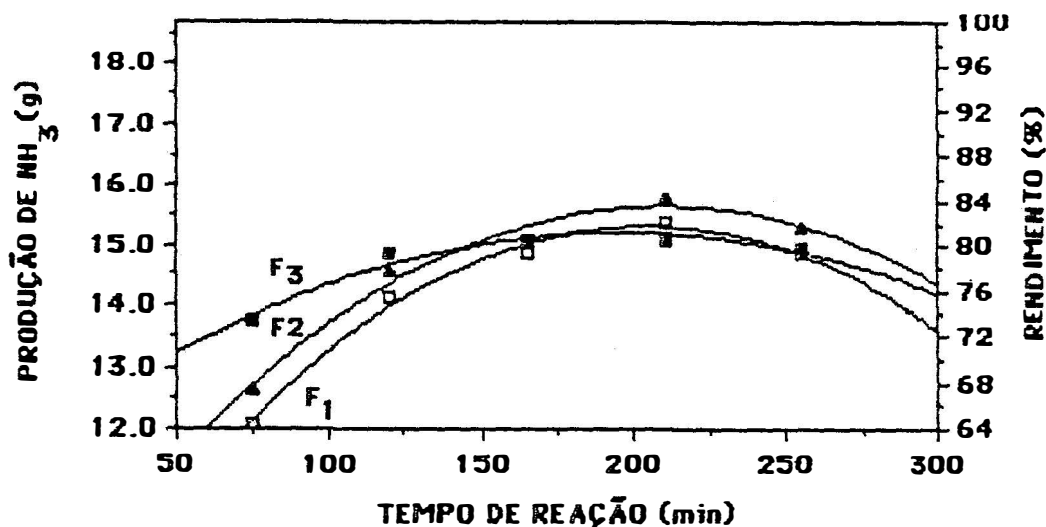


FIGURA 31. Produção (g) e rendimento (%) do processo de síntese de amônia anidra em função do tempo de reação, para diferentes fluxos de gás de arraste, e massa de sulfato de amônio de 72,6g, onde F₁, F₂ e F₃ correspondem a 140, 180 e $210 \text{ cm}^3 \text{ N}_2/\text{min}$ respectivamente.

Na Tabela 21, são apresentados os valores médios de 3 repetições da "perdas" parciais de amônia anidra ocorridas no sistema de produção (Figura 12), com auxílio dos quais foram elaboradas as Figuras 32 e 33. Foram considerados dois tipos principais de "perdas":

a) "Perdas" por arraste

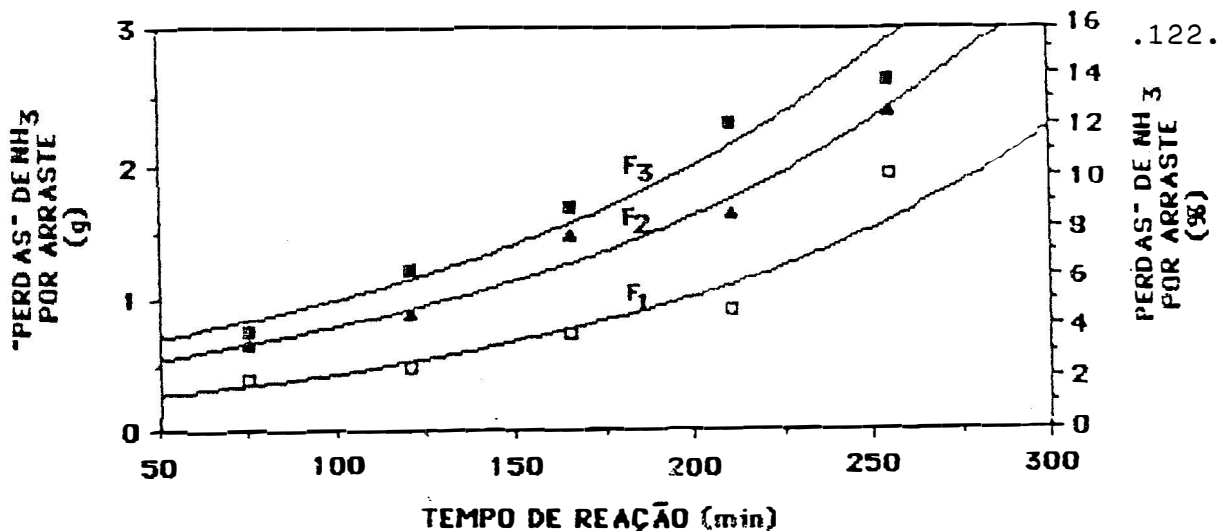
Quantidade de amônia anidra que foi arrastada do cilindro R_1 , juntamente com o nitrogênio (gás de arraste), devido à pressão de vapor de amônia em tal cilindro, proporcionando deste modo o arraste da amônia até o cilindro de acrílico contendo ácido sulfúrico (Figura 12), onde é convertida em sulfato de amônio.

b) "Perdas" residuais

Quantidade de sulfato de amônio que não foi convertido em amônia anidra, através da reação com hidróxido de sódio, ficando ao final do processo contido no vaso de reação, sendo posteriormente recuperada.

TABELA 21 - "perdas" parciais de amônia anidra (em gramas e %) por arraste e residual em função do tempo de reação (min), para fluxos de gás de arraste de 140, 180 e 220 $\text{cm}^3 \text{N}_2/\text{min}$.

FLUXO DE NITROGENIO (cm^3/min)	TEMPO DE REAÇÃO (min)	PERDAS PARCIAIS DE AMONIA			
		ARRASTE		RESIDUAL	
		(g)	(%)	(g)	(%)
140	75	0,41	2,2	6,10	32,6
	120	0,49	2,6	3,97	21,2
	165	0,71	3,0	3,07	16,4
	210	0,89	4,7	2,34	12,5
	255	1,91	10,2	1,89	10,1
180	75	0,65	3,5	5,28	28,2
	120	0,86	4,6	3,20	17,1
	165	1,46	7,8	2,10	11,2
	210	1,61	8,6	1,05	5,6
	255	2,37	12,7	0,77	4,1
220	75	0,75	4,0	4,15	22,2
	120	1,22	6,5	2,49	13,3
	165	1,68	9,0	1,85	9,9
	210	2,28	12,2	1,22	6,5
	255	2,60	13,9	0,99	5,3



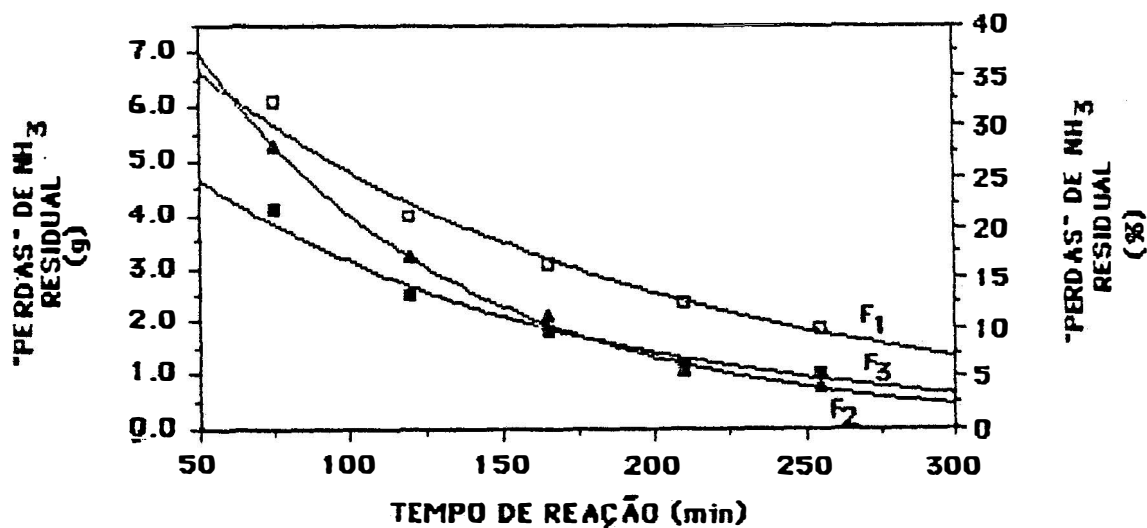
$$\begin{aligned}
 ("Perdas")_1 (g) &= 0,1962 \cdot 10^{0,0035 t} & r &= 0,96 \\
 ("Perdas")_2 (g) &= 0,3862 \cdot 10^{0,0031 t} & r &= 0,99 \\
 ("Perdas")_3 (g) &= 0,4971 \cdot 10^{0,003 t} & r &= 0,98
 \end{aligned}$$

FIGURA 32. "Perdas" parciais de amônia anidra por arraste, em função do tempo de reação, para diferentes fluxos de gás de arraste, e massa de sulfato de amônio de 72,6g. Onde F₁, F₂ e F₃ correspondem a 140, 180 e 220 cm³N₂/min respectivamente.

Através da Tabela 21 e Figura 32, pode-se verificar que as "perdas" por arraste aumentam com o fluxo de gás e também com o tempo de reação. Pode ainda ser verificado que a razão entre a massa de amônia "perdida" por arraste e o tempo de reação é praticamente constante para cada fluxo de nitrogênio utilizado.

Com o auxílio da Figura 33, que apresenta as "perdas" residuais de amônia anidra em função do tempo de reação, para diferentes fluxos de gás de arraste, pode ser verificado que, para tempos de reação superiores a 210 minutos, aproximadamente 95% do sulfato de amônio foi consumido na reação (fluxos F₂ e F₃), o mesmo não ocorrendo com o fluxo de arraste F₁ (85%). Isso pode ser, possivelmente, ex-

plicado devido ao fato da amônia liberada através da reação ter um tempo de contato maior com o vapor d'água também liberado, ao passar pelo condensador, resultando na formação de hidróxido de amônio, o qual seria reciclado para o vaso de reação.



$$(\text{Res})_1(\text{g}) = 9,1355 \cdot 10^{-0,0028t} \quad r = 0,99$$

$$(\text{Res})_2(\text{g}) = 12,0826 \cdot 10^{-0,0048t} \quad r = 1,00$$

$$(\text{Res})_3(\text{g}) = 6,9619 \cdot 10^{-0,0035t} \quad r = 0,99$$

FIGURA 33. "Perdas" residuais de amônia anidra em função do tempo de reação, para diferentes fluxos de gás de arraste, para massa de sulfato de amônio de 72,6 gramas, onde F₁, F₂ e F₃ correspondem a 140, 180 e 220cm³ N₂/min.

Um balanço de massa com relação à amônia anidra, entre os tempos de reação de 210 e 255 minutos, tomando-se como volume de controle o cilindro R_1 , pode ser obtido através dos dados da Tabela 21. Assim, para o fluxo de $180 \text{ cm}^3 \text{ N}_2 / \text{min}$, temos:

1. Massa de amônia que é arrastada do cilindro R_1 no intervalo de tempo (210-255 min.), chamada aqui de M_S . A partir da Tabela 21, na coluna de "perdas" por arraste:

$$M_S = (2,37 - 1,61) \text{ gramas}$$

$$M_S = 0,76 \text{ gramas}$$

2. Massa de amônia que é produzida na reação entre sulfato de amônio e hidróxido de sódio, neste mesmo intervalo de tempo, chamada de M_E . A partir da Tabela 21, na coluna de "perdas" residual:

$$M_E = (1,05 - 0,77) \text{ gramas}$$

$$M_E = 0,28 \text{ gramas}$$

Logo, como a massa que entra (M_E) em R_1 é menor que a massa que sai (M_S), ocorre uma diminuição da quantidade de amônia no interior de tal cilindro neste intervalo de tempo e, conseqüentemente, um decréscimo no rendimento. O mesmo é verificado para os demais fluxos de arraste. Para intervalos de tempos abaixo de 210 minutos, é observado um aumento da produção para os três fluxos.

Com os resultados de produção de amônia anidra não diferiram significativamente para os três fluxos estudados, optou-se pela utilização do fluxo de $180 \text{ cm}^3 \text{ N}_2 / \text{min}$ (F_2).

4.1.3. Influência do tempo de reação, na produção de amônia anidra em função da massa de sulfato de amônio.

De acordo com o procedimento descrito no item 3.2.1.4.3., verificou-se a influência do tempo de reação na produção de amônia anidra em função da massa de sulfato de amônio. São observados na Tabela 22 e Figura 34A e 34B os dados de produção (g) e rendimento (%) do processo em questão.

TABELA 22 - Dados de produção (g) e rendimento (%) do processo de síntese de amônia anidra, para diferentes tempos de reação (90, 150, 210 e 255 minutos) em função da massa de sulfato de amônio (g) e fluxo de gás de arraste de 180 cm³ N₂/min.

TEMPO DE REACÇÃO (min)	SULFATO DE AMONIO (g)	TITULAÇÃO		PESAGEM	
		Amônia anidra (g)	Rendimento (%)	Amônia anidra (g)	Rendimento (%)
90	40,0	8,39	81,4	8,1	78,6
	51,0	9,82	74,7	9,6	73,0
	72,6	13,28	71,0	13,1	70,0
	86,0	14,99	67,6	14,8	66,7
	106,0	17,78	63,2	17,4	63,8
150	40,0	8,91	86,4	8,8	85,4
	51,0	10,68	81,4	10,2	77,6
	72,6	14,93	79,8	14,6	78,0
	86,0	16,98	76,6	16,8	75,8
	106,0	20,37	74,7	20,1	73,7
210	40,0	8,39	81,4	8,6	83,4
	51,0	10,60	80,6	10,6	80,6
	72,6	15,79	84,4	15,7	83,9
	86,0	18,72	84,4	18,7	84,4
	106,0	23,42	85,9	23,3	85,4
255	40,0	8,04	78,0	8,0	77,6
	51,0	10,60	80,6	10,2	77,6
	72,6	15,34	82,0	15,3	81,8
	86,0	10,58	83,8	18,4	83,0
	106,0	23,23	85,2	23,0	84,3

Pode ser observado que a produção de amônia anidra aumenta com a massa de sulfato de amônio, para todos os tempos de reação estudados (90, 150, 210 e 255 minutos, T_1 , T_2 , T_3 e T_4 respectivamente), sendo ainda observado que a produção de amônia anidra não difere significativamente para os tempos de reação T_3 e T_4 (210 e 255 minutos), para toda a faixa de quantidade de sulfato de amônio utilizada (Figura 34A). Pode ser ainda observado, para massas de sulfato de amônio inferiores a 50 gramas, a não influência do tempo de reação no intervalo estudado. O tempo de reação torna-se parâmetro importante quando massas de sulfato de amônio superiores a 50 gramas são utilizadas. A figura 34B mostra que o rendimento diminui com a massa de sulfato para os tempos de reação T_1 e T_2 (90 e 150 minutos) e aumenta para os tempos T_3 e T_4 (210 e 255 minutos), além do rendimento não diferir significativamente para estes tempos (T_3 e T_4), podendo ainda ser observado que o tempo de reação torna-se de importância mais relevante para massas de sulfato de amônio superiores a 50 gramas.

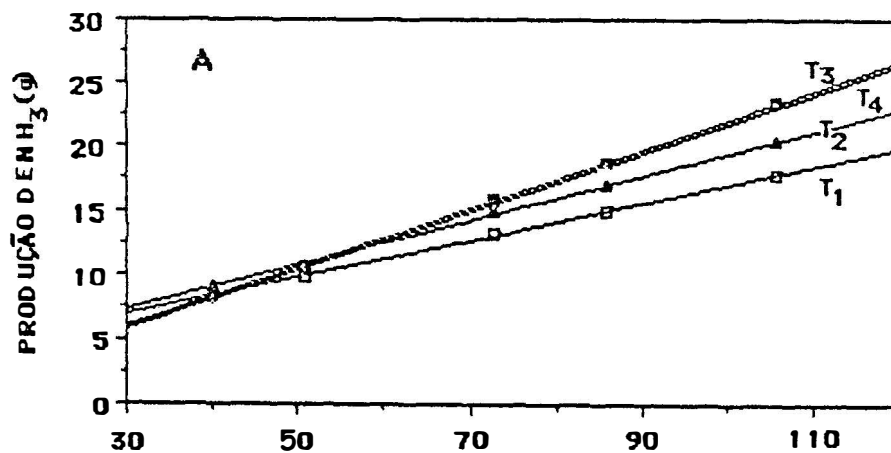
Os dados das "perdas" parciais de amônia anidra, por arraste e residual encontram-se na Tabela 23, com os quais foram elaboradas as Figuras 35 e 36. Com a utilização da Figura 35, pode ser verificado que as perdas de amônia anidra por arraste em função da massa de sulfato de amônio aumentam com o tempo de reação, variando de 0,10 g para T_1 (90 minutos), até 0,49 g para o tempo T_4 (255 minutos), para a faixa de massa de sulfato de amônio estudada. Tal variação na "perda" de amônia anidra pode ser possivelmente explicada devido ao fato de que, com o aumento da mas-

sa de reagente (sulfato de amônio), na adição de hidróxi- do de sódio ocorre uma violenta liberação de amônia, que provavelmente venha influenciar na retenção desta no cilindro R₁, proporcionando, deste modo, um aumento nas "perdas" por arraste.

Com a utilização da Figura 36, pode ser verificado que as "perdas" residuais de amônia anidra em função da massa de sulfato de amônio diminuem com o tempo de reação, mostrando, porém, que os valores destas "perdas" referentes dos tempos T₃ e T₄ (210 e 255 minutos) não diferem significativamente. Pode ainda ser observado que, para um mesmo tempo de reação, as "perdas" residuais aumentam com a massa de reagente (sulfato de amônio) utilizada, sendo estas maiores para os menores tempos de reação.

TABELA 23 - "Perdas" parciais de amônia anidra (gramas e %) por arraste e residual em função da massa de sulfato de amônio (g), para tempos de reação de 90, 150, 210 e 255 minutos.

TEMPO DE REAÇÃO (min)	SULFATO DE AMONIO (g)	"PERDAS" PARCIAIS DE AMONIA			
		ARRASTE		RESIDUAL	
		(g)	(%)	(g)	(%)
90	40,0	0,68	6,6	1,16	11,2
	51,0	0,74	5,6	2,51	19,1
	72,6	0,76	4,1	4,49	24,0
	86,0	0,77	3,5	6,22	28,1
	106,0	0,78	2,9	8,33	31,2
150	40,0	1,06	10,3	0,26	2,5
	51,0	1,21	9,2	1,00	7,6
	72,6	1,27	6,0	3,61	19,3
	86,0	1,31	5,9	3,95	17,8
	106,0	1,39	5,1	5,47	20,0
210	40,0	1,86	18,0	0,05	0,5
	51,0	2,02	15,4	0,38	3,7
	72,6	1,61	8,6	1,07	5,7
	86,0	2,03	9,2	1,22	5,5
	106,0	2,28	8,3	1,61	5,9
255	40,0	2,26	21,9	0,00	0,0
	51,0	2,15	16,4	0,29	2,8
	72,6	2,37	12,7	0,73	3,9
	86,0	2,47	11,2	0,90	4,1
	106,0	2,75	10,1	1,23	4,5



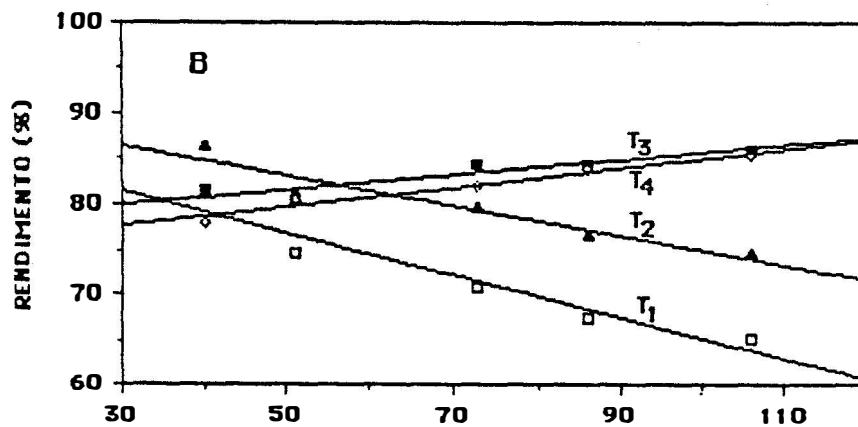
MASSA DE SULFATO DE AMÔNIO (g)

$$P_1 = 2,6347 + 0,1437 M \quad r = 1,00$$

$$P_2 = 1,9092 + 0,1753 M \quad r = 1,00$$

$$P_3 = -0,9064 + 0,2291 M \quad r = 1,00$$

$$P_4 = -1,1707 + 0,2296 M \quad r = 1,00$$



MASSA DE SULFATO DE AMÔNIO (g)

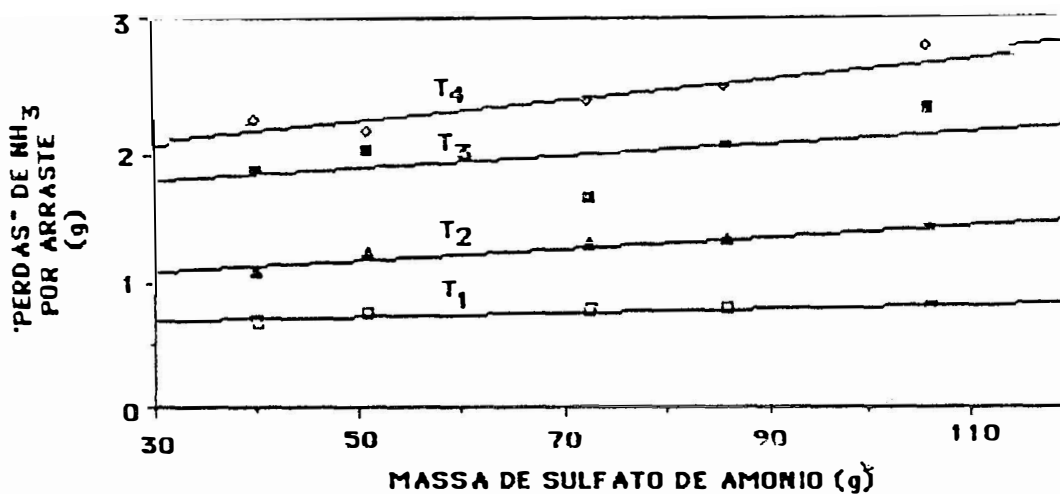
$$R_1 = 88,4358 - 0,2314 M \quad r = 0,96$$

$$R_2 = 91,3443 - 0,1532 M \quad r = 0,96$$

$$R_3 = 77,7248 + 0,0790 M \quad r = 0,93$$

$$R_4 = 74,5628 + 0,1034 M \quad r = 0,98$$

FIGURA 34. Produção (A) e Rendimento (B) do processo de síntese de amônia anidra, em função da massa de sulfato de amônio, para diferentes tempos de reação, e fluxo de gás de arraste de $180 \text{ cm}^3 \text{ N}_2 / \text{min}$. Onde T_1 , T_2 , T_3 e T_4 correspondem a 90, 150, 210 e 255 minutos respectivamente.



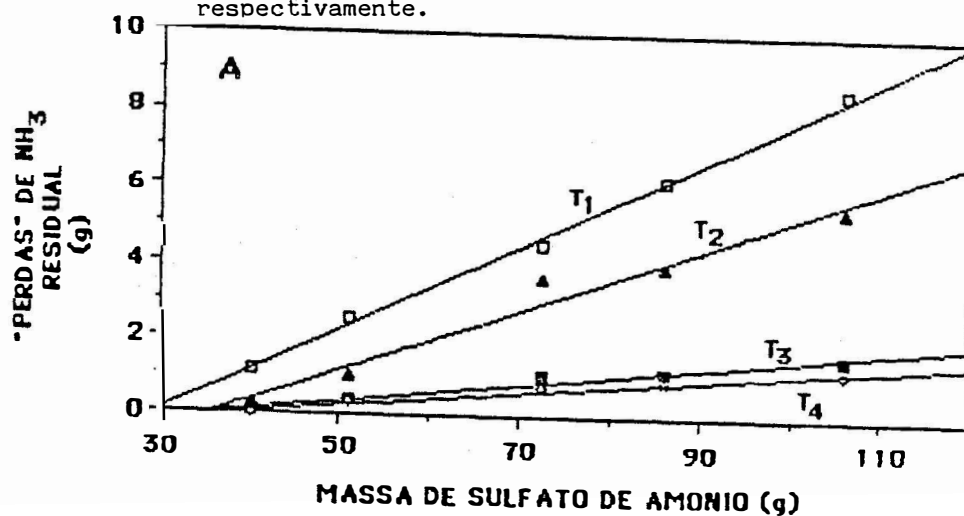
$$(\text{Perdas})_1 (\text{g}) = 0,6515 + 0,0043 M \quad r = 0,89$$

$$(\text{Perdas})_2 (\text{g}) = 0,9314 + 0,0045 M \quad r = 0,95$$

$$(\text{Perdas})_3 (\text{g}) = 0,6165 + 0,0048 M \quad r = 0,52$$

$$(\text{Perdas})_4 (\text{g}) = 1,8289 + 0,008 M \quad r = 0,93$$

FIGURA 35. "Perdas" parciais de amônia anidra por arraste (g), em função da massa de sulfato de amônio, para diferentes tempos de reação, e fluxo de gás de arraste de 180 cm³ N₂/min, onde T₁, T₂, T₃ e T₄ correspondem a 90, 150, 210 e 255 minutos respectivamente.



$$(\text{Res})_1 (\text{g}) = -3,257 + 0,1102 M \quad r = 1,00$$

$$(\text{Res})_2 (\text{g}) = -2,8726 + 0,0806 M \quad r = 0,99$$

$$(\text{Res})_3 (\text{g}) = -0,8199 + 0,8199 M \quad r = 0,99$$

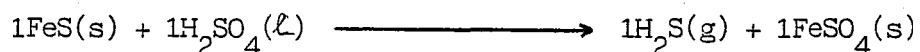
$$(\text{Res})_4 (\text{g}) = -0,6728 + 0,0183 M \quad r = 0,99$$

FIGURA 36. "Perdas" residuais de amônia anidra (g) em função da massa de sulfato de amônio, para diferentes tempos de reação, e fluxo de gás de arraste de 180 cm³ N₂/min, onde T₁, T₂, T₃ e T₄ correspondem a 90, 150, 210 e 255 minutos.

Com o auxílio da Tabela 22 e 23, pode-se obter o balanço de massa global de reagente para o processo de produção de amônia anidra. Para um tempo de reação de 210 minutos e massa de sulfato de amônio de 51 gramas, o rendimento do processo foi de 80,6%, as "perdas" por arraste e residual foram de 15,4% e 3,7% respectivamente, totalizando deste modo 99,7%. Logo, apenas 0,3% de sulfato de amônio foi realmente perdido no processo, demonstrando a alta eficiência da linha de produção. Do mesmo modo, foram calculadas as quantidades de sulfato de amônio realmente perdidas no processo, para as demais condições experimentais, não resultando em diferenças apreciáveis da anteriormente obtida.

4.2. PRODUÇÃO DE SULFETO DE HIDROGÊNIO

De acordo com a reação:



pode ser calculada a quantidade de H_2S a ser utilizada no sistema de produção de uréia. Conhecendo-se as massas atômicas do Fe(56), S(32), H(1) e O(16), pode ser verificado que, utilizando-se 1,04g de FeS (0,01183 moles) e uma solução de H_2SO_4 (1:1), a máxima quantidade de H_2S produzida seria de 0,4g.

Com a utilização da linha de produção descrita no item 3.2.2.1., foi obtida a quantidade de 0,2g de H_2S , nas condições acima mencionadas, apresentando um rendimento de 50%. As condições de operação na linha de produção de sulfeto de hidrogênio foram satisfatórias, não apresentando problemas de vazamentos, e pode-se obter um produto com alto teor de pureza, com baixo custo.

4.3. SÍNTESE DE URÉIA.

4.3.1. Influência da quantidade de reagentes.

Utilizando-se o sistema de síntese de uréia, descrito no item 3.2.3.3., envolvendo a reação entre amônia anidra (obtida no sistema descrito no item 3.2.1.3.), monóxido de carbono (cilindro padrão) e enxofre elementar como reagentes, tendo ainda sulfeto de hidrogênio (obtido no sistema descrito no item 3.2.2.) como autocatalizador e metanol como líquido médio de reação, foi possível chegar ao produto final de interesse.

Duas quantidades de reagentes foram estudadas, as descritas nos itens 3.2.3.4.(a) e 3.2.3.4.(b), sendo que, no primeiro caso, os reagentes enxofre e monóxido de carbono foram utilizados com excesso de 50%, e a amônia anidra como reagente limitante do processo. No segundo caso, todos os reagentes foram empregados em condições estequiométricas.

No procedimento experimental executado, a temperatura de reação para ambos os casos atingiu 90°C após aproximadamente 10 minutos de reação, e foi mantida constante. A pressão interna do reator atingiu o valor de 150 lbf/in² (10,2 atm), após aproximadamente 15 minutos de reação, verificando porém, uma queda de 30 lbf/in² (2,04 atm) decor-

ridos aproximadamente 40 minutos, quando então manteve-se praticamente constante e igual a 120 lbf/in² (8,16 atm) até o final do processo.

Ao final do processo de síntese, após decorridos 90 minutos de reação, o reator foi esfriado até a temperatura ambiente e ventilado (eliminação dos gases contido em seu interior) de cerca de 120 lbf/in² (8,16 atm) até a pressão atmosférica.

A síntese de uréia, nas condições expostas no item 3.2.3.4.(a), atingiu o montante de 8,1g (0,135 moles), o que representou de acordo com a estequiometria da reação um rendimento de 77,1%, pois com as quantidades de reagentes empregados, a máxima produção de uréia obtida seria 10,5g, correspondente a 100% de rendimento.

Utilizando-se as condições expostas no item 3.2.3.4.(b), foi alcançada uma produção de 15,1g (0,252 moles), o que representou um rendimento de 78,6%, pois, com as quantidades de reagentes utilizadas, a produção máxima de uréia seria de 19,2g (100% de rendimento). Esse resultado mostrou-se superior ao obtido por FRANZ e APPLGATH (1961), onde os autores utilizaram as mesmas quantidades de reagentes, porém, com tempo de reação de 60 minutos e temperatura de 100°C, chegando a obter 13,7g de uréia (73% de rendimento).

Nos testes de influência da quantidade de reagentes no processo de síntese de uréia foi verificado em ambos os casos a presença de N-amoniaco nos gases ventilados no final do processo, representando aproximadamente 2%

da quantidade inicial de amônia utilizada. Nessas condições, praticamente todo N-amoniaco foi consumido no processo.

Considerando, para os dois casos estudados, um rendimento médio de 78% e ainda 2% de N-amoniaco que não reagiu, observou-se uma perda de 20% no processo de síntese, perda esta associada a dois fatores:

1 - passagem da forma N-amoniaco para a forma de óxidos baixos de nitrogênio (NO, NO₂,). Para as condições empregadas por STINSON (1975), num processo de síntese semelhante; tais transformações foram da ordem de 15%.

2 - Vazamentos e manuseio da linha de síntese.

Outro fato que pode ser ressaltado, com referência ao rendimento obtido nas condições do item 3.2.3.4. (b) é que tal valor (78,6%) é praticamente o resultado teórico que poderia ser alcançado no equilíbrio (79,8%) mostrado na Tabela 18, cujos cálculos termodinâmicos foram desenvolvidos utilizando-se destas mesmas quantidades de reagentes e temperatura de reação.

4.3.2. Balanço de massa de enxofre e nitrogênio no processo de síntese de uréia.

O Balanço de massa para a reação de síntese de uréia com relação ao enxofre e nitrogênio foi obtido utilizando-se dos dados expostos no ítem 4.3.1. e das condições mencionadas no ítem 3.2.3.4.

4.3.2.1. ENXOFRE.

O Balanço de massa relativo ao enxofre foi determinado para as duas condições expostas no ítem 3.2.3.4. Deste modo, nos termos do ítem 3.2.3.4.(a) tem-se a relação (3.89), e o balanço de massa global para o reagente enxofre fica:

$$S_T = S_R + S_F + S_P \dots\dots\dots(4.1.)$$

onde:

S_T = quantidade total de enxofre = 8,4 gramas

S_F = quantidade de enxofre recuperado no final do processo, através de filtragem da solução água-uréia-enxofre.

S_P = quantidade de enxofre perdida ou transformada em outros produtos contendo enxofre.

S_R = quantidade de enxofre consumida na reação, convertido a sulfeto de hidrogênio.

O valor de S_F , obtido no final do processo de síntese foi de 1,0 grama. Já a quantidade S_R é obtida do balanço da reação:

$$S_R = (\text{rendimento}/100) \times \text{quantidade estequiométrica de enxofre,}$$

onde:

quantidade estequiométrica do enxofre = 0,175 moles 32g/
x mol = 5,6g e como o rendimento obtido foi de 77,1% (ítem
4.3.1.), obtém-se:

$$S_R = (77,1/100) \times 5,6 \text{ gramas}$$

$$S_R = 4,32 \text{ gramas}$$

Assim, através de (4.1.), tem-se:

$$8,4 = 4,32 + 1,0 = S_p$$

logo:

$$S_p = 3,08 \text{ gramas ou } 0,096 \text{ moles de enxofre}$$

Esta perda de aproximadamente 3 gramas de enxofre, pode ter ocorrido na forma de sulfeto de carbonila (COS), que é um dos compostos intermediários do processo (segundo mecanismo proposto por FRANZ e APPLGATH (1961)), produzido da reação entre o monóxido de carbono e enxofre. Provavelmente, para um tempo inferior a 90 minutos de reação, a amônia utilizada na síntese já tenha sido consumida

e, como o monóxido de carbono e enxofre encontram-se em excesso dentro do reator, o sulfeto de carbonila (COS) continuou a ser produzido e, como a reação entre este e a amônia anidra não mais ocorria, o sulfeto de carbonila foi sendo acumulado no interior do reator, e posteriormente eliminado ao final dos 90 minutos de reação, quando o reator foi esvaziado, ocasionando assim, a diferença verificada no balanço de massa final do enxofre.

Para as condições do item 3.2.3.4.(b), e sabendo que o rendimento obtido no processo de síntese foi de 78,6% (item 4.3.1.) o balanço de massa relativo ao enxofre pode ser escrito de acordo com a equação (4.1.):

$$S_T = S_R + S_F + S_P$$

onde:

$$S_T = 10,24g \text{ (0,32 moles)}$$

$$S_F = 1,93g$$

O valor de S_R é obtido do balanço da reação, envolvendo a síntese de uréia:

$$S_R = (\text{rendimento}/100) \times \text{quantidade estequiométrica de enxofre}$$

e,

quantidade estequiométrica de enxofre = 0,32 moles = 10,24 gramas.

Logo,

$$S_R = (78,6/100) \times 10,24$$

$$S_R = 8,05g$$

Assim, através da equação (4.1.), tem-se:

$$10,24 = 8,05 + 1,93 + S_P$$

$$S_P = 0,26g \text{ (0,00813 moles)}$$

Com este resultado, pode-se dizer que o balanço de massa com relação ao enxofre, praticamente é fechado, ocorrendo uma diferença muito pequena (0,26g, 2,5%), o que pode ser atribuído às perdas do manuseio da linha de preparo ou em outras formas, como, por exemplo, sulfeto de carbonila (COS).

4.3.2.2. NITROGÊNIO

O nitrogênio na reação de síntese de uréia foi adicionado na forma de amônia anidra (NH₃) e nas condições do item 3.2.3.4.(a) foi o reagente limitante do processo.

Para o balanço de massa referente ao nitrogênio, tem-se:

$$N_T = N_R + N_S + N_P \dots\dots\dots(4.2.)$$

onde:

N_T = nitrogênio total adicionado no interior do reator, na forma de amônia anidra (0,35 moles de NH₃) = 4,9 gramas de nitrogênio.

N_R = nitrogênio consumido na reação de síntese, ou nitrogênio convertido da forma de NH₃ para a forma de uréia.

N_S = nitrogênio recuperado na forma de sulfato de amônio.

N_p = nitrogênio perdido no processo.

Através do balanço da reação de síntese, tem-se:

$$N_R = (\text{rendimento}/100) \times N_T$$

$$N_R = (77,1/100) \times 4,9$$

$$N_R = 3,78 \text{ gramas}$$

e,

$$N_S = 0,1 \text{ grama}$$

Assim, através de (4.2.), tem-se:

$$4,9 = 3,78 + 0,1 + N_p$$

$$N_p = 1,02 \text{ gramas}$$

ou,

$$N_p (\%) = (N_p/N_T) \times 100$$

$$N_p (\%) = 20,8\%$$

De acordo com as condições expostas no item 3.2.3.4.(b), e com um rendimento de 78,6%, no processo de síntese de uréia o balanço de massa para o nitrogênio fica:

$$N_T = N_R + N_S + N_p \dots\dots\dots(4.2.)$$

onde:

N_T = nitrogênio total adicionado no interior do reator, na forma de amônia anidra (0,64 moles de NH_3) = 8,96 g de N.

N_R = nitrogênio consumido na reação de síntese, ou nitrogênio convertido da forma N - NH_3 para a forma N-uréia.

N_S = nitrogênio recuperado na forma de sulfato de amônio no final do processo.

N_P = nitrogênio perdido.

Através do balanço da reação (3.90), tem-se:

$$N_R = (\text{rendimento}/100) \times N_T$$

$$N_R = (78,6/100) \times 8,96$$

$$N_R = 7,04 \text{ g}$$

e,

$$N_S = 0,15 \text{ g}$$

Assim, através da equação (4.2.) obtém-se:

$$8,96 = 7,04 + 0,15 + N_P$$

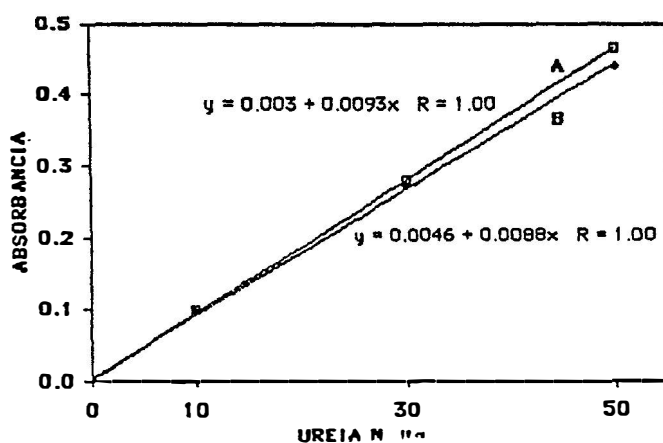
$$N_P = 1,77 \text{ g}$$

$$N_P(\%) = 19,75$$

4.3.3. Análise da uréia sintetizada.

A análise de N total e o teor de N-uréia contido no produto final foi obtido de acordo com o exposto no ítem 3.2.3.5., cujos resultados, em termos de % de N em cada amostra, podem ser observados na Tabela 24. Com respeito ao método calorimétrico (método direto de determinação de uréia) foi obtida uma curva de calibração relacionando absorbância e quantidade de N-uréia (μg).

A curva de calibração A observada na Figura 37 foi obtida por MULVANEY & BREMMER (1979), empregando o ácido fosfórico da Fisher Scientific Co. A curva B foi obtida utilizando-se de ácido fosfórico da Merck S.A. e padrões com 0, 10, 30 e 50 μgN -uréia, sendo esta uréia de qualidade p.a. (Merck), considerando este produto com um teor de 46,66% de Nitrogênio na forma de uréia.



- A - Curva de calibração obtida por MULVANEY AND BRENNER, utilizando-se de solução de ácido fosfórico da Fisher Scientific Co.
 B - Curva de calibração obtida no presente trabalho utilizando-se de ácido fosfórico da MERCK.

FIGURA 37. Curva de calibração, para o método de determinação direta de N-URÉIA.

Utilizando os dados obtidos pelo método colorimétrico; determinou-se que a pureza média das quatro amostras sintetizadas no presente trabalho foi de 98,2%, resultado este praticamente igual ao obtido por STINSON (1975), onde o autor utilizou o mesmo sistema de produção de uréia (reação entre CO, NH₃ e S), obtendo um produto com 45,8% de Nitrogênio na forma de uréia, representando uma pureza de 98,1%. O produto final (uréia) segundo o mesmo autor continha 0,1% de biureto e 0,45% de enxofre, que, segundo STINSON, não afetaria a sua utilização em ensaios agrônomicos.

TABELA 24* - Dados de nitrogênio nas amostras de uréia**, utilizando-se de dois métodos de análise.

AMOSTRA Nº	MÉTODO DE ANALISE	
	KJELDAHL Tradicional	Colorimétrico
01	45.0	45.8
02	44.8	45.6
03	45.3	46.0
04	45.6	45.9
Média	45.18 ± 0.35	45.8 ± 0.17

* Dados expressos em % de nitrogênio, com referência ao produto p. a Merck contendo 46,66% de N-uréia.

** uréia obtida no presente trabalho, através da reação NH₃-CO-S.

Os resultados das análises de uréia para a determinação de seu teor de pureza são apresentados na Tabela 25. Com referência ao biureto (impureza tóxica), obteve-se um valor médio de 0,35% (para as 4 amostras analisadas) em peso do composto contido nas amostras de uréia. O limite de biureto que pode estar contido na uréia e não venha ocasionar danos à planta, esta relacionado com o tipo de aplicação do fertilizante (uréia), bem como a cultura empregada; entretanto, atualmente a concentração de biureto na uréia gira em torno de 1%, sendo ainda tal valor insuficiente para causar qualquer dano às plantas (MELLO, 1987). Dessa forma, o biureto contido nas amostras de uréia sintetizadas no presente trabalho (Tabela 25) não deverão interferir em sua utilização em estudos agronômicos. Com relação ao enxofre e o ferro, as quantidades encontradas foram muito baixas: 0,06% e 0,002% respectivamente. Utilizando-se os valores médios das análises de cada composto, foi possível obter a composição química das amostras sintetizadas no presente trabalho: 98,2% de uréia, 0,35% de biureto, 0,06% de enxofre e 0,002% de ferro, restando ainda aproximadamente 1,4% de substratos não identificados.

TABELA 25 - Impurezas contidas nas amostras de uréia*.

AMOSTRA Nº	ENXOFRE (ppm)	FERRO (ppm)	BIURETO (%)
01	700	9	0,42
02	625	-	0,34
03	540	25	0,32
04	600	35	0,30
Média	616.3 ± 66	23 ± 13	0.35 ± 0.05

* Ureia obtida no presente trabalho, através da reação NH₂-CO-S.

4.3.4. Síntese de uréia enriquecida em ^{15}N .

Utilizando o procedimento delineado no item 3.2.3.3., foi possível a obtenção de uréia enriquecida a 5 átomos % em ^{15}N , nas condições descritas nos itens 3.2.3.4.(a) e 3.2.3.4.(b), sendo sintetizadas 8,1 e 15,1 gramas de uréia- ^{15}N respectivamente.

O processo de síntese de uréia, enriquecida em ^{15}N sofreu ainda uma avaliação dos custos de produção, sendo os resultados mostrados nas Tabelas 26 e 27, as quais relacionam os custos fixos (equipamentos e mão de obra) e variáveis (reagentes, solventes..) para as duas condições estudadas.

Em termos de custos, a uréia sintetizada segundo metodologia desenvolvida no presente trabalho, apresentou um preço de produção inferior ao preço comercial no mercado exterior (Tabela 1), devendo-se ainda ressaltar, que no processo de maior produção de uréia (15,1g), a diferença entre o custo do produto obtido no presente trabalho e o custo comercial no exterior (ICON SERVICES INC; 1985) foi mais relevante (Tabela 27).

TABELA 26 - Custos de produção de 8,1 gramas de uréia a
5 átomos % em ^{15}N .

ESPECIFICAÇÃO	DURAÇÃO OU QUANTIDADE	CUSTO (US\$)
CUSTOS FIXOS		
Equipamentos (US\$ 3,42/dia)	1 dia	3,42
Mão de obra (US\$ 13,13/dia)	1 dia	13,13
CUSTOS VARIÁVEIS		
Sulfato de amônio ^{15}N (5 at % ^{15}N) (US\$ 50/T00g)	23 g	46,00
Monóxido de carbono (US\$ 0,69/g)	7,35 g	5,10
Nitrogenio Pré-purificado (US\$ 17,77/m ³)	0,016 m ³	0,28
Metanol P.A. (US\$ 3,9/l)	125 ml	0,49
Etolanol Comercial (US\$ 0,37/litro)	1 litro	0,37
Enxofre elementar (US\$ 0,034/g)	8,4 g	0,29
Acido acético glacial (US\$ 0,01/ml)	30 ml	0,30
Acido sulfúrico P.A. (US\$ 5,38/litro)	0,0074 litros	0,04
Acetona Comercial (US\$ 0,55/litro)	0,2 litros	0,11
Gêlo Seco (US\$ 0,12/Kg)	2,0 Kg	0,24
Sulfeto de ferro P.A. (US\$ 0,13/g)	2,0 g	0,26
Acetato de Cadmio (US\$ 0,10/g)	1,5 g	0,15
Acetato de Zinco (US\$ 0,008/g)	1,5 g	0,012
Hidróxido de sodio (US\$ 2,63/Kg)	0,06 Kg	0,16
Nitrogênio líquido (US\$ 0,109/Kg)	3,0 Kg	0,33
TOTAL		US\$ 70,68
CUSTO INTERNACIONAL*		US\$ 72,90

* Fonte - ICON SERVICES INC. (1985).

TABELA 27 - Custos de produção de 15,1 gramas de uréia a .146.
5 átomos % em ¹⁵N.

ESPECIFICAÇÃO	DURAÇÃO OU QUANTIDADE	CUSTO (US\$)
CUSTOS FIXOS		
Equipamentos (US\$ 3,42/dia)	1 dia	3,42
Mão de obra (US\$13,13/dia)	1 dia	13,13
CUSTOS VARIÁVEIS		
Sulfato de amônio ¹⁵ N (5 at % ¹⁵ N) (US\$ 50/100g)	42,24 g	84,48
Monóxido de carbono (US\$ 0,69/g)	9,0 g	6,21
Nitrogenio Pré-purificado (US\$ 17,77/m ³)	0,037 m ³	0,66
Metanol P. A. (US\$ 3,9/l)	150 ml	0,59
Etanol Comercial (US\$ 0,37/litro)	1 litro	0,37
Enxofre elementar (US\$ 0,034/g)	12,8 g	0,44
Acido acético glacial (US\$ 0,01/ml)	40 ml	0,40
Acido sulfúrico P. A. (US\$ 5,38/litro)	0,015 litros	0,08
Acetona Comercial (US\$ 0,55/litro)	0,2 litros	0,11
Gêlo Seco (US\$ 0,12/Kg)	3,0 Kg	0,36
Sulfeto de ferro P. A. (US\$ 0,13/g)	3,0 g	0,39
Acetato de Cadmio (US\$ 0,10/g)	2,0 g	0,20
Acetato de Zinco (US\$ 0,008/g)	2,0 g	0,016
Hidróxido de sodio (US\$ 2,63/Kg)	0,09 Kg	0,24
Nitrogênio liquido (US\$ 0,109/Kg)	5,0 Kg	0,545
TOTAL		US\$ 111,64
CUSTO INTERNACIONAL *		US\$ 135,90

* FONTE - ICON SERVICES INC. (1985).

5. CONCLUSÕES.

5.1. PRODUÇÃO DE AMÔNIA ANIDRA.

Com o aumento da temperatura de reação, obteve-se um aumento no rendimento do processo de produção de amônia anidra, seguindo um modelo quadrático de ajuste de curvas em função do tempo de reação. A elevação da temperatura de 60 para 70°C acarretou um aumento significativo do rendimento do processo, o mesmo não verificado no intervalo de 70 a 75°C. Os máximos de produção para as temperaturas estudadas ocorreram para tempos de reação superiores a 150 minutos.

A produção de amônia anidra mostrou-se independente do fluxo de gás de arraste para tempos de reação acima de 90 minutos. Foi verificado ainda que as "perdas" por arraste aumentaram com o fluxo de nitrogênio. Após 210 minutos de reação, praticamente todo o reagente (sulfato de amônio), já tinha sido consumido na reação com hidróxido de sódio, independente da massa de sulfato de amônio utilizada.

5.2. PRODUÇÃO DE SULFETO DE HIDROGÊNIO.

Com o sistema de produção de sulfeto de hidrogênio, foi possível produzir, de maneira segura e eficiente, 0,4g do referido gás, para posterior utilização deste como autocatalizador na síntese de uréia.

A montagem da linha de preparo foi de grande contribuição no sentido de sintetizar uréia a preços equivalentes ou até inferiores aos encontrados no mercado internacional, haja visto o alto custo do sulfeto de hidrogênio (pureza 99,5%) no mercado dos gases especiais (aproximadamente US\$ 10.000 o cilindro com 220g de H₂S, equipado com regulador de pressão apropriado).

5.3. SÍNTESE DE URÉIA.

O processo de síntese de uréia apresentou um rendimento médio da ordem de 78% para as condições estudadas, não mostrando diferenças significativas para as quantidades de reagentes empregadas. Observou-se ainda que apenas 2% do N-amoniaco utilizado no processo de síntese não reagiu no sistema, quantidade esta posteriormente recuperada.

O produto final (uréia) apresentou uma pureza aproximada de 98,2%. O teor de biureto no produto final (0,35% em peso) não impede a utilização da uréia em ensaios agronômicos, visto ser inferior à concentração de biureto permitida por legislação (1%). As concentrações de ferro e enxofre na uréia sintetizada foram da ordem de 0,06% e 0,002% respectivamente, restando ainda para completar o balanço final, 1,4%, correspondente aos compostos não identificados.

As perdas de nitrogênio no processo de síntese de uréia foram da ordem de 20%, perdas estas associadas a:

- passagem da forma N-amoniaco para a forma de óxidos baixos de nitrogênio (NO, NO₂..)
- vazamentos e manuseio da linha de síntese.

Dos resultados obtidos, pode-se concluir que o método de produção de uréia desenvolvido no presente trabalho, além de mostrar-se eficiente no que diz respeito produção, também apresentou viabilidade econômica na produção de uréia enriquecida em ^{15}N .

6. BIBLIOGRAFIA

- BREMNER, J. M. Total nitrogen. In: Black, C. A. et alli, eds methods of Soil Analysis. Madson, Amercian Society of Agronomy. 1965. Part 2. p. 1149-1178.
- CHURCH, R. J. Chemistry and Processing of Urea and Ureaform. Fertilizer Nitrogen. New York, Reinhold, 1964. p. 247-278. (monograph 161).
- FELIPPE Jr., G.; SOCOLOWSKI, J. C.; FANTI, O. D. J. Considerações sobre as tecnologias e a evolução da indústria de fertilizantes nitrogenados. In: SIMPÓSIO SOBRE FERTILIZANTES NA AGRICULTURA BRASILEIRA. Brasília, 1984. Anais... Brasília, EMBRAPA - DEP, 1984, p. 21-71.
- FRANZ, R. A & APPLGATH, F. A new Synthesis. I. The Reaction of ammonia, carbon monoxide, and sulfur. J. Org. Chem., Baltimore, 26:3304 - 3305, 1961.
- FRANZ, R. A.; APPLGATH, F.; BAIOCCHI, F. A new synthesis of Ureas. II. The reaction of primary aliphatic amines with carbon monoxide and sulfur. J. Org. Chem., Baltimore, 26: 3306-3308, 1961a.

- FRANZ, R. A.; APPELGATH, F.; MORRIS, F. V.; BAIOCCHI, F.; BOLZE, C. A new synthesis of Ureas. III. The reaction of aromatic amines with carbon monoxide and sulfur. J. Org. Chem., Baltimore, 26: 3309-3311, 1961b.
- HAUCK, R. D. & BYSTROM, M. Separation and concentration of isotope. In: _____ ¹⁵N - A selected bibliography for Agricultural Scientists. Ames, Iowa State University. p. 136-139, 1970b.
- HAUCK, R. D. Nitrogen tracers in nitrogen cycle studies - Past use and future needs. J. of Environmental Quality. Maryland, 2 (3): 317 - 27, 1973.
- HORWITZ, W. & CHICHILO, P., eds. Biureto nitrogen. In: of Official Methods of Analysis of Fertilizer. 11^a. ed. Washington, A.O.A.C./Reynolds, 1970.
- ICON, SERVICES INC. Stable Isotopes Labelled Compounds. Summit, New Jersey. 1985. (Catalog 85).
- KOLTERMAN, D. W. & RENNIE, W. W. Conversion of ammonia to urea and urea forms. In: Sauchelle, V., ed. Chemistry and Tecnology of Fertilezers. New York, Reinhold, 1960. p. 37 - 54. (Monograph, 1480).
- KUCHERYAVYI, V. I.; GOVLOVSKII, D. M.; ZINOV'EV, G. N.; GORBUSCHENKOV, V. A. Equilibrium of the reaction of urea and hidrogen synthesis from carbon monoxide and ammonia. J. Appl. chem U.S.S.R. (Enql. transl.) London, 49 (11), Pt 2, 2561 - 3, 1976.
- MCDOWELL, D. W. Jr. Corrosion in urea - synthesis reactors. Chem. Eng., New York, 81 (10), 118 - 24, 1974.

- MONSANTO CHEMICAL COMPANY. A new synthesis of urea under mild conditions of pressure e temperature. In: Hidrocarbon Processing and Petroleum Refiner, Houston, 40: 302 - 07, 1961.
- MULVANEY, R. L. & BREMNER, J. M. A modified diacetil monoxime method for colorimetric determination of urea. in soil extracts. Commun. Soil. Sci. Plant Anal., New York, 10: 1163 - 70, 1979.
- MELLO, F. A. F. Considerações finais. In: Uréia Fertilizante. Fundação Cargil, Campinas, 1987, cap. 8, p. 169170.
- NASH, W. A. Cilindros e esferas de parede fina. In: Resistência dos materiais. São Paulo, Edgard Blucher, 1973, Cap. 3, p.59-70.
- NAUDÉ, S. M. The isotopes of nitrogen mass 15 and oxygen masses 18 and 17 and their abundance. Phys. Rev., New York, 36: 333 - 46, Apud Chem. Abstr., 24:p.5604, 1930.
- PIMENTEL, G. C. & SPRATLEY, R. D. Trabalho máximo, entropia e espontaneidade. In: _____. Química: um tratamento moderno. São Paulo, Edgard Blucher, USP e INL, 1974 v.1,p. 249-287.
- PIMENTEL, G. C. & SPRATLEY, R. D. Energia livre e equilíbrio. In: Química: um tratamento moderno. São Paulo, Edgard Blucher, USP e INL, 1974, v.1, p. 288-316.
- RAZNJEVIC, K. Tables et diagrammes thermodynamiques. Paris, Eyrolles, 1970. Diagramme 2-b.

- ROOSEBOOM, A. Synthesis of urea. Chem. Eng., New York, 58: 111, 1951.
- STINSON, J. M. Meeting of february 25 on production of ^{15}N - Enriched and ^{15}N - Depleted fertilizers. Marck 5, 1975. 9p. (memorandum).
- SMITH, J. M. & VAN NESS, H. C. Introdução à termodinâmica da engenharia química. 3ª ed. Rio de Janiero, Guanabara Dois S.A., 1980. 593 p.
- SONADA, N.; YASUHARA, T.; KONDO, K.; IKEDA, T.; TSUTSUMI, S. A new synthesis of ureas. The reaction of ammonia our amines alifáticas with carbon monóxide in the precende of selenium. J. Am. Chem. Soc., Washington, 93: 6344, 1971.
- STHOLER ISOTOPE CHEMICALS. Stable isotopes. Walthan, 1976 (catalog E.S.200).
- SVIRBELY, W. J. & PETERSON, S. The rate of conversion of ammonium cyanate to urea in non-aqueous solvents. J. Am. Chem. Soc., Washington, 65: 166-70, 1943.
- TRIVELIN, P.C. O.; SALATI, E.; MATSUI, E. Enriquecimento isotópico de ^{15}N por cromatografia de troca iônica. Energ. Nucl. Agric., Piracicaba, 1(2): 59-75, jul/dez 1977.
- UREY, H. C.; HUFFMAN, J. R.; THODE, H. G.; FOX, M. Concentration of ^{15}N by chemical methods. J. Chem. Phys., Lancaster, 5: 856:68, 1937 a. Apud Chem. Abstr., 32: 1938, 1938:
- UREY, H. C.; FOX M.; HUFFMAN, J. R.; THODE, H. G. Concentration of ^{15}N by chemical exchange reactions. J. Am. Soc. Washington, 59: 1407-8, 1937b. Apud Chem. Abstr. 31: 5673,1937.

WEAST, R. C. Handbook of Chemistry and Physics. 57^a ed.
Cleveland, C.R.C., 1976. p. D-67 a D-79, D-178 a D-180.

WOLMAN, Y. & GALLOP, P. M. Ureia formation via oxidative
carbomylation. J. Org. Chem., Baltimore, 27: 1902, 1962.

WYLEN, G. J. van & SONNTAG, R. E. Propriedades termodinâ-
micas da amônia. In: _____ Fundamentos da termodinâmica
clássica. São Paulo, Edgard Blücher, 1973. p. 571-573 (Ta-
bela A.2).