

VERA LÚCIA RODRIGUES

**REAÇÕES DE OBTENÇÃO DE NO_x EMPREGADO NO PROCESSO
HUMIFERT PARA A PRODUÇÃO DE COMPOSTOS
ORGANOFOSFATADOS**

SÃO PAULO
2011

VERA LÚCIA RODRIGUES

**REAÇÕES DE OBTENÇÃO DE NO_x EMPREGADO NO PROCESSO
HUMIFERT PARA A PRODUÇÃO DE COMPOSTOS
ORGANOFOSFATADOS**

Dissertação apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de São
Paulo para obtenção do título de
Mestre em Engenharia.

SÃO PAULO
2011

VERA LÚCIA RODRIGUES

**REAÇÕES DE OBTENÇÃO DE NO_x EMPREGADO NO PROCESSO
HUMIFERT PARA A PRODUÇÃO DE COMPOSTOS
ORGANOFOSFATADOS**

Dissertação apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de São
Paulo para obtenção do título de
Mestre em Engenharia.

Área de Concentração:
Engenharia Química

Orientador: Prof.(a) Dr(a). Maria Elena
Santos Taqueda

SÃO PAULO
2011

DEDICATÓRIA

Ao Pai, que na sua grandeza me trouxe aqui para cumprir a Sua vontade. Ao Filho, que esteve ao meu lado, em todos os momentos, com todo seu amor e ao Espírito Santo, que me iluminou e me deu sabedoria em toda caminhada.

Aos meus familiares que conseguiram entender e suportar a substituição pelos estudos. A minha “santa” mãe, Antônia; ao meu irmão, um propulsor para o início deste projeto; a minha cunhada Daniela e à minha sobrinha e afilhada Maria Fernanda, que vieram somar durante este processo. Ao papai José *in memorium*.

AGRADECIMENTOS

À Universidade de São Paulo, à Escola Politécnica, ao Departamento de Engenharia Química, que me aceitaram como aluna e disponibilizaram os recursos necessários para a realização deste grande projeto de vida.

À Prof.(a) Dr(a). Maria Elena Santos Taqueda, por ter me aceitado como orientada, pela orientação, dedicação e pelo estímulo transmitido durante todo o trabalho

Ao Prof^o José L. P. Camacho os agradecimentos pelos ensinamentos, apoio e palavras de otimismo em especial nos momentos mais difíceis.

À Prof^a Dr^a Maria Cristina M. de Toledo que nos convidou a participar do projeto Fapesp (Processo n^o. 2008/50057-0).

À Fapesp, que possibilitou esta pesquisa, disponibilizando os recursos necessários.

Ao Instituto de Geociências da USP e ao Laboratório de Geoquímica, que forneceram recursos para a realização deste trabalho.

A todos os colaboradores do Instituto de Geociências e do Laboratório de Geoquímica, que direta ou indiretamente contribuíram na execução deste trabalho, em especial Verônica, Sueli, Sandra e Aline.

Aos professores do Departamento de Engenharia Química, Prof^o Tah, Prof^o José L. Paiva, Prof^o Reinaldo, Prof^o Pedro, Prof^a Idalina e do Instituto de Geociências, à Prof^a Roseli, que estiveram muito presentes nesta caminhada, pelos conhecimentos e ensinamentos transmitidos.

A todos os colaboradores do Departamento de Engenharia Química e da Escola Politécnica que direta ou indiretamente também contribuíram na execução deste trabalho. Em especial as bibliotecárias, Maria Lúcia, Fátima e Vera; aos funcionários da secretaria, Elizete, Graça e ao Alexandre, que com suas informações me fez acreditar neste sonho.

Muitos agradecimentos ao Caio, ao Prof^o Wilson.

À Denise, que com sua grande eficiência, competência e disposição esteve ao meu lado nos experimentos tornando viável a execução destes.

Aos amigos feitos aqui durante esta caminhada, que de uma forma ou de outra contribuíram e compartilharam com todo o aprendizado, em especial Regiane, Márcia, Ellen, Sandra, Lilian e Evelyn.

RESUMO

O processo Humifert é uma alternativa para produção de compostos fertilizantes fosfatados, com solubilização mais lenta do que os fertilizantes tradicionais, resultando em um tempo de nutrição da planta maior. No processo, utilizam-se rochas fosfáticas com algum tipo de limitação para o aproveitamento normal, seja pelos teores menores, seja por dificuldades de tratamento industrial dos minérios, além de materiais orgânicos. O objetivo deste trabalho foi melhorar o equipamento existente no Instituto de Geociências, para tornar possível condições de produção de NO_x , no Processo Humifert, capaz de produzir um teor de fósforo disponibilizado em condições controladas de processo. Empregando-se planejamento estatístico de experimentos foi possível selecionar as variáveis de entrada mais importantes ao processo (agitação da mistura de rocha fosfática, matéria orgânica e umidade, A codificada; temperatura de oxidação da amônia, B codificada; umidade da mistura, C codificada; porosidade da placa difusora, D codificada; vazão do ar auxiliar, E codificada). A análise estatística, também, permitiu construir modelos de regressão nos quais as influências das variáveis de processo foram sentidas na solubilidade do fósforo nos extratores: ácido cítrico, solução 2% ($P_{\text{ácido cítrico}}$); água, ($P_{\text{água}}$); citrato neutro de amônio mais água, ($P_{\text{CNA+água}}$). Estas últimas variáveis aqui denominadas de variáveis de saída ou de resposta. A manipulação dos referidos modelos permite obter o fertilizante de acordo com as necessidades da cultura e do solo. O estudo, também, permitiu concluir que a maior quantidade de fósforo disponível nos compostos organofosfatados foi o solúvel em ácido cítrico, portanto, a maior quantidade de compostos gerados encontra-se na melhor condição de disponibilidade pela planta.

Palavras Chaves: Processo Humifert. Compostos organofosfatados. Fertilizantes fosfatados. Oxidação de Amônia. NO_x . Ácido Nítrico. Solubilidades de Fósforo.

ABSTRACT

Humiphert process is an alternative used for producing phosphated compound fertilizers with a slower solubilization when compared to other traditional fertilizers, resulting in a longer period of plant nutrition. During the process, phosphatic rocks are used along with some sort of limitation according to the normal development, both by their lower content percentage and by treatment of difficulties of industrial ores, besides organic materials. This work aim to improve an equipment existing at the Instituto de Geociências in order to find out the best process condition to produce NO_x in Humifert process. This way, the process is able to produce an available phosphorus content under process conditions controlled. The process variables were select by using of experimental design. These variables were: agitation of phosphatic rock mixture (rock, organic material and humidity), A coded; ammonia oxidation temperature, B coded; humidity of mixture, C coded; porosity of the diffusing board, D coded; auxiliary air, E coded. Statistical analysis also allowed to build regression models in which the influences of process variables were felt in the solubility of phosphorus in the extractors: 2% solution of citric acid ($P_{\text{acid citric}}$), water (P_{water}); ammonium neutral citrate plus water ($P_{\text{CNA} + \text{water}}$). These last variables here called output variable or response. The manipulation of these models allows to obtain the fertilizer according to the needs of the crop and soil. The study still conclude that the greater amount of available phosphorus in compound was soluble in citric acid, therefore, a greater amount of compounds generated is in the best condition of availability for the plant. The study still conclude that the greater amount of available phosphorus in the organophosphated compounds were soluble in citric acid. Therefore, the greater amount of compounds generated is in the best condition of availability for the plant.

Keywords: Humifert Process. Organophosphate compounds. Phosphate fertilizers. Ammonia oxidation. NO_x . Nitric acid. Phosphorus solubility.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Curvas de rendimento de NO resultantes da oxidação da amônia em função do tempo de contato e da temperatura da malha de 140 Mesh. - Fonte: Adaptada de KRASE, 1932.	31
Figura 2 - Constantes de velocidade para a oxidação do NO, em mols por litros por segundos, em função da temperatura. Fonte: Adaptada de KRASE, 1932.....	33
Figura 3 - Leito de partículas esféricas (a) um modelo de feixe tubular (b) para definição da perda de carga em leitos particulados. Fonte: (BIRD; STEWART; LIGHTFOOT 2002).....	38
Figura 4 – Curvas para as equações de Ergun, Blake-Kozeny e Burke-Plummer para o escoamento em leitos de recheio. Fonte: (BIRD; STEWART E LIGHTFOOT 2002).	43
Figura 5 – Fotografia do equipamento para obtenção dos compostos organofosfatados pelo processo Humifert, após modificações.	45
Figura 6 – Fotografia do Recipiente Oxidante do Reator 2 do processo Humifert, fechado, após retirada do suporte, antes das modificações	48
Figura 7 – Fotografia do Recipiente Oxidante do Reator 2 do processo Humifert, aberto, após retirada do suporte, antes das modificações.	49
Figura 8 – Esquema do Processo Humifert Inicial, antes das modificações	50
Figura 9 – Fotografia do soprador instalado no processo Humifert, após modificações em substituição ao compressor do equipamento Humifert instalado no IGC.....	52
Figura 10 – Desenho Esquemático do Recipiente Oxidante do Reator 2 do Processo Humifert, após modificações no processo.....	52
Figura 11 – Fotografias do Equipamento Humifert Instalado no IGC Inicial e Após Modificações	54
Figura 12 - Superfície de resposta (a) e linhas de contorno (b), para o modelo do teor de NO _x expresso como teor de NO ₂ em função do ar auxiliar e da temperatura no Reator 1.....	81
Figura 13 - Teor de NO _x em função da temperatura, para o planejamento experimental com os grossos da rocha.	88
Figura 14 – Esquema simplificado do Reator 3.....	101

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Dados operacionais otimizados de plantas de combustão de amônia, que operam em diferentes pressões, atmosférica, média (de 3 a 5 atm) e alta (de 7 a 9 atm).	31
Tabela 2 – Porcentagem de dissociação do dióxido de nitrogênio, em função da temperatura.	35
Tabela 3 - Planejamento fatorial fracionado, 2^{5-2} , com 6 pontos centrais, com as variáveis em unidades originais, codificadas e a relação entre as variáveis codificada e original para os finos da rocha fosfática.	63
Tabela 4 - Planejamento fatorial fracionado, 2^{4-1} , com 3 pontos centrais, com as variáveis em unidades originais e codificadas para os grossos da rocha fosfática..	65
Tabela 5 - Resultados da porcentagem em massa de NO_x expresso como teor de NO_2 obtida por análise (titulação) e por cálculo (teórica) em ensaios preliminares...	67
Tabela 6 - Reagentes Limitantes, Vazões Molares e Mássicas nas reações de oxidação de NH_3 e NO , Reação 8 e Reação 9, sem a utilização de ar auxiliar, para as amostras do ensaio preliminar.....	71
Tabela 7 - Reagentes Limitantes, Vazões Volumétricas, Molares e Mássicas para a Reação 8 e Reação 9, com a utilização de ar auxiliar, para a amostra 5 do ensaio preliminar.....	78
Tabela 8 –Resultados do teor de NO_x , expresso como NO_2 e das solubilidades de fósforo nos extratores: água, ($P_{\text{água}}$); citrato neutro de amônio mais água, ($P_{\text{CNA+água}}$) e ácido cítrico (solução 2%), ($P_{\text{ácido cítrico}}$), expressos em % P_2O_5 para o planejamento com os finos da rocha.	79
Tabela 9 - Análise do NO_x , expresso como teor de NO_2 , para duas variáveis.	80
Tabela 10 - Efeitos e coeficientes da regressão, para o modelo do teor de NO_x , expresso como teor de NO_2 em função da temperatura e do ar auxiliar.	80
Tabela 11 - ANOVA da regressão para o modelo do teor de NO_x , expresso como teor de NO_2 em função da temperatura e do ar auxiliar.	81
Tabela 12 - Efeitos e coeficientes da regressão, para o modelo de solubilidade de Pácido cítrico, expresso como % de P_2O_5 em função da agitação no Reator 3, da temperatura do Reator 1, da umidade do composto e das placas porosas desconsiderando o ar auxiliar e verificando a interação agitação com temperatura, para os finos da rocha fosfática.....	82
Tabela 13- ANOVA da regressão, para o modelo do solubilidade de $P_{\text{ácido cítrico}}$, expresso como % de P_2O_5 em função da agitação do Reator 3, da temperatura do	

Reator 1, da umidade do composto e das placas porosas do Reator 3, desconsiderando o ar auxiliar e verificando a interação agitação com temperatura, para os finos da rocha fosfática.....	83
Tabela 14- Efeitos e coeficientes da regressão, para o modelo da solubilidade de $P_{CNA+água}$, expresso como % de P_2O_5 em função da agitação do Reator 3, da temperatura do Reator 1, da umidade do composto e das placas porosas do Reator 3, desconsiderando o ar auxiliar, para os finos da rocha fosfática.	84
Tabela 15- ANOVA da regressão , para o modelo do solubilidade de $P_{CNA+água}$, expresso como % de P_2O_5 em função da agitação do Reator 3, da temperatura do Reator 1, da umidade do composto e das placas porosas do Reator 3, desconsiderando o ar auxiliar, para os finos da rocha fosfática.....	84
Tabela 16- Efeitos e coeficientes da regressão, para o modelo do solubilidade de $P_{água}$, expresso como % de P_2O_5 em função da agitação do Reator 3, da temperatura do Reator 1, da umidade do composto e das placas porosas do Reator 3, desconsiderando o ar auxiliar, para os finos da rocha fosfática.	85
Tabela 17- ANOVA da regressão , para o modelo da solubilidade de $P_{água}$, expresso como % de P_2O_5 em função da agitação do Reator 3, da temperatura do Reator 1, da umidade do composto e das placas porosas do Reator 3, desconsiderando o ar auxiliar, para os finos da rocha fosfática.	85
Tabela 18 – Resultados do teor de NO_x , expresso como % NO_2 e as solubilidades de fósforo nos extratores, expressos em % P_2O_5 para o planejamento com os grossos da rocha.	86
Tabela 19 - Coeficientes e erro padrão da regressão, para o modelo do solubilidade de Pácido cítrico, expresso como % de P_2O_5 em função da agitação do Reator 3, da temperatura do Reator 1, da umidade do composto e da placa difusora para os dados acoplados (finos mais grossos da rocha fosfática).	90
Tabela 20 - ANOVA da regressão , para o modelo do solubilidade de $P_{ácido cítrico}$, expresso como % de P_2O_5 em função da agitação do Reator 3, da temperatura do Reator 1, da umidade do composto e da placa difusora para os dados acoplados (finos mais grossos da rocha fosfática)	90
Tabela 21 – Coeficientes e erro padrão da regressão, para o modelo da solubilidade de $P_{CNA+água}$, expresso como % de P_2O_5 em função da agitação do Reator 3, da temperatura do Reator 1, da umidade e da placa difusora e a interação entre agitação e temperatura, agitação e placa difusora e umidade e placa difusora, para os dados acoplados (finos mais grossos da rocha fosfática).	91
Tabela 22- ANOVA da regressão , para o modelo do solubilidade de $P_{CNA+água}$, expresso como % de P_2O_5 em função da agitação do Reator 3, da temperatura do Reator 1 e da interação entre da umidade do composto e da placa difusora e da	

interação entre agitação e temperatura, agitação e placa difusora e umidade e placa difusora, para os dados acoplados (finos mais grossos da rocha fosfática).....	92
Tabela 23- Coeficiente e erro padrão da regressão, para o modelo do solubilidade de $P_{\text{água}}$, expresso como % de P_2O_5 em função da agitação do Reator 3, da temperatura do Reator 1, da umidade do composto, da placa difusora e da interação agitação e temperatura, agitação e placa difusora e umidade e placa porosa, para os dados acoplados (finos mais grossos da rocha fosfática).....	93
Tabela 24- ANOVA da regressão , para o modelo do solubilidade de $P_{\text{água}}$, expresso como % de P_2O_5 em função da agitação do Reator 3, da temperatura do Reator 1, da umidade do composto, da placa difusora e a interação agitação e temperatura, agitação e placa difusora e umidade e placa porosa, para os dados acoplados (finos mais grossos da rocha fosfática).....	93
Tabela 25 -- Relações $P_{\text{ácido cítrico}}/ P_{\text{total}}$, $P_{\text{água}}/ P_{\text{total}}$, $P_{\text{CNA+água}}/ P_{\text{total}}$ com os finos da rocha e as solubilidades expressas em % P_2O_5	95
Tabela 26 - Relações $P_{\text{ácido cítrico}}/ P_{\text{total}}$, $P_{\text{água}}/ P_{\text{total}}$, $P_{\text{CNA+água}}/ P_{\text{total}}$ com os grossos da rocha e as solubilidade expressas em % P_2O_5	97
Tabela 27 - Análise química em amostras de finos e grossos da rocha fosfática, realizadas por espectrometria de emissão atômica com fonte de plasma induzido com detector óptico (ICP-OES.)	98
Tabela 28 – Análise química em amostras de finos e grossos da rocha fosfática, realizadas por FRX.....	99
Tabela 29 - Análise de carbono e hidrogênio em amostras de finos e grossos da rocha fosfática, realizadas através de Leco.	99
Tabela 30 – Análise química realizada na matéria orgânica.	100
Tabela 31 – Porosidade para as placas A, B e C.....	105
Tabela 32 – Perda de Carga, ΔP_{placa} , através das placas A, B e C.....	107
Tabela 33- Densidades para os componentes da mistura, rocha fosfática e lodo. .	108
Tabela 34 – Densidade Aparente para mistura com 20%, 30% e 40% de umidade, antes de entrarem no Reator 3 e para as amostras de retenção, H22, H21, H211 e H10, após saírem do Reator	109
Tabela 35 – Densidade Aparente de Misturas com 20%, 30% e 40% de Umidade.	109
Tabela 36 – Perda de Carga para Misturas com 20%, 30% e 40% de umidade.....	111

Tabela 37 - Resultados da porcentagem de NO_x expresso como teor de NO_2 obtida por análise (titulação); solubilidades de $\text{P}_{\text{ácido cítrico}}$, de $\text{P}_{\text{água}}$, de $\text{P}_{\text{CNA+água}}$ e de P_{total} expressos em $\% \text{P}_2\text{O}_5$ em ensaios planejados com os finos da rocha fosfática. 117

Tabela 38 - Resultados da porcentagem de NO_x expresso como teor de NO_2 obtida por análise (titulação); solubilidades de $\text{P}_{\text{ácido cítrico}}$, de $\text{P}_{\text{água}}$, de $\text{P}_{\text{CNA+água}}$ e de P_{total} expressos em $\% \text{P}_2\text{O}_5$ em ensaios planejados os grossos da rocha fosfática. 119

LISTA DE SIMBOLOS

a	concentração molar inicial de óxido nítrico;
b	concentração molar inicial de oxigênio;
C_{O_2}	concentração de oxigênio
C_{NO}	concentração de óxido nítrico
C_{NO_2}	Concentração de dióxido de nitrogênio
D_p	tamanho efetivo da partícula;
$\frac{dp}{dt}$	velocidade da reação da oxidação do óxido nítrico
$\frac{dx}{dt}$	velocidade da reação da oxidação do óxido nítrico
f	fator de atrito
f_{tubo}	fator de atrito para um dado tubo
G_0	fluxo de massa através do sistema.
h	distância no sentido oposto ao da gravidade, a partir de um plano de referência pré-selecionado;
k	constante de velocidade da reação da oxidação do óxido nítrico;
k_1	constante de velocidade da reação inversa da oxidação do óxido nítrico
K	constante de equilíbrio da oxidação do óxido nítrico
K	constante de velocidade da reação da formação do dióxido de nitrogênio
K	constante chamada "instantânea" de Bondenstein
K_p	constante de equilíbrio em termos da pressão parcial dos gases da oxidação do óxido nítrico.
L	comprimento da coluna recheada;
\dot{m}	vazão mássica
n_{NH_3}	vazão molar de amônia
n_{O_2}	vazão molar de oxigênio
n_{N_2}	n_{N_2} vazão molar de nitrogênio
p_{O_2}	pressão parcial de oxigênio;

p_{NO}	pressão parcial de óxido nítrico;
P_{n+1}	pressão no tempo t_{n+1}
P_n	pressão no tempo t_n
P_0	pressão na base do leito;
P_L	pressão na altura L do leito;
$q_{1_{NH_3}}$	vazão volumétrica para NH ₃
$q_{2_{Ar}}$	vazão volumétrica para o ar
p	pressão
Re_h	número de Reynolds
R_h	raio hidráulico
T	temperatura absoluta.
x	concentração molar de oxigênio no instante t.
$\langle v \rangle$	velocidade média na seção transversal do tubo
v_0	velocidade superficial.
ε	Porosidade
ρ	densidade
μ	viscosidade

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	18
2. OBJETIVOS.....	20
2.1. OBJETIVO GERAL.....	20
2.2. OBJETIVO ESPECÍFICO	20
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	21
3.1 PROCESSO HUMIFERT	21
3.2 ÁCIDO NÍTRICO.....	23
3.2.1 Oxidação da Amônia.....	27
3.2.2 Reações de NOx.....	32
3.3 PERDA DE CARGA EM LEITOS FIXOS	38
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	44
4.1 MATERIAIS.....	44
4.1.1 Unidades do Processo Humifert Após Modificações	44
4.1.1.1 Reator 1	45
4.1.1.2 Reator 2	46
4.1.1.3 Reator 3	46
4.1.2 Análise do Processo Inicial	47
4.1.2.1 Equipamento Humifert Instalado no IGC Inicial	48
4.1.2.2 Modificações no Equipamento Humifert Instalado no IGC.....	51
4.1.3 Procedimento de Operação do Processo	54
4.1.3.1 Procedimento de Operação do Equipamento Humifert Instalado no IGC Inicial.....	55
4.1.3.2 Procedimento de Operação do Equipamento Humifert Instalado no IGC Após Modificações.....	55
4.2 MÉTODOS.....	56

4.2.1	Reagentes Utilizados	57
4.2.2	Aparelhos/ Vidrarias.....	57
4.2.3	Metodologia dos Ensaio s Preliminares	58
4.2.4	Metodologia para Preparação dos Compostos	58
4.2.5	Metodologia Analítica para Óxidos de Nitrogênio (NO _x) Expressa em Termos de NO ₂	59
4.2.6	Metodologia Analítica para Determinação do Fósforo Total e das Solubilidades de Fósforo nos Compostos Organofosfatados Expresso em P ₂ O ₅ (pentóxido de fósforo).....	60
4.3	DELINEAMENTO EXPERIMENTAL	61
4.3.1	Planejamento Experimental Com Os Finos	61
4.3.2	Planejamento Experimental Com Os Grossos.....	64
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	66
5.1	RESULTADOS DOS ENSAIOS PRELIMINARES.....	66
5.1.1	Cálculo do teor de NO _x , expresso como NO ₂ , através de balanço de massa	67
5.1.1.1	Cálculo do teor de NO _x , sem utilizar o ar auxiliar.....	67
5.1.1.2	Cálculo do teor de NO _x , com a utilização de ar auxiliar	74
5.2	RESULTADOS DOS ENSAIOS PLANEJADOS PARA OBTENÇÃO DE NO _x E DAS SOLUBILIDADES P _{ácido cítrico} , P _{água} e P _{CNA+água}	78
5.2.1	Análise estatística dos resultados com os finos da rocha.....	79
5.2.1.1	Análise estatística dos resultados de NO _x com os finos da rocha	80
5.2.1.2	<i>Análise estatística dos resultados das solubilidades de fósforo nos extratores dos compostos obtidos utilizando os finos da rocha fosfática</i>	81
5.2.2	Análise Estatística Dos Resultados Com Os Grossos Da Rocha	86
5.2.2.1	Análise estatística dos resultados de NO _x com os grossos da rocha	87
5.2.2.2	<i>Análise estatística dos resultados das solubilidades de fósforo nos extratores utilizando os grossos da rocha fosfática.....</i>	88
5.2.2.2.1	Análise Estatística Dos Resultados Com Os Dados Acoplados	89
5.3	Relações P _{cítrico} P _{total} , P _{água} P _{total} , P _{CNA + água} P _{total}	95

5.3.1	Relações $P_{citríco}$ P_{total} , $P_{água}$ P_{total} , $PCNA + água$ P_{total} com os finos da rocha.....	95
5.3.2	Relações $P_{citríco}$ P_{total} , $P_{água}$ P_{total} , $PCNA + água$ P_{total} com os grossos da rocha	96
5.4	RESULTADOS DE ANÁLISES QUÍMICAS REALIZADOS NA ROCHA FOSFÁTICA.....	97
5.5	RESULTADOS DE ANÁLISES QUÍMICAS REALIZADOS NA MATÉRIA ORGÂNICA.....	100
5.6	ESTIMATIVA DA PERDA DE CARGA NO REATOR 3 (REATOR DE LEITO FIXO)	101
5.6.1	Cálculos Para o Fluido.....	102
5.6.1.1	Densidade do Ar (ρ_{ar}).....	102
5.6.1.2	Viscosidade Absoluta (ou dinâmica) do ar μ_{ar}	102
5.6.1.3	Velocidade Superficial Média (v_{ar}).....	102
5.6.2	Perda de Carga Através da Placa Difusora	103
5.6.2.1	Cálculo do Tamanho Médio de Partículas da Placa Difusora, D_{pplaca} 103	
5.6.2.2	Cálculo da Porosidade das Placas Difusoras ϵ_{placa}	104
5.6.2.3	Cálculo da Perda de Carga através da Placa Difusora ΔP_{placa}	105
5.6.3	Perda de Carga Através da Mistura.....	107
5.6.3.1	Cálculo do Tamanho Médio de Partículas da Mistura, $D_{pmistura}$	107
5.6.3.2	Cálculo da Porosidade Aparente da Mistura $\epsilon_{mistura}$	107
5.6.3.3	Cálculo da Perda de Carga através da Mistura $\Delta P_{mistura}$	110
6	CONCLUSÕES.....	112
6.1	CONCLUSÕES	112
6.2	SUGESTÕES	113
7	REFERÊNCIAS	114
8	APÊNDICE	117

1. INTRODUÇÃO

O processo Humifert é um processo alternativo para produção de fertilizantes fosfatados, caracterizado por produzir compostos com lenta solubilização o que permite um tempo de nutrição da planta maior do que os fertilizantes tradicionais.

Este processo foi proposto pelos pesquisadores franceses F. Sternicha e A. Bernard e desenvolvido pela empresa SOFRECO-SOFRECHIM e o Laboratório de Físico-Química de Fosfato da Escola Nacional Superior de Química de Toulouse do Instituto Nacional Politécnico (OBA, 2000).

No Brasil, vêm sendo desenvolvidos trabalhos com base na tecnologia francesa. A tese de doutorado de Carlos Alberto Ikeda Oba apresentada, em 2000, à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo estudou o aproveitamento de materiais fosfáticos marginais para a produção de fertilizantes organofosfatados. Os compostos organofosfatados da fase fosfática preparados por Oba (2000), tiveram caracterização mineralógica, micromorfológica e geoquímica por Camila Maria Passos, em sua dissertação de mestrado apresentada ao Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo, com apoio da Fapesp (PASSOS, 2005). Esta fundação, também, apoiou no mesmo instituto uma dissertação de mestrado que caracterizou os compostos e avaliou a eficiência agrônômica de fertilizantes obtidos a partir do minério de Angico dos Dias (SILVEROL, 2006). Dando continuidade ao trabalho de mestrado, Silverol (2010) apresentou sua tese de doutorado que estudou as transformações e caracterizou os produtos organofosfatados.

O processo Humifert apresenta alguns pontos fortes sobre os processos tradicionais de produção de fertilizantes, a saber:

1. a utilização de rochas fosfáticas com teores de P_2O_5 (pentóxido de fósforo), inferiores aos dos processos tradicionais;
2. a utilização de minérios que apresentam dificuldades de tratamento industrial nos processos tradicionais.
3. os compostos fosfatados formados são mais solúveis do que a rocha, porém menos solúvel do que os compostos obtidos pelos processos tradicionais.

Nos processos tradicionais são necessárias apatitas com teores de 36 a 37% em massa de P_2O_5 e baixos teores de SiO_2 (dióxido de silício), Fe_2O_3 (óxido de ferro III) e Al_2O_3 (trióxido de alumínio) (CHAVES; OBA, 2004). Devido aos processos tradicionais apresentarem compostos de elevada solubilidade em água, as reposições de fertilizantes ao solo são frequentemente necessárias, porque os nutrientes que não são absorvidos pelas plantas ou pelos minerais do solo vão se concentrar em lagos, rios e lençóis freáticos, o que é agravado no caso de países com clima tropical, como o Brasil.

Alguns pontos fracos do processo Humifert podem ser mencionados:

1. a necessidade de um consumo de energia adicional para elevação de temperatura (de ambiente a $450^\circ C$) no Reator 1;
2. a ocorrência de emissões de óxidos de nitrogênio para o ambiente, o que exige um rigoroso monitoramento do processo.

Para cumprir o objetivo proposto, o trabalho foi construído apresentando a estrutura em capítulos. No Capítulo 2 estão descritos os objetivos do trabalho. No capítulo 3, Revisão Bibliográfica, estão as informações importantes obtidas da literatura sobre o processo Humifert, o ácido nítrico, a oxidação da amônia, as reações de NO_x e a perda de carga em leitos fixos. No capítulo 4, Materiais e Métodos, encontram-se os materiais e as metodologias empregados na realização dos experimentos. No capítulo 5, Resultados e Discussão, são apresentados os resultados dos ensaios preliminares e planejados, bem como, a análise, interpretação e construção dos modelos estatísticos, para finos e grossos da rocha fosfática, usando como resposta a solubilidade de fósforo nos extratores, ácido cítrico, solução 2%, ($P_{\text{ácido cítrico}}$); água, ($P_{\text{água}}$); citrato neutro de amônio mais água, ($P_{\text{CNA+água}}$), e o teor de NO_x na corrente de saída do reator onde ocorre a oxidação de óxido nítrico. Neste capítulo ainda estão incluídos as relações da solubilidade de fósforo em cada extrator com o fósforo total, análises químicas e a determinação da perda de carga no reator onde são obtidos os compostos organofosfatados. No capítulo 6, estão as conclusões deste trabalho e sugestões para trabalhos futuros.

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GERAL

Melhorar o equipamento existente no Instituto de Geociências, para tornar possível condições de produção de NOx empregados no Processo Humifert, capaz de produzir um teor de fósforo disponibilizado em condições controladas de processo.

2.2. OBJETIVO ESPECÍFICO

Estimativa e interpretação dos efeitos das variáveis de processo, temperatura da reação, ar auxiliar, umidade do composto, placa difusora e agitação, para a produção de compostos organofosfatados, obtidos pelo processo Humifert, em função da distribuição da solubilidade esperada.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 PROCESSO HUMIFERT

Os fertilizantes são adicionados aos solos para fornecer os macro e micronutrientes necessários ao desenvolvimento das plantas, principalmente na forma de fertilizantes fosfatados (CHAVES; OBA,2004) e assim manter a fertilidade dos solos agrícolas.

Baseado em Shreve (1980), os macronutrientes indispensáveis aos vegetais são nitrogênio, fósforo e potássio. Como macronutrientes secundários, tem-se o enxofre, o sódio, o cálcio e o magnésio em pequenas quantidades. Os micronutrientes são formados pelos elementos boro, ferro, manganês, zinco e cobre, que são utilizados em misturas especiais, a fim de corrigir deficiências dos solos, porém se usados em excesso tem efeito tóxico.

O nitrogênio é importante para as plantas por favorecer o desenvolvimento de caules e folhas, sendo primordial nos primeiros estágios do crescimento. Contudo, quando da sua adição ao solo, perdas ocorrem por volatilização na forma de amônia, ou por conversão a nitrogênio elementar ou por lixiviação.

O potássio é utilizado no desenvolvimento do amido das batatas e cereais, dos açúcares dos frutos e vegetais e do material fibroso das plantas.

O fósforo é um elemento importante por estimular o crescimento e acelerar a formação de sementes ou de frutos, nos estágios avançados do crescimento das plantas. Ele é um elemento pouco abundante (0,12%) na crosta terrestre e mal distribuído. Conforme (BORN; KAHN, 1990), apesar de mundialmente os grandes jazimentos terem origem sedimentar, os principais jazimentos brasileiros têm origem ígnea e são, em geral, associados a processos de alteração intempérica, sendo classificados, por ordem de importância, em:

- Rochas ígneas de filiação alcalino-carbonatítica, ex: Jacupiranga, Araxá, Tapira, Catalão, Anitápolis, Ipanema, Serrote (Juquiá ou Registro), Salitre, Maecuru, Angico dos Dias (Caracol); todas as concentrações são resultantes de alteração intempérica, sendo depósitos residuais, portanto; o único caso

diverso é o de Jacupiranga, em que o manto de intemperismo foi esgotado e a rocha é o minério explotado;

- Rochas sedimentares, associadas as sequências carbonáticas, com ou sem metamorfismo superimposto, ex.: Patos de Minas ou Rocinha e Lagamar (MG), Igarassu e Paulista (PE), Irecê (BA);
- Rochas de origem discutível, possivelmente granítica (Itataia, CE) e outras (Fosfatos aluminosos – PA e MA, de origem intempérica ou sedimentar), inclusive guano (sedimentação de origem biológica em depósitos de excrementos de pássaros marinhos ou outros animais).

De acordo com Toledo; Passos e Ferrari (2005, p. 32) “ O intemperismo laterítico sobre os maciços ígneos gera espessos mantos de alteração e concentra o mineral do minério numa primeira fase.”

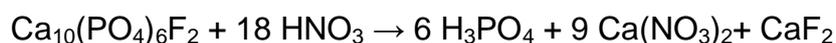
No entanto, segundo os mesmos autores, a continuação do processo modifica e desestabiliza a apatita residual, resultando em materiais de qualidade inferior, por apresentarem fosfatos secundários com baixa solubilidade, que prejudicam os processos de concentração e o beneficiamento do minério nos processos tradicionais da produção de fertilizantes.

Na maioria dos solos brasileiros a assimilação do fósforo adicionado aos solos pelas plantas é baixa, devido à solubilização e ao seu arraste pelas fortes chuvas em solos impermeabilizados, ou devido à retrogradação rápida destes fertilizantes fosfatados de alta solubilidade, ou seja, o fósforo solúvel adicionado ao solo passa para um estado insolúvel, tornando-se pouco ou não assimilável pela planta. Neste caso, os fosfatos solúveis reagem com o alumínio e/ou ferro componentes dos solos tropicais. Para compensar a baixa assimilação do fósforo pelas plantas são feitas super dosagens de fertilizantes (CHAVES; OBA,2004).

Como alternativa aos processos tradicionais na obtenção de um fertilizante organofosfatado tem-se o processo Humifert. Neste processo uma mistura de rocha fosfática, matéria orgânica e umidade, reage com ácido nítrico, sendo que este ácido nítrico é sintetizado na etapa anterior do próprio processo, através da oxidação da amônia com ar.

Baseado em Oba (2004), a reação do ácido nítrico com o fosfato é variável. Este ataque pode ser total (Reação 1) com a produção de ácido fosfórico; ataque intermediário (Reação 2) com a produção de fosfato monocálcico, que tem como característica a solubilidade em água; ou ataque parcial (Reação 3) com a produção

de fosfato bicálcico, que tem como característica a solubilidade em ácido cítrico a 2%. Sendo que na fase de maturação do produto ainda poderão ocorrer as reações de ácido fosfórico com a apatita não reagida (Reação 4), ou com o fosfato bicálcico (Reação 5).



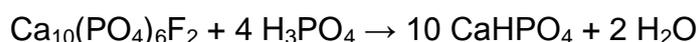
Reação 1



Reação 2



Reação 3



Reação 4



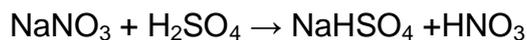
Reação 5

3.2 ÁCIDO NÍTRICO

O ácido nítrico, chamado de aqua fortis pelos alquimistas (BELTRAN, 1998), é um ácido forte e um poderoso agente oxidante com vasta aplicação nos processos químicos.

A principal demanda do ácido nítrico ocorre na produção de nitrato de amônio utilizado nas indústrias de fertilizantes e explosivos.

Até o início do século 20, o ácido nítrico era obtido da reação entre nitrato de potássio (salitre), ou nitrato de sódio (salitre do Chile) e o ácido sulfúrico, conforme Reação 6, (RAY; JOHNSTON, 1989).



Reação 6

Segundo Ray e Johnston (1989) em 1903 inicia-se a obtenção do ácido nítrico pelo processo do forno a arco elétrico. Neste processo, o ácido nítrico é obtido diretamente do nitrogênio e do oxigênio, através da passagem de ar por um forno a arco elétrico, contudo devido ao alto consumo de energia para a produção do arco, este processo tornou-se economicamente inviável.

Como opção para viabilizar economicamente o processo, as pesquisas voltaram-se para a oxidação da amônia com ar, cujos registros iniciais são de 1798.

Baseado em Satterfield (1991) é no trabalho de Kuhlmann, patentado em 1838 que se encontra a base para a fabricação de ácido nítrico de hoje, onde o ácido nítrico é obtido a partir da oxidação da amônia com ar sobre catalisador de platina.

Entre 1901 a 1904 esta reação foi estudada em escala piloto por Ostwald e seus colaboradores, o que possibilitou com que estes conduzissem a primeira planta comercial na Alemanha em 1906, com capacidade de 300 kg de ácido nítrico por dia.

Em 1909 Kaiser patenteou a utilização do catalisador de platina na forma de tela, configuração utilizada até os dias de hoje.

Segundo Ray e Johnston (1989) com uma alta demanda de ácido nítrico para a produção de explosivos e corantes durante a Primeira Guerra Mundial, muitas plantas novas foram construídas, todas utilizando o processo de oxidação da amônia. Este aumento da demanda possibilitou vários avanços na tecnologia de processo. A substituição da cerâmica refratária e dos tijolos à prova de ácido por ligas de aço-cromo possibilitaram a utilização de pressões acima dos níveis atmosféricos. Melhorias no projeto dos pré-aquecedores permitiram a utilização de altas temperaturas de processo, melhorando o rendimento e capacidades. O desenvolvimento do início de controle de processo automático, possibilitou a melhora no desempenho do processo. Com o processo mais eficiente, a disponibilidade de amônia cresceu e com custos mais reduzidos.

No final da década de 20 do século passado, as melhorias no processo também foram bem significativas devido ao desenvolvimento dos aços inoxidáveis, o que

permitiu processos a altas pressões e conseqüentemente aumento no rendimento e custos mais baixos, apesar do aumento no consumo da amônia.

O desenvolvimento dos processos à alta pressão causou divergência industrial. A indústria americana optou por um sistema de alta pressão, constante durante todo o processo. A indústria européia, no entanto, optou por operar o sistema a pressão atmosférica para a oxidação da amônia e, a altas pressões, a unidade de absorção.

O processo comercial para obtenção do ácido nítrico no período entre 1940 a 1991 não teve grandes alterações, ocorrendo apenas aprimoramentos para otimizar e melhorar o processo de operação (BAUR, PETHICK, 1991).

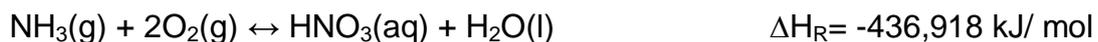
Desenvolvimentos recentes no processo de oxidação da amônia visam minimizar as perdas do catalisador (RAY; JOHNSTON, 1989). Melhorias na filtração possibilitam maximizar o rendimento, minimizando os custos de operação e assegurando um serviço sem problemas, (BAUR, PETHICK, 1991), pela instalação de filtros de recuperação de platina em vários estágios do processo. Filtros tipo tela de ouro-paládio são instalados na saída do leito catalítico, dentro do reator (unidade de conversão), possibilitando uma recuperação de platina de 80%. Outras tendências são o uso de filtros adicionais, de alumino-silicato na saída das unidades. (RAY; JOHNSTON, 1989).

Baseado em Ray e Johnston (1989) talvez os maiores progressos tecnológicos da produção de ácido nítrico ocorrem na fabricação de ácido nítrico forte (teor maior que 90% em massa), onde os avanços mais significativos são a destilação do azetrópico e absorção em alta pressão.

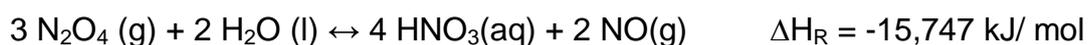
Pesquisas para diminuir as emissões de óxido de nitrogênio das plantas de ácido nítrico estão sendo realizadas continuamente. As emissões de óxido de nitrogênio tem sido reduzidas de 2000-5000ppm para menos de 1000 ppm.

A fabricação do ácido nítrico pela oxidação da amônia com ar é constituída de duas etapas. Na primeira etapa ocorre a reação da amônia com ar, com a produção de óxido nítrico (NO). Na segunda etapa, este é convertido a dióxido de nitrogênio (NO₂), e a absorção do dióxido de nitrogênio em água forma o ácido nítrico (HNO₃) (STRELZOFF, 1956).

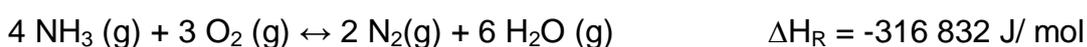
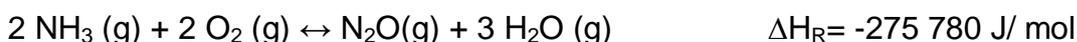
Em Ray e Johnston, (1989) encontra-se a reação global da produção de HNO₃, dada pela Reação 7 a seguir :

**Reação 7**

Porém, o processo segue em várias etapas como mostrado da Reação 8 a Reação 12 a seguir, reações essenciais (RAY; JOHNSTON, 1989).

**Reação 8****Reação 9****Reação 10****Reação 11****Reação 12**

Além das reações apresentadas, também ocorrem diversas reações paralelas (RAY; JOHNSTON, 1989).

**Reação 13****Reação 14****Reação 15****Reação 16****Reação 17**

**Reação 18****Reação 19****3.2.1 Oxidação da Amônia**

Inicialmente, a amônia industrial era obtida relativamente impura como um subproduto da fabricação do carvão de coque, mas em 1913 entra em operação na Alemanha a primeira planta para síntese da amônia pelo processo Haber, também chamado de Haber-Bosch (SATTERFIELD, 1991).

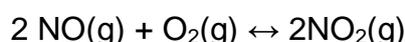
Neste processo, a amônia é obtida da reação entre nitrogênio e hidrogênio, catalisada com ferro com promotor, a pressão de conversão de 200 a 300 atmosferas e a temperatura de 550°C (SHREVE; BRINK Jr, 1980).

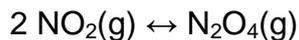
A partir do processo Haber, a amônia obtida passou a ser mais pura e com custo menor. Estas condições permitem, na década de 1920, também assegurar o processo de oxidação da amônia para a produção do ácido nítrico (HNO₃), em larga escala. (SATTERFIELD, 1991).

Na primeira etapa do processo para a produção de ácido nítrico ocorre a reação de oxidação da amônia produzindo óxido nítrico (NO), conforme a Reação 8.

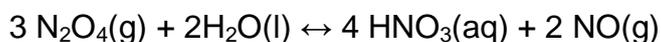
**Reação 8**

O óxido nítrico (NO) formado é reoxidado a dióxido de nitrogênio (NO₂) e na sequência convertido a HNO₃ (STRELZOFF, 1956), conforme Reação 9 à Reação 12 a seguir. (RAY; JOHNSTON, 1989).

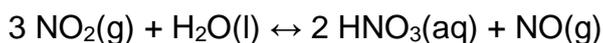
**Reação 9**



Reação 10



Reação 11



Reação 12

Quando uma mistura de amônia e ar pré-aquecido, na proporção adequada, passa através de um catalisador de platina e ródio, a Reação 8 a seguir predomina.



Reação 8

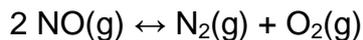
Segundo Satterfield (1991) esta reação é heterogênea e a composição dos reagentes na superfície do catalisador é diferente daquela no volume médio. Esta reação é também uma reação altamente exotérmica.

Estequiometricamente são necessários 14,2% molar de NH_3 , contudo devido ao limite de explosividade da amônia NH_3 no ar ser 12,4% a 0,8 MPa e um pouco mais a 0,1 MPa, a concentração de trabalho da NH_3 não deve ser superior a 11% em processos a alta pressão e cerca de 13,5% a pressão atmosférica.

Para a maioria dos processos comerciais, a concentração de operação da amônia na alimentação, está entre 10,5% a 12,0% em volume, sendo o limite de explosividade da amônia no ar de 13,8% em volume à pressão de 0,1 MPa e de 12,4% em volume para a pressão de 0,8 MPa. (CLARKE; MAZZAFRO, 1996).

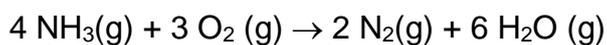
A reação é favorecida pelo aumento da temperatura e entre 848,9° a 998,9°C (1560° a 1830°F) encontra-se a temperatura ótima, sendo que esta aumenta com o aumento vazão de gás (SORGENTI; SACHSEL, 1960).

Baseado em Clarke e Mazzafro (1996) em temperaturas de 800 a 940° C o óxido nítrico (NO) é termodinamicamente instável e se decompõe lentamente para N_2 e O_2 , conforme Reação 16 a seguir.



Reação 16

A principal perda de rendimento na combustão da amônia é ocasionada pela produção de nitrogênio, conforme a Reação 13 a seguir.



Reação 13

A combustão da amônia produzindo óxido de dinitrogênio (N_2O), Reação 14 a seguir, também diminui o rendimento para obtenção do NO, contudo a temperatura de reação deve ser muito mais baixa, por volta de 500°C , para a perda de rendimento da NH_3 devido à formação de N_2O tornar-se significativa.



Reação 14

A quantidade de amônia que pode ser oxidada por unidade de massa do catalisador por unidade de tempo aumenta proporcionalmente com o aumento da pressão de reação (SORGENTI; SACHSEL, 1960).

De acordo com Clarke e Mazzafro (1996), a decomposição de óxido nítrico (NO) no catalisador ocorre com o aumento da pressão, segundo uma cinética de segunda ordem em relação a pressão parcial de NO.

A operação a pressão atmosférica resulta em um aumento de 3% do rendimento em relação a operação a alta pressão cerca de 1,0 MPa (10 atm).

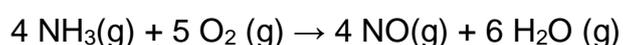
Para operação a pressão atmosférica os valores típicos de temperatura estão entre 790 a 850°C com conversão da amônia de 97% a 98%.

Em relação à catálise, a presença de ródio com teor típico entre 5 a 10% em massa possibilita maior resistência ao catalisador e melhor rendimento da reação, segundo (CLARKE; MAZZAFRO, 1996). Contudo, Sorgenti e Sachsel (1960) mencionam que o rendimento de óxido nítrico é favorecido por uma liga de ródio com platina com pelo menos 50% de ródio, sendo que este benefício é devido a adição dos primeiros 10% de ródio.

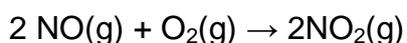
Baseado em Clarke e Mazzafro (1996) o desempenho do catalisador varia com o tempo de uso, pois ocorrem alterações na estrutura e na composição com o uso do catalisador, sendo que a platina é perdida em preferência ao ródio, ou ao paládio, quando este estiver presente. A taxa de perda do metal é muito dependente da temperatura, tendo-se relato de que para uma variação de temperatura de 820 a 920°C tem-se um aumento na perda de dez vezes.

A temperatura ótima do catalisador e a conversão da amônia variam com a pressão de operação. À pressão atmosférica tem-se 97 a 98% de conversão e temperaturas de 790 a 850°C como valores típicos.

Observa-se que para as reações a seguir a constante de equilíbrio das reações é de $9,94 \times 10^{14}$ para a obtenção de NO₂ a 627°C (SHREVE, 1980).



Reação 8



Reação 9

A Reação 8 é extraordinariamente rápida finalizando em aproximadamente 1×10^{-3} s ou menos (SATTERFIELD, 1991). A taxa de formação do óxido nítrico corresponde aproximadamente à taxa de colisão entre as moléculas de amônia e do catalisador. O aumento da velocidade do gás favorece o aumento do rendimento do óxido nítrico (SORGENTI; SACHSEL, 1960). Segundo Clarke e Mazzafro (1996) as perdas por decomposição são diminuídas evitando tempo de contato excessivo e resfriando rapidamente os gases de saída do conversor.

A Figura 1 mostra como a oxidação da amônia é influenciada pelo tempo de contato e pela temperatura da malha tecida com fios de platina cuja abertura é especificada em Mesh (KRASE, 1932). Rendimentos de óxido nítrico superiores a 90% são obtidos para temperaturas superiores a 750°C e tempo de contato inferiores a 3×10^{-4} segundos.

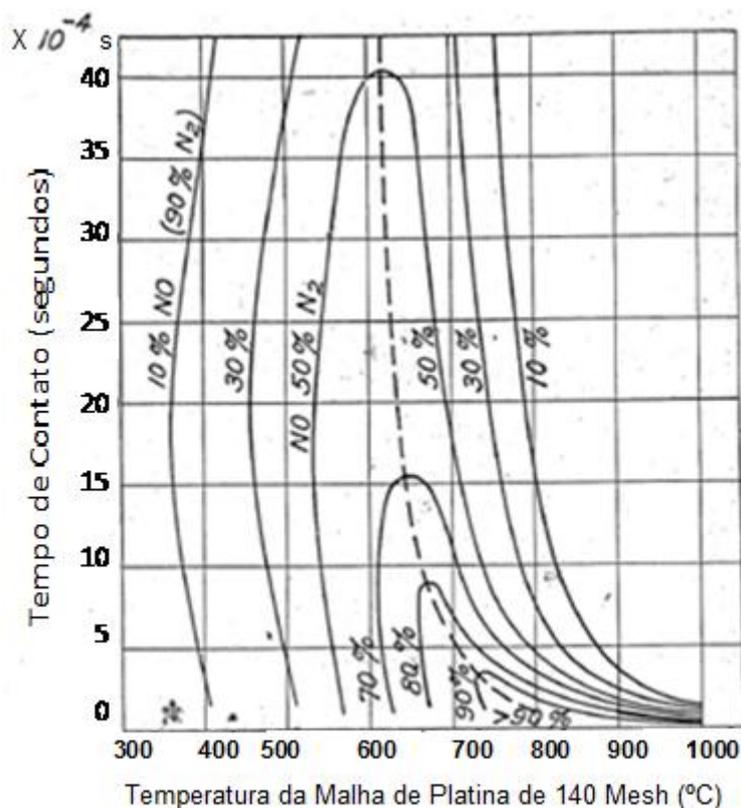


Figura 1 – Curvas de rendimento de NO resultantes da oxidação da amônia em função do tempo de contato e da temperatura da malha de 140 Mesh. - Fonte: Adaptada de KRASE, 1932.

Intermediários, tais como NH, HNO e NH₂OH são postulados, mas pouco se conhece sobre o mecanismo de reação (SATTERFIELD, 1991).

A Tabela 1 mostra, como exemplo, dados operacionais otimizados para a oxidação da amônia em três tipos de plantas para diferentes pressões de operação (atmosférica, média e alta), (SPERNER, HOHMANN, 1976).

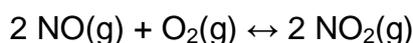
Tabela 1 - Dados operacionais otimizados de plantas de combustão de amônia, que operam em diferentes pressões, atmosférica, média (de 3 a 5 atm) e alta (de 7 a 9 atm).

Dados Operacionais Otimizados para a Combustão de Amônia					
Pressão	Temperatura da malha °C	Conteúdo de NH ₃ % (em volume)	Rendimento %	Perda de Pt g/ ton HNO ₃	Tempo de Operação (meses)
Atmosférica	810 a 850	12,0 a 12,5	97,0 98,0	0,04 a 0,05	8 a 12
Média (3 a 5 atm)	870 a 890	10,5 a 11,0	96,0 a 96,5	0,10 a 0,11	4 a 6
Alta (7 a 9 atm)	920 a 940	10,3 a 10,5	94,5 a 95,0	0,25 a 0,30	1,5 a 3

Fonte: Adaptado de Sperner, Hohmann, 1976

3.2.2 Reações de NOx

No processo para a produção do ácido nítrico tem-se a reação da amônia com ar, que resulta em óxido nítrico (NO). Este, por oxidação, produz dióxido de nitrogênio (NO₂), segundo a reação de equilíbrio 9.



Reação 9

A baixas temperaturas, esta reação é fortemente favorável à formação de dióxido de nitrogênio, ou seja, abaixo de 150°C o equilíbrio é quase totalmente favorável à formação de NO₂. Esta é uma reação lenta, mas a taxa constante de formação de NO₂ aumenta rapidamente com a redução de temperatura. Logo, em processos que ocorrem à baixas temperaturas pode se desprezar a reação inversa e então as variações de NO podem ser determinadas por meio da pressão parcial (CLARKE; MAZZAFRO,1996).

No caso, a constante de velocidade da reação direta pode ser calculada pela Equação 1 ou pela Equação 2.

$$-\frac{dp}{dt} = kp_{\text{O}_2}p_{\text{NO}}^2$$

Equação 1

$$\frac{dx}{dt} = k(b-x)(a-x)^2$$

Equação 2

Em que

$\frac{dp}{dt} = \frac{dx}{dt}$ = velocidade da reação da oxidação do óxido nítrico de 0 a 90°C e pressões até 20 mmHg;

k = constante de velocidade da reação da oxidação do óxido nítrico;

p_{O_2} = pressão parcial de oxigênio;

p_{NO} = pressão parcial de óxido nítrico;

(a) = concentração molar inicial de óxido nítrico;

(b) = concentração molar inicial de oxigênio;

(x) = concentração molar de oxigênio no instante t .

Bodenstein (1922) apud Krase (1932) apresenta as constantes de velocidade para a oxidação do óxido nítrico (NO) em função da temperatura, como mostra a Figura 2.

No presente trabalho, o maior interesse é na reação de direta de oxidação do NO, pois o interesse é na formação do ácido nítrico obtido a partir da absorção do NO_2 em água.

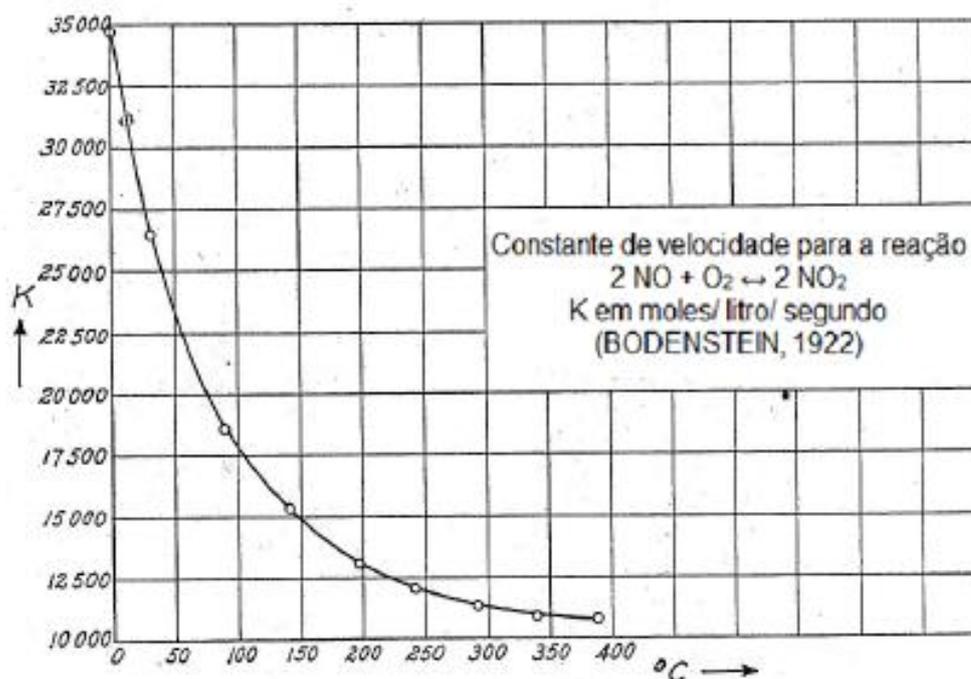


Figura 2 - Constantes de velocidade para a oxidação do NO, em mols por litros por segundos, em função da temperatura. Fonte: Adaptada de KRASE, 1932.

A partir de 290°C, a reação inversa da Reação 9 (decomposição do dióxido de nitrogênio) é observada e a equação de velocidade passou a ser definida como na Equação 3 (BODENSTEIN, 1922):

$$\frac{dx}{dt} = k(a - x)(b - x)^2 - k_1x^2 = k[(a - x) \cdot (b - x)^2 - Kx^2]$$

Equação 3

Onde:

$\frac{dx}{dt}$ = velocidade da reação da oxidação do óxido nítrico a partir de 290°C.

k = constante de velocidade da reação direta da Reação 9 a partir de 290°C.

k_1 = constante de velocidade da reação inversa da Reação 9 a partir de 290°C.

K = constante de equilíbrio da Reação 9

(a) = concentração molar inicial de oxigênio;

(b) = concentração molar inicial de óxido nítrico;

(x) = concentração molar de oxigênio no instante t .

A constante de equilíbrio K , para o intervalo de 220°C a 550°C, é determinada pela Equação 4 (BODENSTEIN, 1922):

$$\log \frac{p_{NO}^2 \cdot p_{O_2}}{p_{NO_2}^2} = \log K_p = -\frac{5749}{T} + 1,75 \log T - 0,00050T + 2,839$$

Equação 4

Segundo Krase (1932),

K_p = a constante de equilíbrio em termos da pressão parcial dos gases da Reação 9.

T = a temperatura absoluta.

A Tabela 2 apresenta a dissociação do dióxido de nitrogênio (em porcentagem) na faixa de temperaturas entre 0°C a 600°C. Nota-se pelos dados da tabela que em algumas temperaturas esta dissociação é desprezível.

Tabela 2 – Porcentagem de dissociação do dióxido de nitrogênio, em função da temperatura.

Temperatura (°C)	Dissociação do NO ₂ (%)	Temperatura (°C)	Dissociação do NO ₂ (%)
0	0	200	6,0
20	0	300	31,0
60	0	400	65,0
90	0	500	84,5
150	1,5	600	95,5

Fonte: Adaptada de Krase (1932).

Bodenstein também realizou medidas da velocidade para a reação do óxido do nitrogênio com o oxigênio (a reação direta) em pressões muito baixas e temperaturas mais elevadas, onde a reação inversa se torna substancial. Tal fato foi verificado entre 0° a 90°C, e depois entre 140° e 390°C. A cinética ocorreu, como esperado, dado pela Equação 5: (1922)

$$\frac{dx}{dt} = k \cdot C_{O_2} \cdot C_{NO}^2 - k_1 C_{NO_2}^2$$

Equação 5

Em que:

$\frac{dx}{dt}$ = velocidade da reação direta da Reação 9 entre 0° e 90°C e entre 140° e 390°C.

k = constante de velocidade da reação direta da Reação 9 entre 0° e 90°C e entre 140° e 390°C.

k_1 = constante de velocidade da reação inversa da Reação 9 entre 0° e 90°C e entre 140° e 390°C.

C_{O_2} = concentração de oxigênio

C_{NO} = concentração de óxido nítrico

C_{NO_2} = Concentração de dióxido de nitrogênio

Bodenstein constatou que a velocidade aumentou ainda mais com o aumento da temperatura, até um certo limite quando passou a reduzir e finalmente ser praticamente independente da temperatura. Experimentos em temperaturas moderadas entre 319°C e 383°C com pressões até um máximo de 40 mmHg também foram realizados por Bodenstein para determinar a velocidade de decomposição do dióxido de nitrogênio. A velocidade de reação foi, como esperado e dada pela Equação 6.

$$\frac{dx}{dt} = k_1 C_{NO_2}^2 - k \cdot C_{NO}^2 \cdot C_{O_2}$$

Equação 6

$\frac{dx}{dt}$ = velocidade da reação inversa da Reação 9 entre 319° e 383°C.

k_1 = constante de velocidade da reação de decomposição do dióxido de nitrogênio (Reação 9) entre 319° e 383°C.

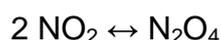
K = constante de velocidade da reação da formação do dióxido de nitrogênio (Reação 9) entre 319° e 383°C.

C_{O_2} = concentração de oxigênio

C_{NO} = concentração de óxido nítrico

C_{NO_2} = Concentração de dióxido de nitrogênio

Outra reação que logo após a formação do dióxido de nitrogênio ocorre é a formação do dímero N_2O_4 , sendo que rapidamente ocorre o equilíbrio (KRASE, 1932):



Reação 10

A interferência desta reação de equilíbrio na velocidade da reação de formação do dióxido de nitrogênio também foi considerada por Bodenstein através do cálculo da constante chamada “instantânea”, K , com a Equação 1 diferencial, ou pela Equação 7 a seguir (KRASE, 1932).

$$K = \frac{P_{n+1} - P_n}{t_{n+1} - t_n} \frac{1}{(a - x)_{avg} \cdot (b - x)^2_{avg}}$$

Equação 7

Em que:

$P_{n+1} - P_n$ é a diminuição da pressão durante o intervalo de tempo $t_{n+1} - t_n$

$(a - x)_{avg}$ e $(b-x)_{avg}$ são as concentrações médias de oxigênio e óxido nítrico respectivamente.

3.3 PERDA DE CARGA EM LEITOS FIXOS

Segundo McCabe; Smith e Harriott (1985) a resistência ao escoamento de um fluido através dos vazios em um leito de sólidos é resultante da força total de arraste de todas as partículas no leito, a depender do número de Reynolds (escoamento laminar, ou escoamento turbulento), da forma de arraste, da separação e da formação de caminhos preferenciais. O escoamento através de uma secção transversal constante dos caminhos formados é semelhante ao que ocorre no arraste de uma única partícula sólida, não existe uma transição clara entre os regimes laminar e turbulento.

Em um dos métodos mais comuns para determinação de perda de carga em leitos de partículas, este é visualizado como um feixe de tubos emaranhados e com secções transversais irregulares. A teoria é então desenvolvida aplicando-se os resultados obtidos para um tubo reto, ao feixe de tubos recurvados, como mostra a Figura 3 (a) e (b) (BIRD; STEWART; LIGHTFOOT, 2002).

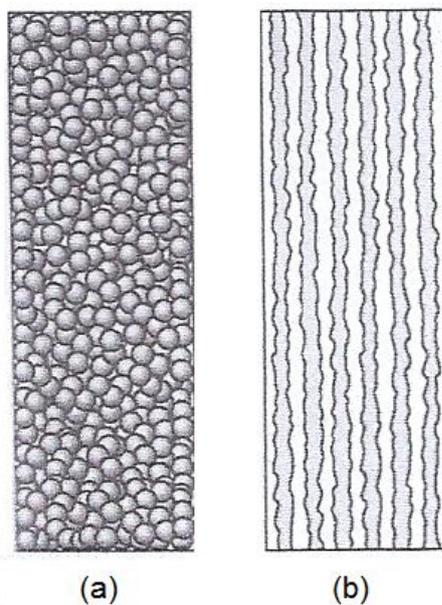


Figura 3 - Leito de partículas esféricas (a) um modelo de feixe tubular (b) para definição da perda de carga em leitos particulados. Fonte: (BIRD; STEWART; LIGHTFOOT 2002).

Bird; Stewart e Lightfoot (2002) consideram que o leito é uniforme, que não ocorrem caminhos preferenciais, apesar de destacarem que na prática os caminhos

preferenciais geralmente ocorrem. Consideram também que o diâmetro da coluna é uniforme e que o diâmetro das partículas do recheio é pequeno em comparação com o diâmetro da coluna que o contém.

A perda de carga, $(P_0 - P_L)$, para colunas recheadas é obtida da equação em que Bird; Stewart e Lightfoot (2002) definem o fator de atrito, f , para estas colunas, Equação 8:

$$f = \frac{1}{4} \left(\frac{D_p}{L} \right) \left(\frac{P_0 - P_L}{\frac{1}{2} \rho v_0^2} \right)$$

Equação 8

Em que:

P_0 = pressão na base do leito;

P_L = pressão na altura L do leito;

h = distância no sentido oposta ao da gravidade, a partir de um plano de referência pré-selecionado;

L = comprimento da coluna recheada;

D_p = tamanho efetivo da partícula;

v_0 = velocidade superficial.

Para um leito que segue o modelo de feixe tubular a perda de carga $(P_0 - P_L)$ para um tubo deste feixe é dada pela Equação 9.

$$P_0 - P_L = \frac{1}{2} \rho \langle v^2 \rangle \left(\frac{L}{R_h} \right) f_{tubo}$$

Equação 9

Em que:

ρ = densidade

$\langle v \rangle$ = velocidade média na seção transversal do tubo

R_h = raio hidráulico

f_{tubo} = fator de atrito para um dado tubo

O fator de atrito para um tubo por sua vez é função do número de Reynolds, Equação 10.

$$Re_h = 4 R_h \langle v \rangle \rho / \mu$$

Equação 10

Em que:

μ = viscosidade

Através de outras relações Bird; Stewart e Lightfoot (2002) apresentam a Equação 11, em que o fator de atrito para colunas recheadas, f , além de ser função do fator de atrito para um dado tubo (f_{tubo}), é também função da porosidade (frações de vazios) (ε).

$$f = \frac{3}{2} \left(\frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon^3} \right) f_{tubo}$$

Equação 11

De acordo com f_{tubo} utilizado, a Equação 11 será utilizada em escoamento laminar ou turbulento.

Escoamento Laminar:

Em tubos circulares:

$$f_{tubo} = 16 / Re_h$$

Equação 12

Para tubos não circulares onde a trajetória do fluido é razoavelmente tortuosa, o modelo de feixe tubular descreve os dados da coluna recheada, quando $f_{tubo} = 100 / 3Re_h$. Assim o fator de atrito da coluna que foi expressa na equação Equação 11, passa a ser expresso pela Equação 13:

$$f = \frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon^3} \frac{75}{\left(D_p G_0 / \mu\right)}$$

Equação 13

Em que:

$G_0 = \rho v_0$ = fluxo de massa através do sistema.

Com a substituição da Equação 13 na Equação 8 a perda de carga é obtida pela Equação 14, também chamada de equação de Blake-Konzeny, ou seja:

$$\frac{P_o - P_L}{L} = 150 \left(\frac{\mu v_0}{D_p^2} \right) \frac{(1 - \varepsilon)^2}{\varepsilon^3}$$

Equação 14

Sendo que a Equação 13 e a Equação 14 são aplicáveis para:

- $D_p G_0 / \mu (1 - \varepsilon) < 10$, conforme apresentado na Figura 4 e
- Porosidade menor que $\varepsilon = 0,5$.

Escoamentos Altamente Turbulentos em tubos, com rugosidade apreciável, o fator de atrito é função somente da rugosidade, independentemente do número de Reynolds. Supondo os tubos em todas as colunas recheadas com rugosidades similares, f_{tubo} é constante para todos os sistemas. Um valor aceitável é $f_{tubo} = 7/12$. O fator de atrito da coluna recheada passa a ser dado pela Equação 15.

$$f = \frac{7}{8} \left(\frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon^3} \right)$$

Equação 15

A perda de carga neste caso é obtida pela Equação 16, chamada de equação de Burke-Plummer, válida para $D_p G_0 / \mu (1 - \varepsilon) > 1000$, conforme apresentado na Figura

4.

$$\frac{P_0 - P_L}{L} = \frac{7}{4} \left(\frac{\rho v_0^2}{D_p} \right) \frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon^3}$$

Equação 16

Escoamentos na região de Transição entre Laminar e Altamente Turbulentos: a perda de carga neste caso é dada pela Equação 17, resultado da soma das equações Equação 14 e Equação 16. Para v_0 muito pequeno a Equação 17 simplifica-se para a equação de Blake-Kozeny e para v_0 muito grande ela simplifica para a equação de Burke-Plummer.

$$\frac{P_0 - P_L}{L} = 150 \left(\frac{\mu v_0}{D_p^2} \right) \frac{(1 - \varepsilon)^2}{\varepsilon^3} + \frac{7}{4} \left(\frac{\rho v_0^2}{D_p} \right) \frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon^3}$$

Equação 17

Rearranjando a Equação 17 obtém-se a Equação 18, chamada de **equação de Ergun**,

$$\left(\frac{(P_0 - P_L)\rho}{G_0^2} \right) \left(\frac{D_p}{L} \right) \left(\frac{\varepsilon^3}{1 - \varepsilon} \right) = 150 \left(\frac{1 - \varepsilon}{D_p G_0 / \mu} \right) + \frac{7}{4}$$

Equação 18

A equação de Ergun tem sido usada com sucesso no escoamento de gases através de colunas recheadas, usando-se a densidade do gás, $\bar{\rho}$, obtida da média aritmética das pressões de entrada e saída. O fluxo de massa através da coluna, G_0 , é constante, enquanto que a velocidade superficial, v_0 , para um fluido compressível varia. No caso de quedas de pressão grandes, segundo Bird; Stewart e Lightfoot (2002) é mais apropriado o uso da Equação 17 com o gradiente de pressão expresso na forma diferencial.

A Figura 4 mostra a equação de Ergun, de Blake-Kozeny e de Burke-Plummer e dados experimentais.

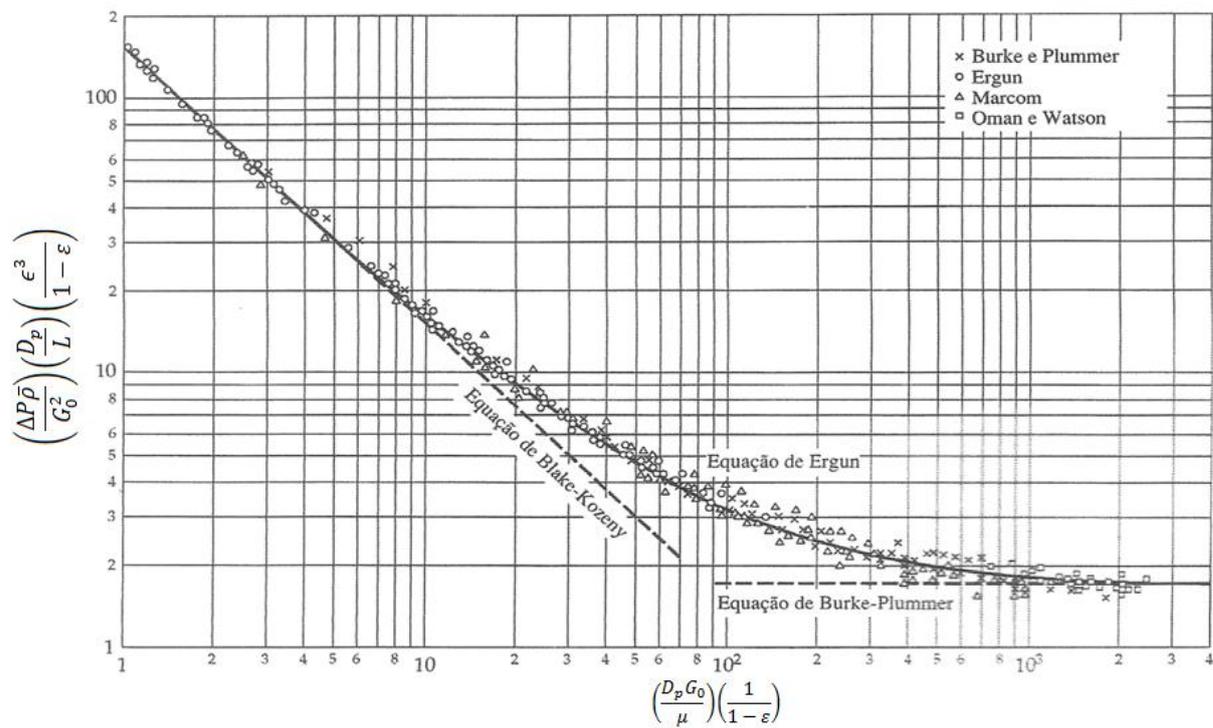


Figura 4 – Curvas para as equações de Ergun, Blake-Kozeny e Burke-Plummer para o escoamento em leitos de recheio. Fonte: (BIRD; STEWART E LIGHTFOOT 2002).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo encontram-se os materiais e as metodologias utilizados para a realização dos experimentos, divididos em Ensaio Preliminares e Ensaio Planejados.

4.1 MATERIAIS

Para a produção dos compostos organofosfatados foram necessárias unidades, que estão fisicamente localizadas no Instituto de Geociências (IGC) desta universidade. Através de uma análise no processo inicial foram realizadas modificações nos equipamentos instalados inicialmente no IGC. Assim as unidades do Processo Humifert, as modificações nos equipamentos e os procedimentos de operação, antes e após as modificações, são descritos a seguir.

4.1.1 Unidades do Processo Humifert Após Modificações

Para a realização do processo Humifert são necessárias as unidades: Reator 1, Reator 2 (recipiente oxidante/ kitassato) e Reator 3 (reator de leito fixo), conforme Figura 5. A utilidade de cada unidade está relatada a seguir.



Figura 5 – Fotografia do equipamento para obtenção dos compostos organofosfatados pelo processo Humifert, após modificações.

4.1.1.1 Reator 1

No Reator 1 ocorre a primeira etapa do processo, através de duas reações consecutivas.

Na primeira reação, hidrogênio e ar são alimentados, sendo que a reação tem início através de uma centelha.

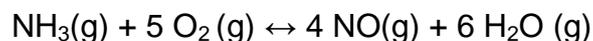


Reação 20

Esta reação ocorre na presença de um catalisador de platina e ródio, que constituem uma tela fina, posicionada no centro do reator. A reação de combustão do hidrogênio tem a finalidade de elevar a temperatura no Reator 1 proporcionando a condição para que a segunda reação ocorra.

Para que a segunda reação inicie, amônia é alimentada ao Reator 1, tão logo este se encontre a temperatura de no mínimo 450°C. A alimentação de hidrogênio é interrompida quando a reação entre amônia e ar, catalisada por platina e ródio, se

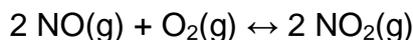
auto mantém. Esta reação tem como produto principal o óxido nítrico (NO), conforme a Reação 8 a seguir:



Reação 8

4.1.1.2 Reator 2

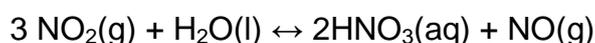
No Reator 2, dividido em dois estágios, os gases passam inicialmente através de uma serpentina, sendo que um termopar na saída deste possibilita a medição da temperatura. No segundo estágio, os gases seguem para um kitassato, visando principalmente oxidar o óxido nítrico (NO) a dióxido de nitrogênio (NO₂), conforme a Reação 9 a seguir. Os produtos são encaminhados ao Reator 3.



Reação 9

4.1.1.3 Reator 3

No Reator 3, reator de leito fixo agitado, os produtos da reação dos Reatores 1 e 2 após passarem por uma placa difusora se difundem através da mistura de rocha fosfática (proveniente do complexo carbonatítico de Angico dos Dias, situado no noroeste do Estado da Bahia), matéria orgânica (lodo de estação de tratamento de esgoto doméstico de Jundiá - SP) e umidade, para que o dióxido de nitrogênio ao se encontrar com a umidade produza o ácido nítrico.



Reação 12

O ácido nítrico, por sua vez, promove o ataque e a dissolução parcial dos grãos de apatita presentes na rocha, liberando o fósforo (P) para diversas associações com a fase orgânica. Espera-se que estes novos compostos formados tenham uma distribuição de solubilidade que facilite o aproveitamento do fósforo pelas plantas, como adubo.

4.1.2 Análise do Processo Inicial

Devido às várias reações que ocorrem durante todo o processo e a ausência de estudo dos parâmetros de controle, os compostos fosfáticos formados nem sempre estavam de acordo com o desejado. Assim, este trabalho foi dividido em duas etapas. Na primeira, foram realizadas as modificações nos equipamentos. Na segunda etapa foi estabelecido o estudo das seguintes variáveis independentes:

- temperatura do Reator 1,
- a utilização de ar auxiliar no recipiente oxidante do Reator 2,
- a porosidade da placa difusora do Reator 3,
- o teor de umidade da mistura da rocha fosfática e da matéria orgânica e
- a agitação da mistura do Reator 3.

As variáveis listadas anteriormente causam efeito nas variáveis de saída (respostas), citadas a seguir:

- teor de NO_x , expresso em termos de NO_2 e
- nas solubilidades de fósforo, expressos em termos de P_2O_5 :
 - fósforo água ($\text{P}_{\text{água}}$),
 - fósforo citrato neutro de amônio (CNA) mais água ($\text{P}_{\text{CNA+água}}$) e
 - fósforo ácido cítrico em solução 2% ($\text{P}_{\text{ácido cítrico}}$).

4.1.2.1 Equipamento Humifert Instalado no IGC Inicial

Ao iniciar a fase de estudos no Equipamento Humifert do IGC foram encontradas limitações, descritas a seguir, no compressor, no recipiente oxidante do Reator 2, nos acessórios do Reator 2 e na instrumentação.

Compressor: supria a alimentação de ar utilizado em todas as reações, hidrogênio/ ar, amônia/ ar era um compressor intermitente, que pelo seu princípio de funcionamento e pela inexistência de vaso pulmão oscilava entre máximos e mínimos de vazão e pressão, conseqüentemente trazendo instabilidade nestas grandezas, ou seja na vazão e conseqüentemente na pressão de ar da linha, exigindo monitoramento da vazão de ar que entra no Reator 1 em 100% do tempo de operação.

Recipiente oxidante do Reator 2: construído em aço inox para onde se encaminham os produtos de reação do Reator 1; não tinha o seu interior definido, o seu princípio de funcionamento não estava esclarecido. Uma abertura do recipiente mostrou que no seu interior havia apenas um tubo metálico, cuja saída dava-se no próprio interior do recipiente, conforme Figura 6 e Figura 7.



Figura 6 – Fotografia do Recipiente Oxidante do Reator 2 do processo Humifert, fechado, após retirada do suporte, antes das modificações .



Figura 7 – Fotografia do Recipiente Oxidante do Reator 2 do processo Humifert, aberto, após retirada do suporte, antes das modificações.

Reator 3: é um tubo de vidro com comprimento de 520 mm e diâmetro interno de 140 mm, apresentando como acessórios uma tela metálica e uma haste do misturador. Baseado nos conceitos apresentados no item 3.3 Perda de Carga em Leitos Fixos, do Capítulo 3, Revisão Bibliográfica, foi realizada uma estimativa da perda de carga dos gases através do leito (mistura de rocha fosfática, matéria orgânica e umidade). Os resultados estão apresentados no capítulo 5, Resultados e Discussão.

Tela metálica: com malha aberta, suporte para a mistura da rocha fosfática, matéria orgânica e umidade, apresentava caminhos preferenciais para os gases provenientes do recipiente oxidante devido à abertura da tela, o que consequentemente diminui a eficiência da reação entre o ácido nítrico e os grãos de apatita presentes na rocha para a liberação do fósforo (P) para as diversas associações com a fase orgânica. Como já mencionado, o ácido nítrico é o resultado da reação entre a umidade da mistura com os óxidos de nitrogênio, provenientes do recipiente oxidante.

Haste do misturador do Reator 3: a homogeneização de todo material sobre a tela metálica ocorria através de uma haste com pás e movimentação automática, mas apresentava-se deficiente, pois sendo curta e com pás muito espaçadas, impedia a movimentação das camadas mais distantes, próximas a tela metálica, assim como dificultava a movimentação do material próximo a parede do Reator 3, bem como de todo material ao longo do eixo da haste. Desta forma, a conversão da reação era comprometida.

Na instrumentação foram encontradas deficiências nos rotômetros para medir as vazões de amônia e de hidrogênio.

O rotômetro para amônia esporadicamente tinha o seu funcionamento comprometido, pois o flutuador ficava preso e assim não conseguia indicar a vazão e comprometia, desta forma, a conversão da reação.

O rotômetro para hidrogênio não existia, o que impedia o controle da vazão deste gás que alimentava o Reator 1, sendo feito apenas o controle da pressão.

A Figura 8 apresenta o esquema do processo inicial.

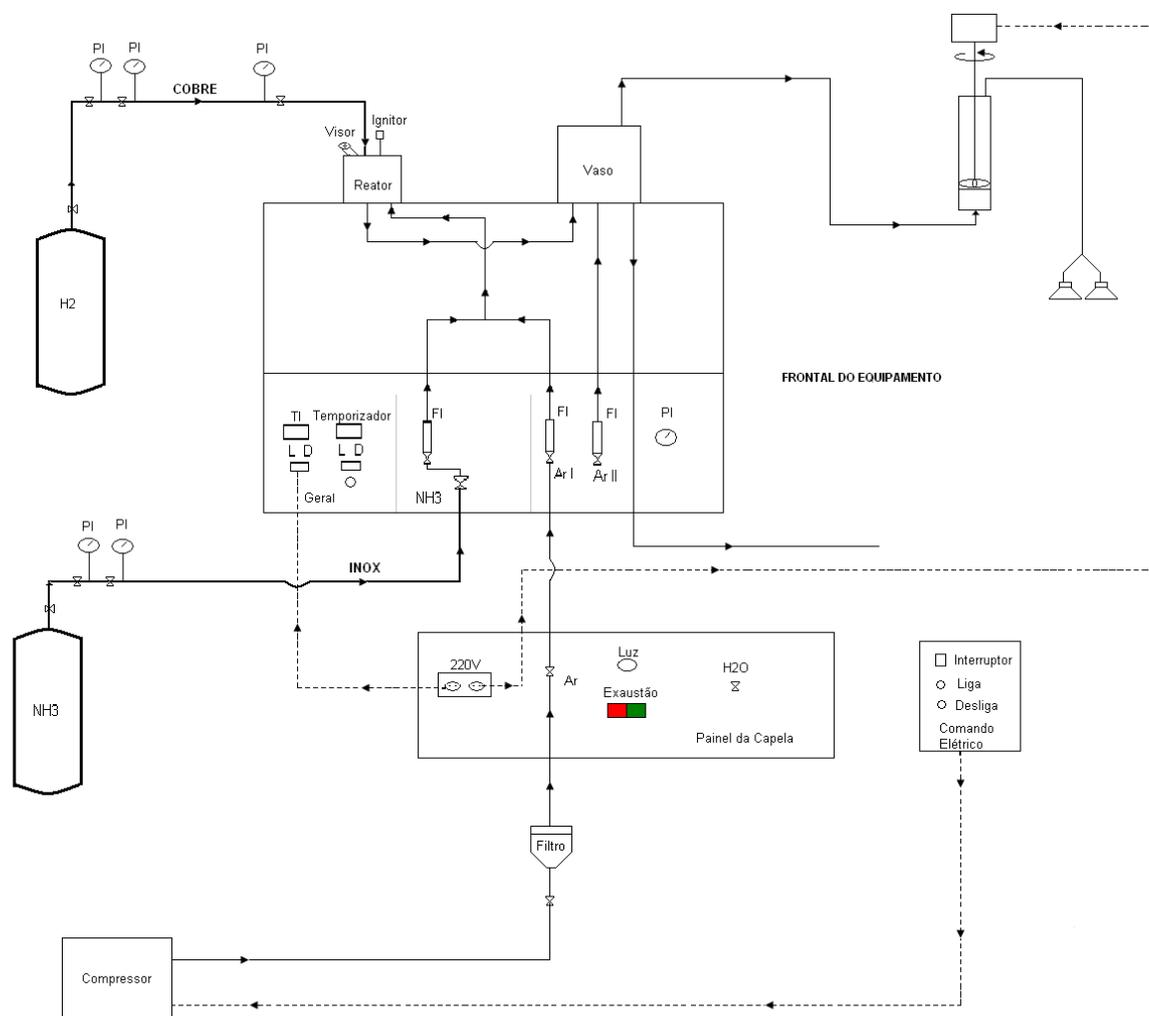


Figura 8 – Esquema do Processo Humifert Inicial, antes das modificações

4.1.2.2 Modificações no Equipamento Humifert Instalado no IGC

Devido às características iniciais no equipamento Humifert instalado no IGC, apresentadas no item anterior, foram levantadas informações e realizadas as adequações descritas a seguir para os equipamentos, para os acessórios e para a instrumentação.

As modificações nas unidades do equipamento Humifert instalado no IGC constam da introdução de novos instrumentos (termopares com indicadores digitais de temperatura, rotâmetro para medida de vazão de hidrogênio e instalação da linha de ar auxiliar), substituição de equipamentos e de acessórios já existentes por outros, mais adequados ao andamento do processo. Como equipamentos, tem-se soprador e recipiente oxidante; como instrumentos, tem-se rotômetros para medida de vazão de amônia, ar, ar auxiliar e hidrogênio e como acessórios, tem-se a haste do misturador do Reator 3 e as placas difusoras. A utilidade de cada equipamento, instrumento ou acessório implantado está relatada a seguir. Também foram realizadas melhorias no sistema de ignição para iniciar a reação de hidrogênio e ar.

Termopares com Indicadores Digitais de Temperatura: instalados para possibilitar o monitoramento da temperatura do gás de saída do recipiente oxidante e da região externa do recipiente oxidante.

Rotâmetro para medida de vazão de Hidrogênio: instalado na linha de alimentação de hidrogênio, a fim de possibilitar o controle da vazão de hidrogênio que alimenta o Reator 1.

Instalação da Linha de Ar auxiliar: para alimentar o recipiente oxidante com ar excedente e, assim, favorecer a oxidação do óxido nítrico a dióxido de nitrogênio.

Soprador: instalado em substituição ao compressor original, para possibilitar com que a vazão de ar e a pressão permaneçam estáveis durante a operação. Segue Figura 9 – Fotografia do soprador.



Figura 9 – Fotografia do soprador instalado no processo Humifert, após modificações em substituição ao compressor do equipamento Humifert instalado no IGC..

Recipiente oxidante: alteração na configuração da serpentina original, a fim de contemplar variações de temperatura dos NOx formados na reação entre o ar e a amônia, e instalação de pontos para monitoramento da temperatura, na saída dos gases do recipiente e na região externa da serpentina. A seguir desenho esquemático apresentando elevação e vista em planta, Figura 10.

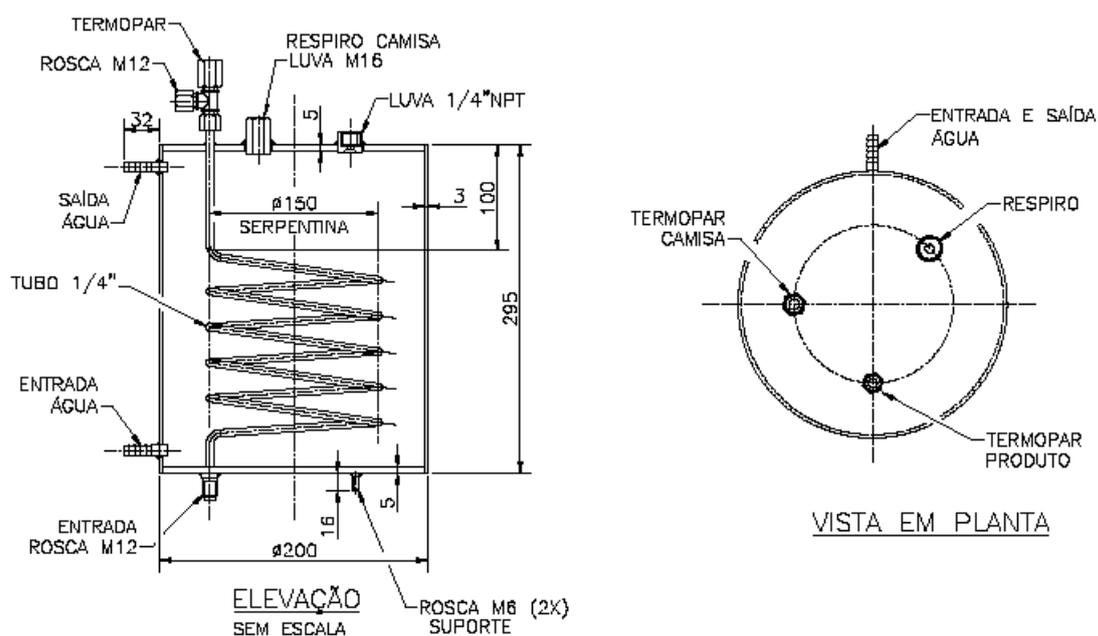


Figura 10 – Desenho Esquemático do Recipiente Oxidante do Reator 2 do Processo Humifert, após modificações no processo.

Rotômetros para medida de vazão de amônia, ar e ar auxiliar: foram substituídos os rotômetros para medição das vazões de alimentação destas substâncias, pelo fato de os rotômetros já instalados apresentarem deficiência de operação. Esta substituição contribuiu para uma operação mais estável do processo.

Haste do misturador do Reator 3: com geometria diferente da inicial, mais longa, com pás também mais longas, menos espaçadas e intercaladas, a fim de proporcionar uma melhor homogeneização da amostra no Reator 3.

Placas difusoras: com três porosidade (ϵ) diferentes ($\epsilon = 0,43$; $\epsilon = 0,34$; $\epsilon = 0,18$) para substituir as telas metálicas originais, a fim de permitir uma melhor difusão dos gases na mistura de rocha fosfática eliminando caminhos preferenciais e, permitindo mais homogeneidade da mistura. A determinação das porosidades das placas está no item 5.6 do capítulo Resultados e Discussão.

Melhorias no sistema de ignição para iniciar a reação de hidrogênio e ar: adaptação na blindagem da carcaça do Reator 1 e com o eletrodo responsável pelo contato elétrico, isto impediu que a faísca de ignição saltasse entre a ponta do eletrodo e a tela de platina localizada abaixo dela. A faísca passou a saltar diretamente no bico injetor de Hidrogênio, por ser este o caminho de menor resistência entre o disco metálico do eletrodo e alguma peça de metal no interior do Reator 1.

Para efeito de visualização, estão apresentados na Figura 11 o Equipamento Humifert Instalado no IGC Inicial e Após Modificações com algumas das alterações realizadas.

Equipamento Humifert Instalado no IGC Inicial	Equipamento Humifert Instalado no IGC, Após Modificações
	<p data-bbox="991 409 1134 439">Temopares</p> <p data-bbox="751 495 868 584">Rotâmetro para hidrogênio</p> <p data-bbox="708 779 825 869">Rotâmetro para ar auxiliar</p> 
	<p data-bbox="715 1032 858 1122">Indicadores de temperaturas</p> <p data-bbox="719 1200 836 1290">Rotâmetro para amônia</p> <p data-bbox="1321 1021 1437 1088">Rotâmetro para ar</p> 

Figura 11 – Fotografias do Equipamento Humifert Instalado no IGC Inicial e Após Modificações

4.1.3 Procedimento de Operação do Processo

A seguir são descritos os procedimentos de operação do Equipamento Humifert Instalado no IGC, inicial e após as modificações, com operações muito próximas, sendo diferentes basicamente em relação à instrumentação introduzida no processo.

4.1.3.1 Procedimento de Operação do Equipamento Humifert Instalado no IGC Inicial

As pressões de linha do hidrogênio (H_2) e amônia (NH_3), são reguladas para aproximadamente $1,0 \text{ kgf/cm}^2$ e $0,5 \text{ kgf/cm}^2$ após a abertura dos respectivos cilindros de gás. A exaustão da capela é ligada. No painel frontal da base do Reator 1 é ligado o indicador de temperatura digital do Reator 1. Para permitir a entrada de ar no equipamento o compressor é ligado eletricamente e a válvula da linha de ar comprimido é aberta. A vazão de ar comprimido é ajustada em torno de 150 nl/h no rotâmetro para ar comprimido e aproximadamente $1,0 \text{ bar}$ no indicador de pressão. Para que ocorra a alimentação de hidrogênio, a válvula é aberta e a pressão é regulada para a faixa de $2,5$ a $3,0 \text{ lbf/pol}^2$. Para que a reação tenha início, o temporizador é ligado acionando a ignição.

Após o Reator 1 encontrar-se em torno de 660°C a 680°C , a válvula para a entrada de NH_3 no Reator 1 é aberta e regulada a vazão para a faixa de 25 a 30 nl/h no rotômetro para amônia. Após 30s a válvula para regulagem do hidrogênio é fechada. A vazão de ar e NH_3 é regulada em função da temperatura que se deseja no Reator 1.

O Reator 3 no seu interior deve contemplar na base a tela metálica, sobre a qual se encontra a mistura de rocha fosfática, matéria orgânica e umidade. Na sua parte superior é introduzida a haste de agitação. A entrada dos gases ocorre na parte inferior conectada à saída dos gases do recipiente oxidante do Reator 2.

4.1.3.2 Procedimento de Operação do Equipamento Humifert Instalado no IGC Após Modificações

As pressões de linha do hidrogênio (H_2) e amônia (NH_3), são reguladas para aproximadamente $1,0 \text{ kgf/cm}^2$ e $0,5 \text{ kgf/cm}^2$ após a abertura dos respectivos cilindros de gás. A exaustão da capela é ligada, assim como os indicadores de temperaturas digitais do Reator 1, do gás de saída do recipiente oxidante e da região externa do recipiente oxidante do Reator 2.

O soprador é ligado eletricamente e para permitir a alimentação de ar no Reator 1. Na sequência, a válvula da linha de ar comprimido é aberta e o rotâmetro de ar é ajustado para obter uma vazão em torno de 90 nl/h.

Para que ocorra a alimentação de hidrogênio a válvula é aberta, cerca de um quarto de volta e o rotâmetro para hidrogênio é regulador para uma vazão maior do que 40 ml/ s por um curto período de tempo, cerca de 10 s no total. Para que ocorra a ignição o temporizador é ligado e o botão que possibilita o faiscamento é pressionado, imediatamente após o início da combustão, a vazão de hidrogênio é reduzida para cerca de 12mL/s.

A partir do momento que a temperatura do Reator 1 atinge 435°C, a válvula que permite a entrada da amônia no rotâmetro, é aberta e a vazão é ajustada para cerca 25 a 30 nL/h, sendo que a vazão do ar é aumentada para cerca de 150 nl/h, simultaneamente a vazão de hidrogênio é reduzida com fechamento total da válvula a partir do momento em que a temperatura do Reator 1 começa a aumentar. A entrada dos gases no kitassato do Reator 2 é mantida desconectada até este momento.

A vazão de amônia e de ar são ajustadas para a temperatura de trabalho do Reator 1.

Para a produção dos compostos organofosfatados, o Reator 3, no seu interior, deve contemplar na sua base a placa difusora, sobre a qual se encontra a mistura de rocha fosfática, matéria orgânica e umidade. Na sua parte superior é introduzida a haste de agitação. A entrada dos gases ocorre na parte inferior do Reator 3 após a conexão com saída dos gases do kitassato.

4.2 MÉTODOS

Foram realizados ensaios preliminares em amostras de gás coletadas para definir o método analítico a ser usado na determinação do teor de NO_x, expresso em termos de NO₂. Também visou-se nestes ensaios verificar o andamento do processo, após as novas alterações no equipamento Humifert instalado no IGC.

Foi estabelecido um monitoramento dos gases produzidos e coletados na saída do recipiente oxidante/ kitassato, através da determinação do teor de NO_x, expresso em

termos de NO_2 . Cada experimento teve a duração de duas horas. Nos compostos também foi determinado o fósforo total e as solubilidades do fósforo nos extratores, ácido cítrico (solução 2%), citrato neutro de amônio (CNA) e água e no extrator, água, respectivamente $P_{\text{ácido cítrico}}$, $P_{\text{CNA+água}}$ e $P_{\text{água}}$, expressos em $\%P_2O$ (pentóxido de fósforo).

Os reagentes e aparelhos/ vidrarias utilizados, assim como as metodologias para os ensaios preliminares, para a preparação dos compostos, para a determinação dos óxidos de nitrogênio (NO_x) expressa em termos de NO_2 , e para a determinação da solubilidade do fósforo nos compostos organofosfatados expressos em P_2O_5 , são relatados a seguir.

4.2.1 Reagentes Utilizados

Peróxido de hidrogênio 5%

Vermelho de metila

Água destilada

Hidróxido de sódio 0,1N

4.2.2 Aparelhos/ Vidrarias

Bulbos de Gaillard de 500mL

Bureta de 25 mL

Erlenmeyer

Balança semi-analítica

Adaptador de vidro com torneira com junta esmerilhada

Bomba de Vácuo

4.2.3 Metodologia dos Ensaio Preliminares

Foram realizados cinco ensaios preliminares para definir o método analítico a ser usado na determinação do teor de NO_x , expresso em termos de NO_2 , nas amostras de gás coletadas durante os experimentos. O método escolhido foi o Método “rápido”, de acordo com PAIVA (1993). As amostras foram coletadas na saída do recipiente oxidante/ kitassato e analisadas, conforme relatado no item 4.2.5 - Metodologia Analítica para Óxidos de Nitrogênio (NO_x) Expressa em Termos de NO_2 . Nestes ensaios, variaram-se a temperatura do Reator 1 e a vazão de ar auxiliar.

4.2.4 Metodologia para Preparação dos Compostos

A mistura do Reator 3 foi preparada com 200g de rocha fosfática, 300g de matéria orgânica seca por 24 horas em estufa a cerca de 40°C e umidade entre 20 e 40% de acordo com o experimento. Antes de ocorrer a mistura da rocha fosfática e da matéria orgânica, cada um destes componentes foi peneirado separadamente em peneira de 2 mm para melhorar a homogeneidade do material e facilitar a reação entre os componentes desta mistura e os gases provenientes do Reator 2. Sobras dos materiais após pesagens foram mantidas em dessecador. A caracterização da matéria orgânica no lodo denominado simples (LS), foi apresentada em Silverol (2010). Estes resultados são apresentados no item 5.5 capítulo Resultados e Discussão.

O estudo a partir deste ponto dividiu-se em duas etapas. A primeira em que a rocha fosfática, de cada experimento, foi constituída com os finos do peneiramento, que apresentavam mais minerais oxidados de ferro e argilominerais e, portanto, mais “pobres” em fósforo. Na segunda etapa de estudo, a rocha fosfática utilizada, após moagem e peneiramento, foi formada pelos minerais a base de apatita, portanto com teores de P_2O_5 maiores. Ambas as porções de finos e grossos foram analisadas quimicamente. Quanto aos elementos tipicamente designados de maiores (Si, Al, Fe, Mg, Ca, Na e K) e menores e traços (Ti, P e Mn), por espectrometria de emissão

atômica com fonte de plasma induzido com detector óptico (ICP-OES). O carbono e hidrogênio foram determinados através de Leco, analisador elementar destes elementos químicos. Os demais elementos (Ba, Ce, Co, Cr, Cu, Ga, La, Nb, Nd, Ni, Pb, Rb, Sc, Sr, Th, U, V, Y, Zn, Zr, Cl, F, S), foram analisados em pastilha prensada com Wax por FRX (Fluorescência de Raios-X). Todas as análises foram realizadas em colaboração com o Laboratório de Química e ICP-OES/ MS do DMG-IGC-USP (Departamento de Mineralogia e Geotectônica do Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo).

Os procedimentos analíticos para elementos maiores, menores e traços por ICP-OES estão em Janasi et al. (1996), para Carbono e Hidrogênio por LECO em Andrade et al.(2009) e por FRX em Mori et al.(1999). Os resultados destas análises estão apresentados no item 5.4 do capítulo Resultados e Discussão.

4.2.5 Metodologia Analítica para Óxidos de Nitrogênio (NO_x) Expressa em Termos de NO₂.

Para que a oxidação da amônia no Reator 1 e a oxidação dos óxidos de nitrogênio no recipiente oxidante/ kitassato do Reator 2 entrassem em regime o mais próximo do permanente, após o Reator 1 atingir a temperatura do experimento, foram transcorridos cinco minutos para que a saída dos gases do kitassato fosse ligada ao Reator 3, instante zero de cada experimento. Para monitorar o processo em cada experimento três amostras foram retiradas. O processo total teve duração de 2 horas. A primeira amostra foi retirada após quinze minutos, a segunda após uma hora e a terceira após uma hora e meia do início do processo.

Para a amostragem e análise do teor de óxidos de nitrogênio (NO_x), foi utilizado o Método "rápido", conforme descrito em Paiva, (1993). O método é indicado para concentrações de NO_x maiores do que 2840 ppmv. Concentrações acima do valor mencionado apresentam valores médios para erros de medida de 2% (repetibilidade) e imprecisão do método da ordem de 4% (incluindo todos os componentes da variância, reprodutibilidade).

A coleta da amostra foi feita em um bulbo de Gaillard contendo 20 mL de água, onde se promoveu um vácuo de aproximadamente 400mm Hg, por um período

aproximado de 2 minutos. Em uma balança semi-analítica a massa do bulbo de Gaillard foi determinada. No tempo estabelecido, a saída do kitassato foi conectada ao bulbo de Gaillard por um período aproximado de 15 segundos. Novamente a massa do balão foi determinada. Na sequência, 20 mL de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) foram adicionados ao balão e mantidos em agitação por 5 minutos, a fim de oxidar todos os óxidos de nitrogênio (NO_x) a ácido nítrico (HNO_3). A solução foi transferida para um erlenmeyer e a determinação do teor de NO_x foi feita pela titulação da amostra com solução de NaOH 0,1N, empregando-se como indicador o vermelho de metila. Paralelamente, foi realizada uma prova em branco para comparação com a solução em análise e, assim, determinar o ponto de equivalência. A partir da acidez determinada para a solução, calculou-se a massa de NO_x expressa em termos de NO_2 e, a partir da massa de gás amostrado, obteve-se a concentração de NO_2 , expressa em porcentagem em massa.

4.2.6 Metodologia Analítica para Determinação do Fósforo Total e das Solubilidades de Fósforo nos Compostos Organofosfatados Expresso em P_2O_5 (pentóxido de fósforo).

Após a realização de cada experimento, o composto do Reator 3 foi quarteado e deste retirado uma alíquota de amostra de cerca de 120g, que foi levada para a temperatura de aproximadamente $40^\circ C$ em estufa por um período de 24 horas. Ao ser retirada da estufa, a amostra foi acondicionada em embalagem plástica, identificada e armazenada no interior de mais uma embalagem plástica, na cor preta até o término de todos os experimentos, quando então seguiram para análise no Departamento de Ciência do Solo da Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz” da Universidade de São Paulo, para a determinação de fósforo total (P_{total}) e das solubilidades de fósforo nos extratores, água ($P_{água}$), citrato neutro de amônio (CNA) mais água ($P_{CNA+água}$) e ácido cítrico em solução 2% ($P_{ácido\ cítrico}$). Todas as determinações mencionadas foram expressas como P_2O_5 .

A análise do fósforo total (P_{total}) foi feita para determinar a disponibilidade de fósforo no material.

Para avaliar o fósforo disponível para a planta de imediato foi feita a análise do fósforo água ($P_{\text{água}}$). A análise do fósforo citrato neutro de amônio mais água ($P_{\text{CNA+água}}$) foi feita para determinar o fósforo disponível a médio e longo prazo. A análise do fósforo ácido cítrico ($P_{\text{ácido cítrico}}$) foi feita para determinar o fósforo disponível dos fosfatos poucos solúveis. É um indicador agrônômico.

A metodologia de análise para estas determinações seguiu a do Laboratório do Departamento de Ciência do Solo da Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz” da Universidade de São Paulo

4.3 DELINEAMENTO EXPERIMENTAL

Foram realizados 2 planejamentos experimentais. O primeiro planejamento experimental, constituído de 14 ensaios, foi realizado com os finos e o segundo, constituído de 11 ensaios foi realizado com os grossos (BOX; HUNTER; HUNTER, 2005) e (MONTGOMERY, 2005).

4.3.1 Planejamento Experimental Com Os Finos

No estudo com os finos da rocha, um projeto fatorial fracionado, 2^{5-2} , com seis pontos centrais foi planejado com o intuito de estudar a influência de 5 variáveis de processo (independentes) no comportamento global do sistema, que envolve duas etapas (formação dos vapores de NO_x e formação dos fertilizantes organofosfatados). As variáveis propostas para o estudo foram: a temperatura do Reator 1, a utilização de ar auxiliar no recipiente oxidante do Reator 2, a porosidade da placa difusora, o teor de umidade da mistura da rocha fosfática com a matéria orgânica e a agitação da mistura do Reator 3. As respostas investigadas, isto é, as variáveis que sofreram as influências das variáveis independentes foram o teor de NO_x , expresso em termos de NO_2 e as solubilidades de fósforo nos extratores: água, ($P_{\text{água}}$); citrato neutro de amônio (CNA) mais água, ($P_{\text{CNA+água}}$) e ácido cítrico (solução

2%), (P_{ácido cítrico}). A Tabela 3 apresenta o planejamento com as variáveis em unidades originais, em unidades codificadas e a codificação das variáveis, para o planejamento em questão.

Tabela 3 - Planejamento fatorial fracionado, 2^{5-2} , com 6 pontos centrais, com as variáveis em unidades originais, codificadas e a relação entre as variáveis codificada e original para os finos da rocha fosfática.

Ensaio #	Agitação	Temperatura (°C)	Umidade no Composto (%)	Placa difusora	Ar Auxiliar (l/h)
variáveis em unidades originais					
1	sem	600	20	Alta	150
2	contínua	600	20	Baixa	150
3	sem	680	20	Alta	0
4	contínua	680	20	Baixa	0
5	sem	600	40	Baixa	0
6	contínua	600	40	Alta	0
7	sem	680	40	Baixa	150
8	contínua	680	40	Alta	150
9	pulsante	640	30	média	75
10	pulsante	640	30	média	75
11	pulsante	640	30	média	75
12	pulsante	640	30	média	75
13	pulsante	640	30	média	75
14	pulsante	640	30	média	75
Variáveis em unidades codificadas					
1	-1	-1	-1	1	1
2	1	-1	-1	-1	1
3	-1	1	-1	1	-1
4	1	1	-1	-1	-1
5	-1	-1	1	-1	-1
6	1	-1	1	1	-1
7	-1	1	1	-1	1
8	1	1	1	1	1
9	0	0	0	0	0
10	0	0	0	0	0
11	0	0	0	0	0
12	0	0	0	0	0
13	0	0	0	0	0
14	0	0	0	0	0
Codificação das variáveis					
Variáveis codificadas: A, B, C, D e E	Agitação (A)	Temperatura (B) (°C)	Umidade no Composto (C) (%)	Placa Difusora (D)	Ar Auxiliar (E) (L/h)
-1	sem	600	20	baixa	0
0	pulsante	640	30	média	75
1	contínua	680	40	alta	150

4.3.2 Planejamento Experimental Com Os Grossos

No estudo com os grossos da rocha foi planejado um projeto fatorial fracionado, 2^{4-1} , com três pontos centrais. Com este planejamento estimou-se a influência de 4 variáveis de processo: a temperatura do Reator 1, a porosidade da placa difusora, o teor de umidade da mistura da rocha fosfática com a matéria orgânica e a agitação da mistura do Reator 3. Neste estudo, seguiu-se o mesmo procedimento dos finos em cada ensaio planejado realizado. A única diferença em relação ao procedimento com os finos da rocha é que neste caso não se utilizou o ar auxiliar. A Tabela 4 apresenta o planejamento com as variáveis em unidades originais, em unidades codificadas e a codificação das variáveis, para o planejamento para os grossos da rocha fosfática.

Tabela 4 - Planejamento fatorial fracionado, 2^{4-1} , com 3 pontos centrais, com as variáveis em unidades originais e codificadas para os grossos da rocha fosfática..

Ensaio #	Agitação	Temperatura (°C)	Umidade no Composto (%)	Placa difusoras	
variáveis em unidades originais					
1	Sem	600	20	Baixa	
2	Contínua	600	20	Alta	
3	Sem	680	20	Alta	
4	Contínua	680	20	Baixa	
5	Sem	600	40	Alta	
6	Contínua	600	40	Baixa	
7	Sem	680	40	Baixa	
8	Contínua	680	40	Alta	
9	Pulsante	640	30	média	
10	Pulsante	640	30	média	
11	Pulsante	640	30	média	
Variáveis em unidades codificadas					
1	-1	-1	-1	-1	
2	1	-1	-1	1	
3	-1	1	-1	1	
4	1	1	-1	-1	
5	-1	-1	1	1	
6	1	-1	1	-1	
7	-1	1	1	-1	
8	1	1	1	1	
9	0	0	0	0	
10	0	0	0	0	
11	0	0	0	0	
Codificação das variáveis					
Variáveis codificadas: A, B, C, D e E	Agitação (A)	Temperatura (B) (°C)	Umidade no Composto (C) (%)	Placa Difusora (D)	Ar Auxiliar (E) (L/h)
-1	Sem	600	20	baixa	0
0	Pulsante	640	30	média	75
1	contínua	680	40	Alta	150

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados os resultados dos ensaios preliminares, que foram realizados para definir o método para a determinação do teor de NO_x , expresso como teor de NO_2 . Também são apresentados os resultados dos teores de NO_x e das solubilidades de fósforo, $P_{\text{ácido cítrico}}$, $P_{\text{água}}$ e $P_{\text{CNA+ água}}$, expressos como P_2O_5 obtidos nos ensaios planejados tanto com os finos quanto com os grossos da rocha.

Neste capítulo estão inclusas as relações $P_{\text{cítrico}}/P_{\text{total}}$, $P_{\text{água}}/P_{\text{total}}$, $P_{\text{CNA+ água}}/P_{\text{total}}$

para os finos e para os grossos; os resultados das análises químicas realizadas na rocha fosfática e na matéria orgânica e a estimativa da Perda de Carga no Reator 3.

5.1 RESULTADOS DOS ENSAIOS PRELIMINARES

Para cada ensaio preliminar foi determinado o teor de NO_x , expresso como teor de NO_2 , por titulação com NaOH 0,1 N. Os valores obtidos da análise foram confrontados com valores calculados através de Balanço Material e expressos como porcentagem em massa de NO_2 , neste caso, denominado de valor teórico. A Tabela 5 mostra a diferença entre os resultados obtidos pela titulação e o calculado, onde se vê que os resultados estão muito próximos. O item 5.1.1 apresenta o Cálculo do teor de NO_x , expresso como NO_2 , através de balanço de massa.

Observando a porcentagem teórica de NO_2 , há uma indicação de que a presença de ar auxiliar (ensaio 5) tende a apresentar em média valores baixos para o NO_2 , o que pode ocorrer, devido à utilização de ar ao invés de oxigênio. Dessa forma, o favorecimento da conversão de óxido nítrico, NO , em dióxido de nitrogênio, NO_2 fica prejudicado pela presença de N_2 no ar que dilui a mistura reagente. Outro fator a ser considerado é que parte do NO_2 pode ser consumida na reação com a água, também produto de reação. Estas indicações poderão ser confirmadas nos ensaios planejados. Durante os ensaios foram monitoradas as vazões de amônia e do ar principal e a temperatura dos gases do recipiente oxidante.

Tabela 5 - Resultados da porcentagem em massa de NO_x expresso como teor de NO_2 obtida por análise (titulação) e por cálculo (teórica) em ensaios preliminares.

Condições do Ensaio:	AMOSTRAS COLETADAS				
	1	2	3	4	5
Temperatura do Reator 1 (°C)	625 - 619 - 625	632 - 599	719 - 688	719 - 702	632 - 605
Vazão de amônia (L/h)	16	14	18	18	16
Vazão de ar (L/h)	100	100	130	130	100
Vazão de ar auxiliar (L/h)	0	0	0	0	75
Temperatura dos gases de saída do recipiente oxidante (°C)	19,8	20,8	21,3	22,3	19,8
% NO_2 (TITULAÇÃO):	13,69	14,69	15,68	16,06	13,81
% NO_2 (TÉORICA)	16,22	17,04	17,10	17,10	13,84

5.1.1 Cálculo do teor de NO_x , expresso como NO_2 , através de balanço de massa

5.1.1.1 Cálculo do teor de NO_x , sem utilizar o ar auxiliar

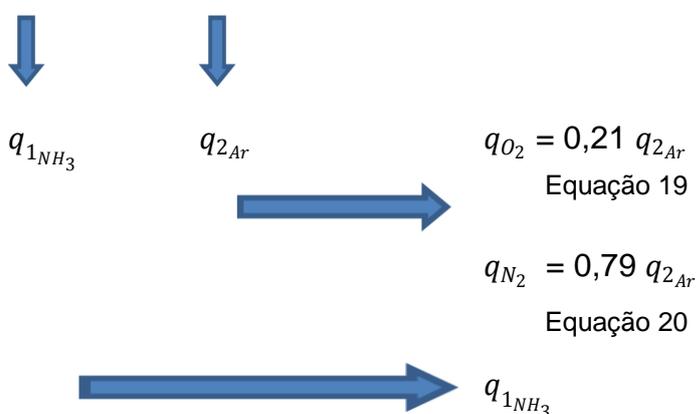
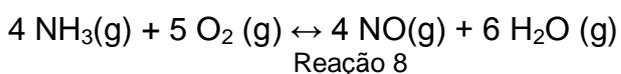
Antes dos produtos da Reação 8 e da Reação 9 entrarem no Reator 3, o teor de $\text{NO}_{x(\text{NO}+\text{NO}_2)}$, foi calculado, através da razão da vazão mássica destes gases em relação à somatória da vazão mássica de todos os gases, conforme Equação 41. As determinações das vazões mássicas foram feitas através das vazões molares, n_{NH_3} , n_{O_2} e n_{N_2} obtidas por cálculos estequiométricos em função das vazões volumétricas na alimentação de NH_3 e ar no Reator 1.

Na Reação 8, para as vazões volumétricas de alimentação para amônia e ar, $q_{1\text{NH}_3}$ e $q_{2\text{Ar}}$, respectivamente, as vazões volumétricas para O_2 e N_2 são determinadas pela Equação 19 e pela Equação 20. Conseqüentemente as vazões molares para amônia, oxigênio e nitrogênio, n_{NH_3} , n_{O_2} e n_{N_2} , podem ser determinadas pela equação de Clapeyron (Equações 25, 26 e 27) em função das vazões volumétricas $q_{1\text{NH}_3}$ e $q_{2\text{Ar}}$. Considerando os gases de alimentação como gás ideal (pressão de operação aproximadamente à atmosférica, 0,92 atm e temperatura de 25°C) e

aproximando a composição volumétrica do ar para 21% de oxigênio e 79% de nitrogênio.

A Reação 8 apesar de ser apresentada como de equilíbrio, para os cálculos a seguir foi admitida apenas a reação direta. De acordo com Sorgenti e Sachsel (1960), a taxa de formação do óxido nítrico corresponde aproximadamente à taxa de colisão entre as moléculas de amônia e do catalisador. Segundo Satterfield (1991), estequiometricamente são necessários 14,2% molar de NH_3 , contudo devido ao limite de explosividade da amônia NH_3 no ar ser 12,4% a 0,8 MPa e um pouco mais a 0,1 MPa, a concentração de trabalho da NH_3 não deve ser superior a 11% em processos a alta pressão e cerca de 13,5% a pressão atmosférica, sendo que para as 5 amostras em estudo utilizou-se de 12,2% a 13,8% molar de amônia e pressão de 0,093MPa (0,92 atm). Segundo Shreve (1980) a constante de equilíbrio para a Reação 8 e para a Reação 9 é de $9,94 \times 10^{14}$ para a obtenção de NO_2 a 627°C , logo as reações diretas prevalecem.

Assim, para a Reação 8, tem-se:



Tem-se:

Vazões molares:

$$n_{\text{NH}_3_{\text{real}}} = \frac{p \cdot q_{1\text{NH}_3}}{R \cdot T}$$

Equação 21

$$n_{O_2_{real}} = \frac{p \cdot 0,21 q_{2Ar}}{R \cdot T}$$

Equação 22

$$n_{N_2} = \frac{p \cdot q_{2Ar} \cdot 0,79}{R \cdot T}$$

Equação 23

Com o intuito de determinar qual foi o reagente limitante nesta reação, comparou-se a Razão Molar de Alimentação (Razão Molar de $O_{2_{real}} / NH_{3_{real}}$), Equação 24, com a Razão Molar Estequiométrica (Razão Molar de $O_{2_{esteq}} / NH_{3_{esteq}}$), Equação 25. Através de substituições algébricas obteve-se a Equação 26 para a alimentação estequiométrica de ar e amônia. A Equação 27 e a Equação 28, expressam respectivamente as relações para se ter NH_3 ou O_2 como reagente limitante na Reação 8. Assim:

Reagente Limitante na Reação 8



Reação 8

Razão Molar de $O_{2_{real}} / NH_{3_{real}}$

$$\frac{n_{O_2_{real}}}{n_{NH_3_{real}}} = \frac{\frac{p \cdot q_{2Ar} \cdot 0,21}{R \cdot T}}{\frac{p \cdot q_{1NH_3}}{R \cdot X T}}$$

$$\frac{n_{O_2_{real}} \text{ reação } 8}{n_{NH_3_{real}} \text{ reação } 8} = \frac{0,21 q_{2Ar}}{q_{1NH_3}}$$

Equação 24

Razão Molar de $O_{2_{estequiométrica}} / NH_{3_{estequiométrica}}$

$$\frac{n_{O_2_{estequiométrica}} \text{ reação } 8}{n_{NH_3_{estequiométrica}} \text{ reação } 8} = \frac{5}{4} = 1,25$$

Equação 25

Comparando as Razões Molares

$$\frac{n_{O_2 \text{ real reação 8}}}{n_{NH_3 \text{ real reação 8}}} \text{ com } \frac{n_{O_2 \text{ estequiométrica reação 8}}}{n_{NH_3 \text{ estequiométrica reação 8}}}$$

$$q_{2 \text{ Ar}} = 5,95 q_{1NH_3}$$

Equação 26

Para a Reação 8:

$$q_{2 \text{ Ar}} = 5,95 q_{1NH_3} \Leftrightarrow \text{Relação Estequiométrica}$$

Equação 27

$$q_{2 \text{ Ar}} > 5,95 q_{1NH_3} \Leftrightarrow \text{Ar em excesso} \Leftrightarrow NH_3 = \text{Reagente Limitante}$$

Equação 28

$$q_{2 \text{ Ar}} < 5,95 q_{1NH_3} \Leftrightarrow NH_3 \text{ em excesso} \Leftrightarrow O_2 = \text{Reagente Limitante}$$

Equação 29

Analisando a relação das vazões volumétricas de alimentação do ar e da amônia na Tabela 6, verifica-se que na Reação 8 o reagente limitante foi a amônia para todas as amostras. Isto permite determinar as vazões molares dos produtos da reação, n_{NO} , n_{H_2O} , conforme Equação 30 e Equação 31 e a quantidade de $n_{O_2 \text{ não consumido na Reação 8}}$, Equação 32. Da estequiometria:

Vazão Molar de NO na Reação 8, n_{NO}

$$n_{NO} = n_{NH_3} = \frac{p \cdot q_{1NH_3}}{R \cdot T}$$

Equação 30

Vazão Molar de H₂O na Reação 8, n_{H_2O}

Expressando n_{NH_3} em função da vazão volumétrica, q_1 , tem-se:

$$n_{H_2O} = \frac{3}{2} \cdot \left(\frac{p \cdot q_{1NH_3}}{R \cdot T} \right)$$

Equação 31

Vazão Molar de O₂ não consumido na Reação 8, $n_{O_2 \text{ não consumido na Reação 8}}$

$$n_{O_2 \text{ não consumido na Reação 8}} = n_{O_2 \text{ alimentação}} - n_{O_2 \text{ estequiométrica Reação 8}}$$

$$n_{O_2 \text{ não consumido na Reação 8}} = \frac{p}{R \cdot T} (q_{2Ar} \cdot 0,21 - q_{1NH_3} \cdot 1,25)$$

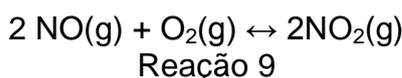
Equação 32

Tabela 6 - Reagentes Limitantes, Vazões Molares e Mássicas nas reações de oxidação de NH₃ e NO, Reação 8 e Reação 9, sem a utilização de ar auxiliar, para as amostras do ensaio preliminar

Amostras	Ensaio Preliminares	1	2	3	4
Vazões Volumétricas de Alimentação (L/h)	q_{1NH_3}	16	14	18	18
	q_{2Ar}	100	100	130	130
Reagente Limitante Reação 8	$5,95q_{1NH_3}$	95,2	83,3	107,1	107,1
	Reagente Limitante Equação 28	NH ₃	NH ₃	NH ₃	NH ₃
Reagente Limitante Reação 9	$n_{NO \text{ produto da Reação 8}}$ Equação 30	0,6026	0,5273	0,6780	0,6780
	$\frac{n_{NO \text{ produto da Reação 8}}}{2}$	0,3013	0,2636	0,339	0,339
	$n_{O_2 \text{ não consumido na Reação 8}}$ Equação 32	0,0377	0,1318	0,1808	0,1808
	Reagente Limitante Equação 37	O ₂	O ₂	O ₂	O ₂
Vazões Molares Reação 9 e N ₂ (Mol/h)	$n_{H_2O \text{ prod na Reação 8}}$ Equação 31	0,9040	0,7910	1,0169	1,0169
	$n_{NO \text{ não consumido na Reação 9}}$ Equação 38	0,5273	0,2637	0,3164	0,3164
	n_{N_2} Equação 23	2,9755	2,9755	3,8682	3,8682
	$n_{NO_2 \text{ produto da Reação 9}}$ Equação 39	0,0753	0,2637	0,3616	0,3616
Vazões Mássica Reação 9 (g/h)	$\dot{m}_{NO_2 \text{ produto da Reação 9}}$ Equação 40	3,465	12,128	16,633	16,633
	\dot{m}_{N_2} Equação 40	83,31	83,31	108,31	108,31
	$\dot{m}_{H_2O \text{ prod na Reação 8}}$ Equação 40	16,27	14,24	18,31	18,31
	$\dot{m}_{NO \text{ não consumido na Reação 9}}$ Equação 40	15,82	7,91	9,49	9,49
%	$NO_x (NO_2 + NO)$ Equação 41	16,22	17,04	17,10	17,10

Para a reação de oxidação do óxido nítrico, Reação 9, que ocorre mais acentuadamente no Reator 2, também se faz necessária a determinação do

Reagente Limitante. A razão do resfriamento drástico no Reator 2 é para que ocorra basicamente a reação direta de formação de NO₂ na reação de equilíbrio. De acordo com Clarke e Mazzafro (1996) abaixo de 150°C o equilíbrio favorece a formação de NO₂, logo em processos que ocorrem a baixas temperaturas pode-se desprezar a reação inversa. Bodenstein (1922) verificou que acima de 290°C a reação inversa de decomposição do NO₂ é acentuada, como mostra a Figura 2 Bodenstein (1922) apud Krase (1932). A determinação do reagente limitante foi feita de maneira análoga à apresentada para a oxidação de NH₃. Neste caso, comparam-se as razões molares, real e estequiométrica, entre os reagentes O₂ e NO, Equação 33 e Equação 34, respectivamente. Resultando a Equação 35 para a relação estequiométrica. A Equação 36 e a Equação 37, expressam respectivamente as relações para se ter NO e O₂ como Reagente Limitante na Reação 9. Assim:



Razão Molar de O_{2,real} / NO_{real}

$$\frac{n_{\text{O}_2 \text{ real Reação 9}}}{n_{\text{NO} \text{ real Reação 9}}} = \frac{n_{\text{O}_2 \text{ não consumido na Reação 8}}}{n_{\text{NO} \text{ produto da Reação 8}}}$$

Equação 33

Razão Molar de O_{2,estequiométrica} / NO_{estequiométrica}

$$\frac{n_{\text{O}_2 \text{ estequiométrica na Reação 9}}}{n_{\text{NO} \text{ estequiométrica na Reação 9}}} = \frac{1}{2}$$

Equação 34

Comparando as Relações Molares

$$\frac{n_{\text{O}_2 \text{ real Reação 9}}}{n_{\text{NO} \text{ real Reação 9}}} \text{ com } \frac{n_{\text{O}_2 \text{ estequiométrica na Reação 9}}}{n_{\text{NO} \text{ estequiométrica na Reação 9}}}$$

Assim na Reação 9 para:

$$n_{\text{O}_2 \text{ não consumido na Reação 8}} = \frac{n_{\text{NO} \text{ produto da Reação 8}}}{2} \Rightarrow \text{Relação Estequiométrica}$$

Equação 35

$$n_{\text{O}_2 \text{ não consumido na Reação 8}} > \frac{n_{\text{NO} \text{ produto da Reação 8}}}{2} \Rightarrow \text{NO = Reagente Limitante}$$

Equação 36

$$n_{O_2 \text{ não consumido na Reação 8}} < \frac{n_{NO \text{ produto da Reação 8}}}{2} \Rightarrow O_2 = \text{Reagente Limitante}$$

Equação 37

Analisando a Razão Real O_2/NO e Razão Estequiométrica O_2/NO da Tabela 6 verifica-se, que para todas as amostras na Reação 9 o reagente limitante foi o oxigênio. Isto permite determinar a vazão molar de NO_2 na Reação 9, Equação 39 e a vazão Molar de NO não consumido na Reação 9, $n_{NO \text{ não consumido na reação 9}}$, Equação 38.

Da Estequiometria:

Vazão Molar de NO não consumido na Reação 9,

$$n_{NO \text{ não consumido na reação 9}} = n_{NO \text{ produto da Reação 8}} - 2 n_{O_2 \text{ não consumido na Reação 8}}$$

Equação 38

Vazão Molar de NO_2 produto da Reação 9, n_{NO_2} .

$$n_{NO_2 \text{ produto da reação 9}} = 2 \cdot n_{O_2 \text{ não consumido na Reação 8}}$$

Equação 39

As vazões molares dos produtos da Reação 8 e da Reação 9, foram convertidas para vazões mássicas através da Equação 40, além do NO não consumido na Reação 9 e do N_2 presente no ar da alimentação. Assim torna-se possível o cálculo do teor de NO_x ($NO + NO_2$) na entrada do Reator 3, Equação 41.

Vazões Mássicas para os Gases na Entrada do Reator 3

$$\dot{m} = n \cdot Mol$$

Equação 40

Logo o teor de NO_x , expresso em % de NO_2 na entrada do Reator 3 é calculado como:

$$\%NO_{x(NO_2+NO)} = \frac{\dot{m}_{NO_2} + \dot{m}_{NO}}{\dot{m}_{NO_2} + \dot{m}_{N_2} + \dot{m}_{H_2O} + \dot{m}_{NO}}$$

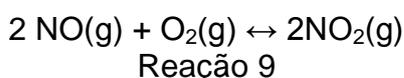
Equação 41

A Equação 41 é resultado das vazões volumétricas de alimentação no Reator 1, \dot{q}_{1NH_3} e \dot{q}_{2Ar} , com excesso de ar nas 4 amostras investigadas. Esta equação não é aplicável nos casos em que a alimentação de ar e amônia ocorre estequiometricamente ou com excesso de amônia, quando então os produtos da Reação 8 e Reação 9 são diferentes, bem como os reagentes limitantes. Nestes casos, como não há oxigênio para oxidar o NO a NO₂, a porcentagem de NO_x, será expressa apenas em função do NO, sendo que no caso de excesso de amônia esta também estará presente junto com os produtos da reação, H₂O e NO.

5.1.1.2 Cálculo do teor de NO_x, com a utilização de ar auxiliar

No caso da amostra 5 dos ensaios preliminares, Tabela 5, em que o ar auxiliar foi utilizado, sua alimentação ocorreu na linha que alimenta o Reator 2, um pouco antes da entrada do Recipiente Oxidante e conseqüentemente após a saída do Reator 1. Nesta amostra foram utilizadas as mesmas vazões volumétricas para amônia e ar, \dot{q}_{1NH_3} e \dot{q}_{2Ar} , da amostra 1. Os cálculos em relação à Reação 8, apresentados anteriormente, permanecem sem alterações. A seguir, os cálculos referentes à Reação 9, que foram influenciados pela alimentação de ar auxiliar.

Para a vazão volumétrica de alimentação de Ar Auxiliar, $q_{3Ar\ Auxiliar}$, tem-se as seguintes vazões molares de O₂ e N₂, Equação 43 e Equação 45:



Vazão Molar de O₂_{real ar auxiliar}

$$q_{O_{2ar\ auxiliar}} = 0,21 \cdot q_{3ar\ auxiliar}$$

Equação 42

$$n_{O_{2ar\ auxiliar}} = \frac{p \cdot q_{O_{2ar\ auxil}}}{R \cdot T} = \frac{p \cdot 0,21 \cdot q_{3Ar\ auxiliar}}{R \cdot T}$$

Equação 43

Vazão Molar de N_2

$$q_{N_{2ar\ auxiliar}} = 0,79 \cdot q_{3ar\ auxiliar}$$

Equação 44

$$n_{N_{2ar\ auxiliar}} = \frac{p \cdot q_{N_{2ar\ auxil}}}{R \cdot T} = \frac{p \cdot 0,79 \cdot q_{3Ar\ auxiliar}}{R \cdot T}$$

Equação 45

A Vazão Molar de oxigênio na Reação 9 é então expressa pela Equação 47

$$n_{O_{2real\ Reação\ 9}} = n_{O_2\ não\ consumido\ na\ Reação\ 8} + n_{O_{2ar\ auxiliar}}$$

$$n_{O_{2\ real\ reação\ 9}} = \frac{p}{R \cdot T} (q_{2Ar} \cdot 0,21 - q_{1NH_3} \cdot 1,25) + \frac{p \cdot 0,21 \cdot q_{3Ar\ auxiliar}}{R \cdot T}$$

Equação 46

$$n_{O_{2\ real\ reação\ 9}} = \frac{p}{R \cdot T} [(q_{2Ar} \cdot 0,21 - q_{1NH_3} \cdot 1,25) + 0,21 \cdot q_{3Ar\ auxiliar}]$$

Equação 47

Novamente, comparando a razão molar real e estequiométrica, entre os reagentes O_2 e NO , resulta a Equação 49 para a relação estequiométrica. A Equação 50 e a Equação 51 expressam respectivamente as relações para se ter NO produto da Reação 8 e O_2 não consumido na Reação 8 somado ao O_2 do ar auxiliar.

Determinação do Reagente Limitante na Reação 9

Razão Molar de O_{2real} / NO_{real}

$$\frac{n_{O_{2real\ Reação\ 9}}}{n_{NO_{real\ Reação\ 9}}} = \frac{n_{O_2\ não\ consumido\ na\ Reação\ 8} + n_{O_{2ar\ auxiliar}}}{n_{NO_{produto\ da\ Reação\ 8}}}$$

Equação 48

Razão Molar de $O_{2estequiométrica} / NO_{estequiométrica}$

$$\frac{n_{O_{2estequiométrica\ na\ Reação\ 9}}}{n_{NO_{estequiométrica\ na\ Reação\ 9}}} = \frac{1}{2}$$

Equação 34

Comparando as Relações Molares

$$\frac{n_{O_2_{real\ Reação\ 9}}}{n_{NO_{real\ Reação\ 9}}} \text{ com } \frac{n_{O_2_{estequiométrica\ na\ Reação\ 9}}}{n_{NO_{estequiométrica\ na\ Reação\ 9}}}$$

Assim na Reação 9 para:

$$n_{O_2\ não\ consumido\ na\ Reação\ 8} + n_{O_2_{ar\ auxiliar}} = \frac{n_{NO_{produto\ da\ Reação\ 8}}}{2} \Rightarrow \text{Relação Estequiométrica}$$

Equação 49

$$n_{O_2\ não\ consumido\ na\ Reação\ 8} + n_{O_2_{ar\ auxiliar}} > \frac{n_{NO_{produto\ da\ Reação\ 8}}}{2} \Rightarrow \text{NO = Reagente Limitante}$$

Equação 50

$$n_{O_2\ não\ consumido\ na\ Reação\ 8} + n_{O_2_{ar\ auxiliar}} < \frac{n_{NO_{produto\ da\ Reação\ 8}}}{2} \Rightarrow \text{O}_2 = \text{Reagente Limitante}$$

Equação 51

Analisando a relação $n_{O_2\ não\ consumido\ na\ Reação\ 8} + n_{O_2_{ar\ auxiliar}}$ e a relação

$\frac{n_{NO_{produto\ da\ Reação\ 8}}}{2}$, na Tabela 7, tem-se que o reagente limitante, neste caso da

amostra em estudo, é o NO, conforme a Equação 50.

A Equação 53 possibilita calcular a vazão molar de NO_2 produto da Reação 9 e a Equação 52 permite calcular a vazão molar de O_2 não consumida na Reação 9.

Vazão Molar de O_2 Não Consumido na Reação 9:

$$n_{O_2\ não\ consumido\ na\ reação\ 9} = n_{O_2\ não\ consumido\ na\ Reação\ 8} + n_{O_2_{ar\ auxiliar}} - \frac{n_{NO_{produto\ da\ Reação\ 8}}}{2}$$

Equação 52

Vazão Molar de NO_2 produto da Reação 9, n_{NO_2} :

Da Estequiometria:

$$n_{NO_2} = n_{NO_{produto\ da\ Reação\ 8}}$$

Equação 53

As vazões mássicas foram calculadas através da Equação 40 para os gases na entrada do Reator 3, $\dot{m} = n \cdot Mol$, e o teor de NO_x , expresso em porcentagem de NO_2 foi calculado pela Equação 54:

$$\% NO_2 = \frac{\dot{m}_{NO_2 \text{ produto Reação 9}}}{\dot{m}_{NO_2 \text{ prod Reação 9}} + \dot{m}_{N_2 \text{ aliment Reator 1}} + \dot{m}_{N_2 \text{ ar auxiliar}} + \dot{m}_{H_2O \text{ produto na Reação 8}} + \dot{m}_{O_2 \text{ não consumido na reação 9}}}$$

Equação 54

A Equação 54 é o resultado para as vazões volumétricas de alimentação no Reator 1, \dot{q}_{1NH_3} e \dot{q}_{2Ar} e com a utilização de ar auxiliar, $q_{3Ar \text{ Auxiliar}}$, na linha que alimenta o Reator 2. A Reação 8 e a Reação 9 ocorrem sem o O_2 ser totalmente consumido, o que possibilita na Reação 9 a oxidação de todo NO e, portanto, o teor de NO_x deve-se apenas ao NO_2 . Esta equação não é aplicável nos casos em que a alimentação de ar e amônia ocorre estequiometricamente e/ou com excesso de amônia, quando então deve-se realizar novo balanço para definir os produtos e os reagentes não consumidos na Reação 8 e na Reação 9.

Tabela 7 - Reagentes Limitantes, Vazões Volumétricas, Molares e Mássicas para a Reação 8 e Reação 9, com a utilização de ar auxiliar, para a amostra 5 do ensaio preliminar

Amostra	Ensaio Preliminar	5
Vazões Volumétricas de Alimentação (L/h)	q_{1NH_3}	16
	$q_{2Ar\ Principal}$	100
	$q_{3ar\ auxiliar}$	75
	$q_{O_{2ar\ auxiliar}}$ (Equação 42)	15,75
	$q_{N_{2ar\ auxiliar}}$ (Equação 45)	59,25
Reagente Limitante Reação 8	$5,95q_{1NH_3}$	95,2
	Reagente Limitante (Equação 28)	NH ₃
Vazões Molares Reação 9 (Mol/h)	$n_{O_2\ real\ reação\ 9} = n_{O_2\ não\ consumido\ na\ reação\ 8} + n_{O_2\ ar\ auxiliar}$ Equação 47	0,6309
	$\frac{n_{NO\ prod\ na\ Reação\ 8}}{2}$	0,3064
Reagente Limitante Reação 9	Reagente Limitante Equação 50	NO
Vazões Mássicas Reação 9 (g/h)	$\dot{m}_{NO_2\ produto\ na\ reação\ 9}$ Equação 40	27,721
	\dot{m}_{N_2} Equação 40	145,80
	$\dot{m}_{H_2O\ prod\ na\ Reação\ 8}$ Equação 40	16,271
	$\dot{m}_{NO\ não\ consumido\ na\ Reação\ 9}$ Equação 40	10,546
%	$NO_x(NO_2+NO)$ Equação 54	13,84

5.2 RESULTADOS DOS ENSAIOS PLANEJADOS PARA OBTENÇÃO DE NO_x E DAS SOLUBILIDADES P_{ácido cítrico}, P_{água} e P_{CNA+água}.

Os ensaios foram realizados de acordo com os projetos estatísticos de experimentos, apresentados no item 4.3, Delineamento Experimental.

Em cada ensaio planejado, tanto o que utilizou a porção dos finos da rocha fosfática, quanto o que usou a porção dos grossos, foram feitas três determinações do teor de NO_x, expressos como teor de NO₂ e calculado um valor médio. Os resultados dos ensaios de obtenção dos compostos fosfatados para as determinações das

solubilidades de fósforo nos extratores: ácido cítrico, solução 2% ($P_{\text{ácido cítrico}}$); água, ($P_{\text{água}}$); citrato neutro de amônio (CNA) mais água, ($P_{\text{CNA+água}}$), expressos em $\%P_2O_5$ são apresentados e discutidos nos itens a seguir. O detalhamento de cada ensaio realizado está apresentado para os finos na Tabela 37 e para os grossos na Tabela 38 do apêndice.

5.2.1 Análise estatística dos resultados com os finos da rocha

Dos 14 ensaios do planejamento inicial, apenas 7 ensaios foram realizados completamente. Os testes foram interrompidos em razão de se considerar que rochas com grãos finos, “pobres” em P_2O_5 , certamente dariam menor quantidade de fósforo solúvel nos extratores. A Tabela 8 apresenta os resultados para as variáveis estudadas no teor de NO_x gerado e as solubilidades de fósforo nos extratores $P_{\text{água}}$; $P_{\text{CNA+água}}$, $P_{\text{ácido cítrico}}$. A sequência de ensaios realizada foi: 10, 13, 6, 2, 3, 7, 1

Tabela 8 – Resultados do teor de NO_x , expresso como NO_2 e das solubilidades de fósforo nos extratores: água, ($P_{\text{água}}$); citrato neutro de amônio mais água, ($P_{\text{CNA+água}}$) e ácido cítrico (solução 2%), ($P_{\text{ácido cítrico}}$), expressos em $\%P_2O_5$ para o planejamento com os finos da rocha.

Std Order	A= agitação	B= temperatura	C= umid. no comp.	D= placas porosas	E = ar auxiliar	NO_2 MÉDIO	P ácido cítrico	P água	$P_{\text{CNA+ Água}}$	P total
1	-1	-1	-1	1	1	5,72	2,87	0,10	0,11	9,40
2	1	-1	-1	-1	1	7,59	2,72	0,01	1,04	10,07
3	-1	1	-1	1	-1	13,40	2,97	0,06	0,84	10,39
4	1	1	-1	-1	-1					
5	-1	-1	1	-1	-1					
6	1	-1	1	1	-1	10,93	2,53	0,10	1,07	10,01
7	-1	1	1	-1	1	5,33	3,02	0,04	1,25	9,76
8	1	1	1	1	1					
9	0	0	0	0	0					
10	0	0	0	0	0	9,21	2,78	0,07	1,15	9,73
11	0	0	0	0	0					
12	0	0	0	0	0					
13	0	0	0	0	0	9,19	3,65	0,07	1,04	9,72
14	0	0	0	0	0					

5.2.1.1 Análise estatística dos resultados de NO_x com os finos da rocha

Como a obtenção do NO_x ocorre no recipiente oxidante do Reator 2, portanto, antes do Reator 3 onde ocorre a formação dos compostos organofosfatados, apenas as variáveis independentes temperatura e ar auxiliar podem exercer influência à obtenção desses óxidos.

Os 7 ensaios realizados com o planejamento original, Tabela 8, permitiram então a geração de um projeto fatorial 2², com 2 pontos centrais e repetição do experimento 4. Os valores médios dos teores de NO₂ dos ensaios realizados estão apresentados na Tabela 9. Os dados foram tratados estatisticamente através do programa Statistica Versão 8.

Tabela 9 - Análise do NO_x expresso como teor de NO₂ para duas variáveis.

Ensaio #	Temperatura	Ar auxiliar	Teor de NO ₂ (%)
1	-1	1	5,72
2	-1	1	7,59
3	1	-1	13,40
6	-1	-1	10,93
7	1	1	5,33
10	0	0	9,21
13	0	0	9,19

A estimativa dos efeitos, dos coeficientes e seus respectivos erros, bem como, o valor de p para a verificação da significância destes parâmetros estão apresentados na Tabela 10. A análise de variância da regressão e os respectivos coeficientes de determinação estão apresentados na Tabela 11.

Tabela 10 - Efeitos e coeficientes da regressão, para o modelo do teor de NO_x expresso como teor de NO₂ em função da temperatura e do ar auxiliar.

	Efeito	Erro padrão Efeitos	t(3)	Valor – p	Coeficiente	Erro padrão Coeficiente
Média	9,12	0,30	30,43	0,000078	9,12	0,30
Temperatura (B)	0,58	0,72	0,81	0,475150	0,29	0,36
Ar Auxiliar (E)	-6,18	0,72	-8,63	0,003267	-3,09	0,36
Interação (B) e (E)	-1,89	0,72	-2,64	0,077984	-0,94	0,36

Tabela 11 - ANOVA da regressão para o modelo do teor de NO_x, expresso como teor de NO₂ em função da temperatura e do ar auxiliar.

Fator	Soma de quadrados	Graus de liberdade	Média de desvios quadráticos	Valor de F	Valor de p
Temperatura (B)	0,39	1	0,39	0,66	0,475150
A r Auxiliar (E)	43,96	1	43,96	74,55	0,003267
Interação (B) e (E)	4,09	1	4,09	6,94	0,077984
Erro	1,77	3	0,59		
Soma Total de quadrados	49,00	6			

$R^2 = 0,9639$ R^2 ajustado = 0,92779

A análise estatística permite dizer que a temperatura (B) e a vazão de ar auxiliar (E) só podem ser interpretadas simultaneamente devido à interação entre elas, para um nível de significância $\alpha=0,10$. Como o interesse dessa reação é a geração de NO_x, observando o comportamento do fenômeno apresentado na Tabela 10 de estimativa dos parâmetros, vê-se que a melhor situação de geração de NO_x é com o ar auxiliar no nível mínimo (-1), sem ar auxiliar e a temperatura no valor máximo (+1), 680°C, assim o aumento da vazão de ar auxiliar diminui o teor de NO_x, corroborando a tendência indicada nos ensaios preliminares. A Figura 12 ilustra melhor o comportamento apresentado na análise estatística.

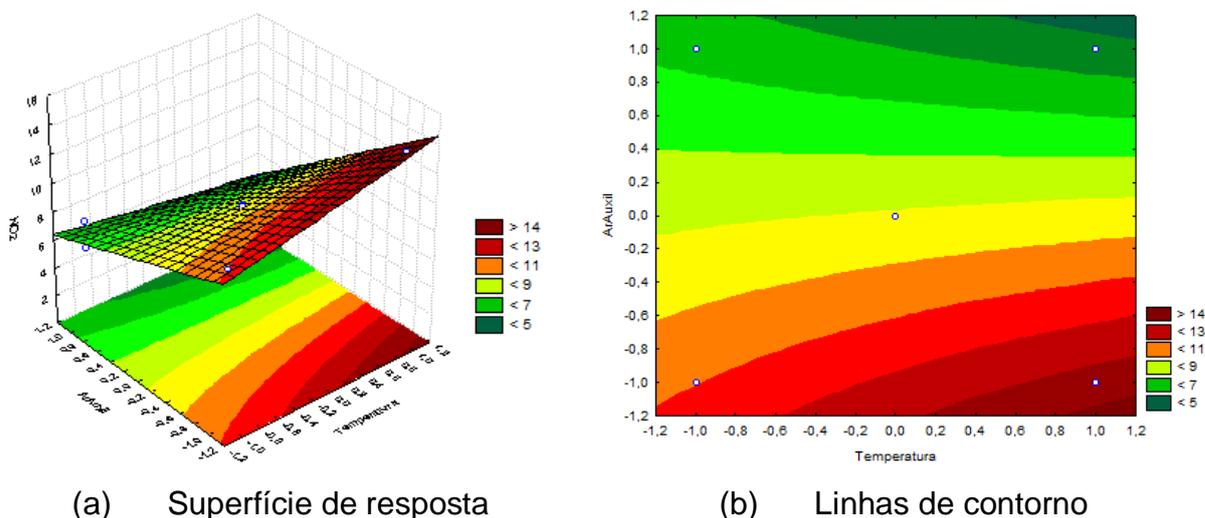


Figura 12 - Superfície de resposta (a) e linhas de contorno (b), para o modelo do teor de NO_x, expresso como teor de NO₂ em função do ar auxiliar e da temperatura no Reator 1.

5.2.1.2 Análise estatística dos resultados das solubilidades de fósforo nos extratores dos compostos obtidos utilizando os finos da rocha fosfática

Da Tabela 12 à Tabela 17 estão os tratamentos estatísticos dos resultados da solubilidade de fósforo, apresentados na Tabela 8, colunas 8 a 10.

A Tabela 12 apresenta a estimativa dos efeitos, dos coeficientes e seus respectivos erros, bem como, o valor de p para a verificação da significância destes parâmetros para a solubilidade de $P_{\text{ácido cítrico}}$, em função da agitação no Reator 3, da temperatura do Reator 1, da umidade do composto e das placas porosas no Reator 3, desconsiderando o ar auxiliar, por ter apresentado uma influência negativa na geração de NOx, somando-se ao fato de se ter 5 pontos fatoriais e verificando a interação agitação com temperatura. A análise de variância da regressão e os respectivos coeficientes de determinação estão apresentados na Tabela 13.

Tabela 12 - Efeitos e coeficientes da regressão, para o modelo de solubilidade de **Pácido cítrico**, expresso como % de P_2O_5 em função da agitação no Reator 3, da temperatura do Reator 1, da umidade do composto e das placas porosas desconsiderando o ar auxiliar e verificando a interação agitação com temperatura, para os finos da rocha fosfática.

	Efeito	Erro padrão Efeito	t(1)	Valor - p	Coeficiente	Erro padrão Coeficiente
Média	3,2150	0,4350	7,3908	0,085617	3,2150	0,4350
Agitação (A)	0,5400	1,2304	0,4389	0,736707	0,2700	0,6152
Temperatura (B)	0,9100	1,2304	0,7396	0,594586	0,4550	0,6152
Umidade do Composto (C)	-0,0700	0,6152	-0,1138	0,927871	-0,0350	0,3076
Placas Porosas (D)	-0,1200	0,6152	-0,1951	0,877358	-0,0600	0,3076
Interação entre (A) e (B)	0,8100	1,0655	0,7602	0,586204	0,4050	0,5328

Tabela 13- ANOVA da regressão , para o modelo do solubilidade de **P ácido cítrico**, expresso como % de P_2O_5 em função da agitação do Reator 3, da temperatura do Reator 1, da umidade do composto e das placas porosas do Reator 3, desconsiderando o ar auxiliar e verificando a interação agitação com temperatura, para os fins da rocha fosfática.

Fator	Soma de quadrados	Graus de liberdade	Média de desvios quadráticos	Valor de F	Valor de p
Agitação (A)	0,0729	1	0,0729	0,1926	0,73671
Temperatura (B)	0,2070	1	0,2070	0,5470	0,59459
Umidade do Composto (C)	0,0049	1	0,0049	0,0129	0,92787
Placas Porosas (D)	0,0144	1	0,0144	0,0381	0,87736
Interação entre (A) e (B)	0,2187	1	0,2187	0,5779	0,5862
Erro	0,3785	1	0,3785		
Soma Total de quadrados	0,7582	6			

$R^2 = 0,50084$ R^2 ajustado = 0

Esta análise indica que os efeitos das variáveis independentes não foram significativos (valor p). Ainda, pelo fato de se ter apenas 5 pontos fatoriais, fez-se uma outra análise usando a influência da temperatura e do ar auxiliar na geração do NO_x . Esta última análise confirmou que nenhuma das variáveis de processo mostrou efeito significativo. Logo, para a resposta **P ácido cítrico** o valor da média é quem melhor representa o conjunto de dados.

A Tabela 14 apresenta a estimativa dos efeitos, dos coeficientes e seus respectivos erros, bem como, o valor de p para a verificação da significância destes parâmetros para a solubilidade de $P_{CNA+água}$, em função da agitação no Reator 3, da temperatura do Reator 1, da umidade do composto e das placas porosas desconsiderando o ar auxiliar, pelos mesmos motivos que para **P ácido cítrico**. A análise de variância da regressão e os respectivos coeficientes de determinação estão apresentados na Tabela 15.

Tabela 14- Efeitos e coeficientes da regressão, para o modelo da solubilidade de $P_{CNA+água}$, expresso como % de P_2O_5 em função da agitação do Reator 3, da temperatura do Reator 1, da umidade do composto e das placas porosas do Reator 3, desconsiderando o ar auxiliar, para os finos da rocha fosfática.

	Efeito	Erro padrão Efeito	t(2)	Valor - p	Coeficiente	Erro padrão Coeficiente
Média	1,0650	0,0270	39,4399	0,000642	1,0650	0,0270
Agitação (A)	-0,2450	0,0916	-2,6755	0,115908	-0,1225	0,0458
Temperatura (B)	-0,2550	0,0916	-2,7847	0,108391	-0,1275	0,0458
Umidade do Composto (C)	0,2200	0,0661	3,3261	0,079731	0,1100	0,0331
Placas Porosas (D)	-0,1900	0,0661	-2,8725	0,102835	-0,0950	0,0331

Tabela 15- ANOVA da regressão, para o modelo da solubilidade de $P_{CNA+água}$, expresso como % de P_2O_5 em função da agitação do Reator 3, da temperatura do Reator 1, da umidade do composto e das placas porosas do Reator 3, desconsiderando o ar auxiliar, para os finos da rocha fosfática.

Fator	Soma de quadrados	Graus de liberdade	Média de desvios quadráticos	Valor de F	Valor de p
Agitação(A)	0,0313	1	0,0313	7,1583	0,1159
Temperatura (B)	0,0339	1	0,0339	7,7545	0,1084
Umidade do Composto (C)	0,0484	1	0,0484	11,0629	0,0797
Placas Porosas (D)	0,0361	1	0,0361	8,2514	0,1028
Erro	0,0088	2	0,0044		
Soma Total de quadrados	0,0951	6			

$$R^2 = 0,90798 \quad R^2 \text{ ajustado} = 0,72393$$

Os valores de p indicam fortes suspeitas de efeitos das variáveis agitação, temperatura e umidade do composto e placa difusora, com coeficiente de determinação ajustado de 0,7239. Cabe aqui ressaltar que o efeito do ar auxiliar poderia também exercer alguma influência já que foi a variável de maior importância (embora negativa) no ajuste do modelo de NO_2 .

A resposta de solubilidade ao $P_{CNA+água}$ pode ser expressa no domínio experimental pela Equação 55.

$$P_{CNA+H_2O} = 1,0650 - 0,1225 \cdot A - 0,1275 \cdot B + 0,1100 \cdot C - 0,0950 \cdot D$$

Equação 55

Quando se compara na Tabela 6, o teor NO_2 médio de cada ensaio com o valor da solubilidade de fósforo, $P_{\text{CNA+água}}$, verifica-se que com o aumento do teor de NO_2 há um aumento no valor de $P_{\text{CNA+água}}$, com exceção do ensaio 7.

A Tabela 16 apresenta a estimativa dos efeitos, dos coeficientes e seus respectivos erros, bem como, o valor de p para a verificação da significância destes parâmetros para a solubilidade em $P_{\text{água}}$, em função da agitação no Reator 3, da temperatura do Reator 1, da umidade do composto e das placas porosas do Reator 3, desconsiderando o ar auxiliar. A análise de variância da regressão e os respectivos coeficientes de determinação estão apresentados na Tabela 17. Devido aos resultados de $P_{\text{água}}$ serem muito pequenos estes foram multiplicados por 100 para todo o tratamento estatístico, o que não altera as tendências obtidas a partir da análise.

Tabela 16- Efeitos e coeficientes da regressão, para o modelo da solubilidade de $P_{\text{água}}$, expresso como % de P_2O_5 em função da agitação do Reator 3, da temperatura do Reator 1, da umidade do composto e das placas porosas do Reator 3, desconsiderando o ar auxiliar, para os finos da rocha fosfática.

	Efeito	Erro padrão	t(2)	Valor – p	Coeficiente	Erro padrão Coeficiente
Média	5,8333	0,5833	10,0000	0,009852	5,8333	0,5833
Agitação (A)	-2,9167	1,9782	-1,4744	0,278312	-1,4583	0,9891
Temperatura (B)	-3,4167	1,9782	-1,7272	0,226277	-1,7083	0,9891
Umidade do Composto (C)				0,133975		
	3,5000	1,4289	2,4495		1,7500	0,7144
Placas Porosas (D)				0,061348		
	5,5000	1,4289	3,8492		2,7500	0,7144

Tabela 17- ANOVA da regressão, para o modelo da solubilidade de $P_{\text{água}}$, expresso como % de P_2O_5 em função da agitação do Reator 3, da temperatura do Reator 1, da umidade do composto e das placas porosas do Reator 3, desconsiderando o ar auxiliar, para os finos da rocha fosfática.

Fator	Soma de quadrados	Graus de liberdade	Média de desvios quadráticos	Valor de F	Valor de p
(1) Agitação	4,4384	1	4,4384	2,1739	0,278312
(2) Temperatura	6,0906	1	6,0906	2,9831	0,226277
(3) Umidade do Composto	12,2500	1	12,2500	6,0000	0,133975
(4) Placas Porosas	30,2500	1	30,2500	14,8163	0,061348
Erro	4,0833	2	2,0417		
Soma Total de quadrados	61,7143	6			

$R^2 = 0,93383$ R^2 ajustado = 0,8015

Para esta resposta a umidade do composto apresentou uma suspeita de significância, enquanto que a porosidade da placa apresentou efeitos significativos ao nível de significância de 0,1. Os demais, inclusive o ar auxiliar não apresentaram efeitos importantes. O coeficiente de determinação para este ajuste foi de R^2 ajustado = 0,8015. Esta resposta pode ser expressa no domínio experimental pela Equação 56:

$$P_{H_2O} = 5,83 + 1,75 \cdot C + 2,75 \cdot D$$

Equação 56

5.2.2 Análise Estatística Dos Resultados Com Os Grossos Da Rocha

Os 11 ensaios planejados foram realizados de acordo com o projeto estatístico de experimentos apresentados no item 4.3 Delineamento Experimental. A única diferença é que, neste caso, não se utilizou o ar auxiliar na análise dos grossos como consequência do forte efeito negativo no teor de NO_x obtido, nos experimentos realizados com os finos. A sequência de ensaios realizada foi: 6, 7, 4, 10,8,1,9,5,3,2,11.

Os resultados obtidos para o teor de NO_x , expresso como % NO_2 e a solubilidade de fósforo nos diversos extratores para os grossos da rocha, expressos em % P_2O_5 , estão na Tabela 18.

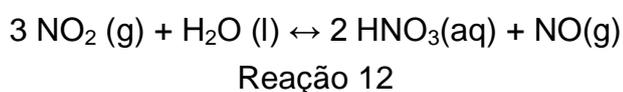
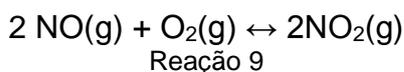
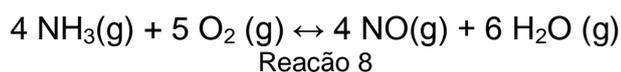
Tabela 18 – Resultados do teor de NO_x , expresso como % NO_2 e as solubilidades de fósforo nos extratores, expressos em % P_2O_5 para o planejamento com os grossos da rocha.

Ordem Padrão	A= agitação	B= temperatura	C = umidade no comp.	D = placa difusora	NO_2 Médio	$P_{\text{ácido cítrico}}$	$P_{\text{Água}}$	$P_{\text{CNA + Água}}$	P_{total}
1	-1	-1	-1	-1	10,59	3,42	0,19	1,30	13,47
2	1	-1	-1	1	10,93	2,44	0,08	1,24	12,42
3	-1	1	-1	1	15,29	3,14	0,05	1,03	13,71
4	1	1	-1	-1	14,04	2,35	0,07	0,99	12,67
5	-1	-1	1	1	11,22	2,32	0,09	1,23	12,55
6	1	-1	1	-1	11,08	2,44	0,05	1,27	12,48
7	-1	1	1	-1	14,00	2,25	0,05	1,01	12,54
8	1	1	1	1	13,39	2,93	0,05	0,97	13,63
9	0	0	0	0	13,18	3,02	0,06	1,12	12,25
10	0	0	0	0	11,82	3,70	0,10	1,25	12,26
11	0	0	0	0	13,54	2,85	0,06	1,12	14,13

A, B C e D são as variáveis codificadas entre -1 e +1.

5.2.2.1 Análise estatística dos resultados de NO_x com os grossos da rocha

Como já dito anteriormente a formação de NO_x ocorre através da Reação 8, no Reator 1 e da Reação 9, no Reator 2. Quando a finalidade é ter como produto NO, na Reação 8 e NO₂ na Reação 9, o que ocorreu neste trabalho, estas reações em relação à temperatura têm comportamentos contrários. Como apresentado no capítulo 3 Revisão Bibliográfica, a reação direta da Reação 8 é favorecida pelo aumento da temperatura e a reação direta da Reação 9 é favorecida para baixas temperaturas. Para a Reação 8 a Figura 1, (KRASE, 1932) mostra como a oxidação da amônia é influenciada pelo tempo de contato e pela temperatura da malha tecida com fios de platina. Rendimentos de óxido nítrico superiores a 90% são obtidos para temperaturas superiores a 750°C e tempo de contato inferiores a 3x10⁻⁴ segundos. De acordo Clarke e Mazzafró (1996), à pressão atmosférica tem-se 97 a 98% de conversão e temperaturas de 790 a 850°C como valores típicos. Na Reação 9, de acordo com estes mesmos autores, Clarke e Mazzafró (1996), abaixo de 150°C o equilíbrio é favorável à formação de NO₂, logo em processos que ocorrem a baixas temperaturas pode-se desprezar a reação inversa. Bodenstein (1922) verificou que acima de 290°C a reação inversa de decomposição do NO₂ é acentuada, como mostra a Figura 2, Bodenstein (1922) apud Krase (1932). Assim a razão do resfriamento drástico no Reator 2 é para que ocorra basicamente a reação direta de formação de NO₂ na reação de equilíbrio com a finalidade de favorecer a formação de HNO₃ no Reator 3, Reação 12. Por sua vez como a formação de NO₂, é favorecida pela formação de NO, quando da escolha das variáveis independentes optou-se em estudar a influência da temperatura no Reator 1 com o teor de NO_x formado.



Das variáveis de estudo para a obtenção de NO_x , apenas a temperatura exerceu influência para a obtenção do NO_x , pois como mencionado, inclusive na análise dos finos, a obtenção destes óxidos ocorre nos Reatores 1 e 2, localizado, antes do Reator 3, onde ocorre a formação dos compostos organofosfatados. A tendência do efeito da temperatura do Reator 1 na geração de NO_x pode ser observada na Figura 13.

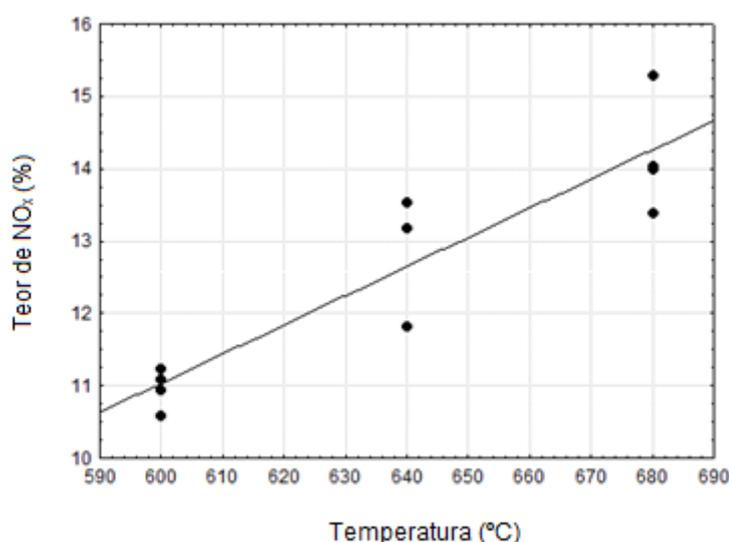


Figura 13 - Teor de NO_x em função da temperatura, para o planejamento experimental com os grossos da rocha.

Pelo descrito anteriormente, fica evidente a tendência de que temperaturas mais elevadas favorecem a geração do NO (reação direta a partir da combustão de NH_3).

5.2.2.2 Análise estatística dos resultados das solubilidades de fósforo nos extratores utilizando os grossos da rocha fosfática

A análise para as solubilidades do fósforo nos extratores não apresentou resultado que indicasse significância de nenhuma variável independente, para o teste com os grossos.

Uma análise visual da Tabela 8 e Tabela 18 mostrou que os valores médios dos compostos estavam na mesma ordem de grandeza nos dois casos. Então, decidiu-se juntar todos os ensaios (finos + grossos) e usar a estratégia de tendências a partir de gráficos entre as variáveis. Isso tornou possível uma análise dos dados acoplados, expurgando pontos que não estavam indicando nenhuma tendência. Os resultados desta análise está no item a seguir.

5.2.2.2.1 Análise Estatística Dos Resultados Com Os Dados Acoplados

A análise do $P_{\text{citríco}}$ com todos os pontos acoplados dos 2 planejamentos, indicaram uma forte dispersão, isto é, a presença dos “outliers” no conjunto, deixava a análise sem nenhuma evidência de significância das variáveis. Os pontos foram então expurgados, com base em gráficos indicativos de tendências. Fazendo-se um gráfico de $P_{\text{citríco}}$ em função do NO_2 , do total dos 18 pontos (7 pertencentes aos ensaios utilizando os finos da rocha e 11 pontos referentes aos ensaios utilizando os grossos da rocha), notou-se que 11 pontos seguiam uma tendência linear e 7 pontos estavam completamente dispersos, “outliers”. Então decidiu-se expurgar estes 7 pontos dispersos e proceder a análise com os 11 pontos mais coerentes. Assim, foram retirados os ensaios 1, 5 e 7 do planejamento utilizando os finos da rocha e os ensaios 1, 4, 7 e 10 do planejamento utilizando os grossos da rocha

Da Tabela 19 a Tabela 24 estão os tratamentos estatísticos com os dados acoplados para as determinações da solubilidade de fósforo nos extratores, respectivamente $P_{\text{ácido cítrico}}$ (Tabela 19 e Tabela 20), de $P_{\text{CNA+água}}$ (Tabela 21 e Tabela 22) e de $P_{\text{água}}$ (Tabela 23 e Tabela 24).

A Tabela 19 e a Tabela 20 apresentam os parâmetros e a ANOVA da regressão, respectivamente, para a solubilidade em $P_{\text{ácido cítrico}}$, utilizando os dados acoplados da rocha.

Tabela 19 - Coeficientes e erro padrão da regressão, para o modelo do solubilidade de **Pácido cítrico**, expresso como % de P_2O_5 em função da agitação do Reator 3, da temperatura do Reator 1, da umidade do composto e da placa difusora para os dados acoplados (finos mais grossos da rocha fosfática).

Termo	Coeficiente	Erro Padrão	Valor de t	Valor de p
Média	2,82083	0,04892	57,66	0,000
Agitação (A)	0,01375	0,05684	0,24	0,817
Temperatura (B)	0,29125	0,05684	5,12	0,002
Umidade (C)	-0,06188	0,04922	-1,26	0,255
Placa difusora (D)	-0,08354	0,05814	-1,44	0,201

$R^2 = 86,07\%$ R^2 ajustado = 76,78%

Tabela 20 - ANOVA da regressão, para o modelo do solubilidade de **Pácido cítrico**, expresso como % de P_2O_5 em função da agitação do Reator 3, da temperatura do Reator 1, da umidade do composto e da placa difusora para os dados acoplados (finos mais grossos da rocha fosfática)

	Graus de Liberdade	Soma de Quadrados	Média dos Desvios Quadráticos	Valor de F	Valor de p
Efeitos Principais	4	0,63863	0,15966	9,27	0,010
Erro Residual	6	0,10338	0,01723		
Falta de Ajuste	3	0,05846	0,01949	1,30	0,417
Erro Puro	3	0,04492	0,01497		
Total	10	0,74200			

A nova análise para $P_{\text{ácido cítrico}}$ mostrou uma forte influência da temperatura seguida de leves influências da placa difusora e da umidade. A agitação não se mostrou importante nesta análise. O coeficiente de determinação deste ajuste foi de 0,7678. A equação representativa desta tendência é a Equação 57.

$$P_{\text{Cítrico}} = 2,8208 + 0,2912 \cdot B - 0,0619 \cdot C - 0,0835 \cdot D$$

Equação 57

A temperatura (B) tem efeito positivo na solubilidade do fósforo na solução de ácido cítrico (2%). Assim para que os compostos formados tenham alta solubilidade neste extrator o melhor é que a temperatura do Reator 1 esteja no máximo, (+1) 680°C. O que pode ser atribuído ao fato de maior a temperatura no Reator 1, maior a formação de NO_x e, conseqüentemente, mais reagentes para reagirem com a mistura do Reator 3.

A variável umidade (C) tem efeito negativo, quando no mínimo, (-1) 20%, contribuindo levemente para o aumento dos compostos solúveis em ácido cítrico. Uma explicação pode ser atribuída ao baixo teor de umidade no composto dificultar a sua solubilidade em água e, por sua vez, o composto formado passa a ser mais solúvel em ácidos orgânicos inclusive no ácido cítrico.

A variável placa difusora (D) também tem efeito negativo e quando no mínimo, (-1) baixa porosidade, também colabora levemente para o aumento dos compostos solúveis em ácido cítrico produzidos no Reator 3. Isto pode ser atribuído ao fato de a baixa porosidade da placa possibilitar uma melhor difusão dos gases pelo leite, evitando a formação de caminhos preferências e, portanto, facilitando um bom contato entre os gases e o composto no Reator 3.

A Tabela 21 e a Tabela 22 apresentam os parâmetros e a ANOVA da regressão, respectivamente, para a solubilidade em $P_{CNA+água}$, utilizando os dados acoplados.

Tabela 21 – Coeficientes e erro padrão da regressão, para o modelo da solubilidade de $P_{CNA+água}$, expresso como % de P_2O_5 em função da agitação do Reator 3, da temperatura do Reator 1, da umidade e da placa difusora e a interação entre agitação e temperatura, agitação e placa difusora e umidade e placa difusora, para os dados acoplados (finos mais grossos da rocha fosfática).

Termo	Coeficiente	Erro Padrão	Valor de t	Valor de p
Média	1,1300	0,04552	24,82	0,000
Agitação (A)	-0,0250	0,07198	-0,35	0,751
Temperatura (B)	-0,1412	0,03688	-3,83	0,031
Umidade (C)	0,0150	0,03942	0,38	0,729
Placa difusora (D)	-0,0363	0,05858	-0,62	0,580
Agitação e Temperatura (A) e (B)	0,0912	0,05398	1,69	0,190
Agitação e Placa difusora (A) e (D)	0,0363	0,06488	0,56	0,615
Umidade e Placa difusora (C) e (D)	-0,1000	0,03942	-2,54	0,085
$R^2 = 88,53\%$		R^2 ajustado = 61,76%		

Tabela 22- ANOVA da regressão , para o modelo do solubilidade de $P_{\text{CNA+água}}$, expresso como % de P_2O_5 em função da agitação do Reator 3, da temperatura do Reator 1 e da interação entre a umidade do composto e da placa difusora e da interação entre agitação e temperatura, agitação e placa difusora e umidade e placa difusora, para os dados acoplados (finos mais grossos da rocha fosfática).

	Graus de Liberdade	Soma dos Quadrados	Média dos Desvios Quadráticos	Valor de F	Valor de p
Efeitos Principais	4	0,13833	0,034581	5,56	0,095
Interações 2 Efeitos	3	0,04932	0,016441	2,64	0,223
Erro Residual	3	0,01865	0,006217		
Erro Puro	3	0,01865	0,006217		
Total	10				

Para o $P_{\text{CNA+água}}$ a análise estatística indicou o efeito da temperatura e a presença da interação entre a umidade e a placa difusora. As tendências podem ser vistas na Equação 58.

$$P_{\text{CNA+H}_2\text{O}} = 1,13 - 0,14 \cdot B - 0,10 \cdot C \cdot D$$

Equação 58

Neste caso, o efeito da temperatura (B) é negativo, logo, para se obter mais compostos solúveis em citrato neutro de amônio a melhor situação é com a temperatura do Reator 1 no mínimo, (-1) 600°C. Uma possibilidade é que, a temperatura menor no Reator 1 contribua para uma redução na conversão de amônia a NO. Os produtos deste reator influenciam na formação de compostos mais solúveis no extrator CNA + água no Reator 3. Clarke e Mazzafró (1996) citam que a Reação 14, reação paralela, também diminui o rendimento para obtenção do NO, contudo a temperatura de reação deve ser muito mais baixa, por volta de 500°C, para a perda de rendimento da NH_3 devido à formação de N_2O tornar-se significativa.



Reação 14

As variáveis umidade (C) e placa difusora (D) só podem ser interpretadas em conjunto devido ao efeito da interação ser maior que os efeitos individuais, em que a umidade (C) tem efeito positivo e a placa difusora (D) efeito negativo.

A **Tabela 23** e a **Tabela 24** apresentam os parâmetros e a ANOVA da regressão, respectivamente, para a solubilidade em $P_{\text{água}}$, utilizando os dados acoplados da rocha.

Tabela 23- Coeficiente e erro padrão da regressão, para o modelo do solubilidade de $P_{\text{água}}$, expresso como % de P_2O_5 em função da agitação do Reator 3, da temperatura do Reator 1, da umidade do composto, da placa difusora e da interação agitação e temperatura, agitação e placa difusora e umidade e palca porosa, para os dados acoplados (finos mais grossos da rocha fosfática).

Termo	Coeficiente	Erro Padrão	Valor de t	Valor de p
Média	0,06333	0,003600	17,59	0,000
Agitação (A)	-0,02833	0,005693	-4,98	0,016
Temperatura (B)	-0,01625	0,002917	-5,57	0,011
Umidade (C)	0,01500	0,003118	4,81	0,017
Placa difusora (D)	0,00542	0,004634	1,17	0,327
Agitação e Temperatura (A) e (B)	-0,00875	0,004270	-2,05	0,133
Agitação e Placa difusora (A) e (D)	0,02458	0,005131	4,79	0,017
Umidade e Placa difusora (C) e (D)	-0,00500	0,003118	-1,60	0,207

$R^2 = 97,98\%$ $R^2\text{-ajustado} = 93,25\%$

Tabela 24- ANOVA da regressão, para o modelo do solubilidade de $P_{\text{água}}$, expresso como % de P_2O_5 em função da agitação do Reator 3, da temperatura do Reator 1, da umidade do composto, da placa difusora e a interação agitação e temperatura, agitação e placa difusora e umidade e palca porosa, para os dados acoplados (finos mais grossos da rocha fosfática).

	Graus de Liberdade	Soma dos Quadrados	Média dos Desvios Quadráticos	Valor de F	Valor de p
Efeitos Principais	4	0,0042878	0,00107196	27,56	0,011
Interações 2-Efeitos	3	0,0012271	0,00040903	10,52	0,042
Erro Residual	3	0,0001167	0,00003889		
Erro Puro	3	0,0001167	0,00003889		
Total	10				

Para o $P_{\text{água}}$, a análise estatística indicou que todas variáveis tinham efeitos importantes, no caso da placa difusora só em conjunto com agitação ou a umidade. As tendências podem ser vistas na Equação 59.

$$P_{H_2O} = 0,0633 - 0,0283 \cdot A - 0,0162 \cdot B + 0,0150 \cdot C - 0,0087 \cdot A \cdot B + 0,0246 \cdot A \cdot D - 0,0050 \cdot C \cdot D$$

Equação 59

O efeito da variável agitação (A) foi negativo, logo para se obter mais compostos solúveis em água a melhor situação é com a agitação no mínimo, (-1) sem agitação. Uma possibilidade para tal efeito pode ser atribuída ao fato de que, sem agitação, o contato entre os produtos das reações do Reator 1 e 2 e a mistura do Reator 3 é menor e, portanto, mais compostos solúveis em água são formados. A variável temperatura (B) do Reator 1 também tem efeito negativo, portanto, maior quantidade de fósforo solúvel em água é obtida com a temperatura no mínimo, (-1) 600°C. Como no caso do extrator CNA+água, a possibilidade é de que a temperatura menor no Reator 1 contribua para uma redução na conversão de amônia a NO e os produtos deste reator influenciam na formação de compostos mais solúveis em água no Reator 3. A variável umidade (C) tem efeito positivo na solubilidade do composto obtido, assim quando a umidade adicionada à mistura (rocha fosfática/ matéria orgânica) estiver no máximo, (+1) 40%, o teor de água é maior e a solubilidade em água dos compostos formados no Reator 3 é favorecida. A variável placa difusora (D) só pode ser analisada em conjunto com a variável agitação (A). Devido ao efeito de interação AD ser maior do que o efeito individual para D, em que a agitação tem efeito negativo e a placa positivo. A Equação 59 apresenta pequena contribuição para a interação entre a Agitação (A) e a Temperatura (B) e entre a Umidade (C) e a Placa Difusora (D) com efeito negativo em cada interação.

Pode-se fazer agora, uma interpretação das variáveis de entrada, para os três extratores à luz da Equação 57, da Equação 58 e da Equação 59. Convém lembrar que os valores usados nas equações são os das variáveis codificadas, portanto, todas elas variam de -1 a +1.

Iniciando-se pela variável Agitação (A), nota-se que a agitação só pode ser interpretada com temperatura e a placa difusora, no caso da geração de organofosfatados solúveis em água. Se a necessidade for de aumentar a quantidade de organofosfatados solúveis em água, deve-se operar com baixa agitação (-1),

baixa temperatura (-1) e baixa porosidade. Nesta situação, obtém-se uma relação para $P_{\text{água}}$, Equação 60:

$$P_{\text{H}_2\text{O}} = 0,1399 + 0,0050 \cdot C$$

Equação 60

Isto significa que a obtenção de maiores quantidades de $P_{\text{água}}$ são obtidas se a umidade (C) for alta (+). Para $P_{\text{Cítrico}}$ e $P_{\text{CNA+água}}$ a agitação (A) não se mostrou significativa.

Para a variável temperatura (B), já foi visto que baixas temperaturas favorecem a formação de $P_{\text{água}}$ e de $P_{\text{CNA+água}}$ e desfavorece a formação de $P_{\text{ácido cítrico}}$. Logo, a obtenção de $P_{\text{ácido cítrico}}$ é favorecida pelas temperaturas mais elevadas. Para a variável umidade (C), a geração de organofosfatados solúveis em $P_{\text{cítrico}}$ é favorecida pela baixa umidade. Já para os organofosfatados solúveis em $P_{\text{CNA+água}}$, a influência da umidade (C) deve ser interpretada em conjunto com a porosidade (D) devido à interação entre estas duas variáveis.

5.3 Relações $P_{\text{cítrico}}/P_{\text{total}}$, $P_{\text{água}}/P_{\text{total}}$, $P_{\text{CNA+água}}/P_{\text{total}}$

5.3.1 Relações $P_{\text{cítrico}}/P_{\text{total}}$, $P_{\text{água}}/P_{\text{total}}$, $P_{\text{CNA+água}}/P_{\text{total}}$ com os finos da rocha

Para as solubilidades determinadas $P_{\text{ácido cítrico}}$, $P_{\text{água}}$ e $P_{\text{CNA+água}}$ foram feitas para cada determinação a razão com o respectivo P_{total} de cada experimento são obtidos os valores apresentados na Tabela 25.

Tabela 25 -- Relações $P_{\text{ácido cítrico}}/P_{\text{total}}$, $P_{\text{água}}/P_{\text{total}}$, $P_{\text{CNA+água}}/P_{\text{total}}$ com os finos da rocha e as solubilidades expressas em $\%P_2O_5$.

Experimento	$P_{\text{cítrico}}$	$P_{\text{ácido cítrico}}/P_{\text{total}}$	$P_{\text{água}}$	$P_{\text{água}}/P_{\text{total}}$	P_{CNA}	$P_{\text{CNA}}/P_{\text{total}}$	P_{total}
1	2,87	30,5%	0,10	1,06%	1,11	11,8%	9,40
2	2,72	27,0%	0,01	0,10%	1,04	10,3%	10,07
3	2,97	28,6%	0,06	0,58%	0,84	8,1%	10,39
6	2,53	25,3%	0,10	1,00%	1,07	10,7%	10,01
7	3,02	30,9%	0,04	0,41%	1,25	12,8%	9,76
10	2,78	28,6%	0,07	0,72%	1,15	11,8%	9,73
13	3,65	37,6%	0,07	0,72%	1,04	10,7%	9,72
Média	2,93	29,79	0,06	0,66	1,07	10,89%	9,87

A análise da Tabela 25 mostra que a solubilidade média em água ($P_{\text{água}}$) é a mais baixa, seguida pela solubilidade em citrato neutro de amônio e água ($P_{\text{CNA+água}}$) e a solubilidade em ácido cítrico ($P_{\text{ácido cítrico}}$) respectivamente.

O $P_{\text{água}}$ é um indicador do fósforo disponível para a planta de imediato. O $P_{\text{CNA + água}}$ um indicador do fósforo disponível a médio e longo prazo. O $P_{\text{ácido cítrico}}$ um indicador agrônômico do fósforo pouco solúvel em água, capaz de se tornar disponível quando atacado por ácidos orgânicos, condição próxima da situação real do solo. Concluí-se que a maior quantidade de fósforo disponível nos compostos organofosfatados é o solúvel em $P_{\text{citríco}}$. Portanto, a maior quantidade de compostos organofosfatados gerados encontra-se na melhor condição para ser aplicado ao solo. Mostrando que o processo atende o objetivo proposto de gerar um adubo com uma distribuição de organofosfatados com diferentes solubilidades nos extratores (água, citrato de amônio mais água e solução de ácido cítrico 2%) sendo a solubilidade no extrator água a menor, o que desfavorece o arraste do fósforo do solo, quer seja por regas, ou por chuvas.

5.3.2 Relações $P_{\text{citríco}}/P_{\text{total}}$, $P_{\text{água}}/P_{\text{total}}$, $P_{\text{CNA+água}}/P_{\text{total}}$ com os grossos da rocha

Assim como com os finos da rocha, para as solubilidades determinadas com os grossos da rocha, $P_{\text{ácido cítrico}}$, $P_{\text{água}}$ e $P_{\text{CNA + água}}$, também foram feitas as razões com os respectivos P_{total} de cada determinação em cada experimento. Os valores estão apresentados na Tabela 26.

Tabela 26 - Relações $P_{\text{ácido cítrico}}/P_{\text{total}}$, $P_{\text{água}}/P_{\text{total}}$, $P_{\text{CNA+água}}/P_{\text{total}}$ com os grossos da rocha e as solubilidade expressas em $\%P_2O_5$.

Experimento	$P_{\text{cítrico}}$	$P_{\text{ácido cítrico}}/P_{\text{total}}$	$P_{\text{água}}$	$P_{\text{água}}/P_{\text{total}}$	P_{CNA}	$P_{\text{CNA}}/P_{\text{total}}$	P_{total}
1	3,42	25,39	0,19	1,41	1,30	9,65	13,47
2	2,44	19,65	0,08	0,64	1,24	9,98	12,42
3	3,14	22,90	0,05	0,36	1,03	7,51	13,71
4	2,35	18,55	0,07	0,55	0,99	7,81	12,67
5	2,32	18,49	0,09	0,72	1,23	9,80	12,55
6	2,44	19,55	0,05	0,40	1,27	10,18	12,48
7	2,25	17,94	0,05	0,40	1,01	8,05	12,54
8	2,93	21,50	0,05	0,37	0,97	7,12	13,63
9	3,02	24,65	0,06	0,49	1,12	9,14	12,25
10	3,70	30,18	0,10	0,82	1,25	10,20	12,26
11	2,85	20,17	0,06	0,42	1,12	7,93	14,13
Média	2,81	21,72	0,08	0,60	1,14	8,85	12,92

A análise da Tabela 26 mostra que as solubilidades médias dos grossos mantiveram a tendência de distribuição das solubilidades dos finos. Assim a solubilidade em água ($P_{\text{água}}$) é a mais baixa, seguida pela solubilidade em citrato neutro de amônio e água ($P_{\text{CNA+água}}$) e a solubilidade em ácido cítrico ($P_{\text{ácido cítrico}}$). Portanto, o processo continuou gerando, para as características analisadas, compostos organofosfatados equivalentes.

As médias das solubilidades dos finos estão muito próximas das médias das solubilidades dos grossos. O parâmetro analisado que apresentou aumento mais expressivo foi o teor de fósforo total, de 9,87% para 12,92%, o que representa para os grossos um aumento de aproximadamente 31% em relação aos finos. Isto vai ao encontro do esperado, uma vez que os finos eram “pobres” em fósforo.

5.4 RESULTADOS DE ANÁLISES QUÍMICAS REALIZADOS NA ROCHA FOSFÁTICA

As amostras de rocha fosfática formada pelos finos e grossos foram analisadas quimicamente, conforme descrito no item 4.2.4 Metodologia para Preparação dos Compostos e os resultados são apresentados na Tabela 27,

Tabela 28 e Tabela 29. Dos parâmetros analisados, destaca-se o teor de fósforo, expresso em P_2O_5 , nos finos de 22,35%, enquanto que o teor de grossos foi de 27,99%. Assim, o teor de fósforo nos grossos foi superior em relação aos finos em aproximadamente 25%. Contudo, quando são comparadas as médias das solubilidades para os mesmos extratores, este aumento no teor de fósforo dos grossos não correspondeu ao mesmo aumento. $P_{\text{ácido cítrico}}$: para os finos = 2,93%; para os grossos = 2,81%. $P_{\text{água}}$: para os finos = 0,06%; para os grossos = 0,08%. $P_{\text{CNA + água}}$: para os finos = 1,07%; para os grossos = 1,14%. Assim, os valores estão muito próximos, na mesma ordem de grandeza, conforme anteriormente destacado da necessidade de análise dos dados acoplados, sendo que as variações dos valores podem ser atribuídas à heterogeneidade do material.

Tabela 27 - Análise química em amostras de finos e grossos da rocha fosfática, realizadas por espectrometria de emissão atômica com fonte de plasma induzido com detector óptico (ICP-OES.)

Amostra de Rocha	FINOS		GROSSOS				
	N. Lab.	10-573	10/574	branco	Nist-694	Nist-694	GS-N
N. Campo	HGQ-1.2	HGQ-2.2		obtido	recom.	Reanalys.	certif.
% SiO_2	13,94	9,18	<0.02	12,26	11.2±0.4	65,31	65.80±0.19
% Al_2O_3	9,29	5,37	<0.01	1,99	1.8±0.1	14,81	14.67±0.09
% Fe_2O_3	16,90	10,94	<0.01	0,79	0.79±0.06	3,68	3.75±0.04
% MgO	0,22	0,16	<0.01	0,37	0.33±0.02	2,29	2.30±0.05
% CaO	27,02	36,50	<0.01	44,16	43.6±0.4	3,00	2.50±0.05
% Na_2O	0,13	0,20	<0.01	0,92	0.86±0.04	3,72	3.77±0.05
% K_2O	<0.03	<0.03	<0.03	0,34	0.51±0.02	4,63	4.63±0.06
% P_2O_5	22,35	27,99	<0.01	29,32	30.2±0.1	0,28	0.28±0.02
% MnO	0,533	0,393	<0.006	0,012	0.0116±0.0012	0,67	0.68±0.03
% TiO_2	0,810	0,470	<0.006	0,128	0.11*	0,057	0.056±0.004
% P.F.	3,80	5,56					

Tabela 28 – Análise química em amostras de finos e grossos da rocha fosfática, realizadas por FRX.

Amostra de Rocha	FINOS	GROSSOS
N. Lab.	10-573	10/574
N. Campo	HGQ-1.2	HGQ-2.2
Ba (ppm)	5877	3644
Ce (ppm)	2197	1860
Co (ppm)	46	<2
Cr (ppm)	<5	<5
Cu (ppm)	43	39
Ga (ppm)	7	7
La (ppm)	1690	1502
Nb (ppm)	14	6
Nd (ppm)	1513	1419
Ni (ppm)	48	40
Pb (ppm)	169	139
Rb (ppm)	8	4
Sc (ppm)	44	38
Sr (ppm)	8237	9355
Th (ppm)	61	75
U (ppm)		<3
V (ppm)	134	79
Y (ppm)	258	244
Zn (ppm)	204	143
Zr (ppm)	997	519
Cl (ppm)	151	199
F (ppm)	10532	12153
S (ppm)	<150	<150
Total (ppm)	32230	31465
Total (%)	98,22	99,91

Tabela 29 - Análise de carbono e hidrogênio em amostras de finos e grossos da rocha fosfática, realizadas através de Leco.

Amostra de Rocha	FINOS		GROSSOS				
	10/573	10/574a	10-574b	SCo-1	SCo-1	SDO-1	SDO-1
N. Lab.	10/573	10/574a	10-574b	SCo-1	SCo-1	SDO-1	SDO-1

N. Campo	HGQ-1.2	HGQ-2.2	HGQ-2.2	obtido	recom.	obtido	recom.
% C	0,049	0,046	0,043	0,92	0.81±0.12	9,45	9.95±0.44
% CO ₂	0,18	0,17	0,16	3,38	2.97±0.44	34,63	36.46±1.61
% H	0,616	0,397	0,400	0,55	0.65±0.12	1,42	1.34±0.06
% H ₂ O	5,50	3,55	3,57	4,93	5.81±1.07	12,69	11.97±0.57

OBS.:

- 1) SCo-1 e SDO-1 são sedimentos rico em matéria orgânica, materiais de referência da USGS (United States of Geological Survey).
- 2) Os sedimentos SCo-1 e SDO-1 foram analisados *in natura*.
- 3) Os fatores utilizados para transformar %C total em %CO₂ total e %H total em %H₂O total foram, respectivamente, 3,6641 e 8,9366.

5.5 RESULTADOS DE ANÁLISES QUÍMICAS REALIZADOS NA MATÉRIA ORGÂNICA

A seguir os resultados para o pH e os percentuais de carbono, hidrogênio e nitrogênio que foram determinados na matéria orgânica. Devido à matéria orgânica utilizada neste trabalho ser a mesma usada por Silverol (2010), no lodo denominado simples (LS) foram utilizados os dados apresentados em sua tese de doutoramento.

Tabela 30 – Análise química realizada na matéria orgânica.

pH	5,8
C (%)	27,86
H (%)	4,39
N (%)	2,30

Fonte: Silverol (2010).

5.6 ESTIMATIVA DA PERDA DE CARGA NO REATOR 3 (REATOR DE LEITO FIXO)

A perda de carga é um parâmetro de processo importante, pois direciona o escoamento de um fluido através de um leito. Assim, a estimativa da perda de carga no Reator 3, foi realizada para o escoamento dos produtos da Reação 8 e da Reação 9, através da placa porosa e através da mistura (rocha fosfática, matéria orgânica e umidade). Estas estimativas foram realizadas através da Equação 14, equação simplificada da equação de Ergun (equação de Blake-Konzeny) e apresentadas no item 3.3 perda de carga em leitos fixos. A Figura 12 apresenta um esquema simplificado do Reator 3.

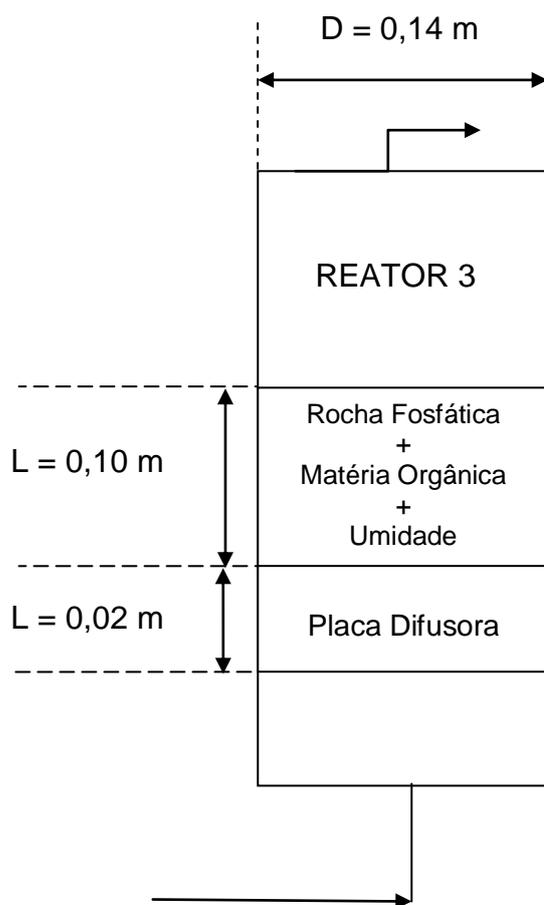


Figura 14 – Esquema simplificado do Reator 3.

Antes das estimativas das perdas de cargas foram feitos cálculos preliminares para o fluido (densidade, viscosidade do fluido, viscosidade absoluta, velocidade superficial média) que são apresentados a seguir.

5.6.1 Cálculos Para o Fluido

Os cálculos a seguir foram realizados sem a utilização do ar auxiliar. O ar auxiliar foi desconsiderado devido à análise estatística dos resultados de NO_x , apresentada no item 5.2.

A alimentação no Reator 1 ocorreu com as vazões volumétricas em média de 16,5 l/h para NH_3 e de 111,6 l/h para o ar, como mais de 87% desta vazão de alimentação é ar, como fluido, utilizou-se apenas o ar. A vazão mássica de entrada no Reator 1 foi igual a vazão de saída do Reator 2. A temperatura dos gases medida na saída do Reator 2 foi de 27°C em média, aproximadamente, à temperatura dos gases de alimentação no Reator 1, temperatura ambiente. Assim, admitiu-se como densidade dos gases a densidade do ar e o ar como gás ideal, $\rho_{\text{gases}} \cong \rho_{\text{ar}}$.

5.6.1.1 Densidade do Ar (ρ_{ar})

$$\rho_{\text{ar}} = \frac{p \cdot \text{PM}}{R \cdot T} = \frac{0,92105 \text{ (atm)} \cdot 28,84 \text{ g} \cdot (\text{Mol} \cdot \text{K})}{0,08206 \cdot (\text{L} \cdot \text{atm}) \cdot 300 \text{ (K)} \cdot (\text{mol})} = 1,07901 \text{ kg/m}^3$$

5.6.1.2 Viscosidade Absoluta (ou dinâmica) do ar (μ_{ar})

Em McCabe; Smith e Harriott (1985) têm-se para a temperatura média do ar de 27°C, $\mu_{\text{ar}} = 0,018 \text{ cP} = 1,8 \cdot 10^{-5} \text{ kg/m} \cdot \text{s}$ a pressão de 1 atm.

5.6.1.3 Velocidade Superficial Média (v_{ar})

$$v_{\text{ar}} = \frac{Q_{\text{ar}}}{A} = \frac{3,56 \cdot 10^{-5} \cdot (\text{m}^3/\text{s})}{0,01539 \cdot (\text{m})^2} = 2,31 \cdot 10^{-3} \text{ m/s}$$

Em que :

Vazão Volumétrica (Q_{gases})

$$Q_{ar} = \overline{Q_{ar}} + \overline{Q_{NH_3}} = 111,6 \text{ L/h} + 16,5 \text{ L/h} = 128,1 \text{ L/h} = 3,56 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3/\text{s}$$

Área Superficial (A)

$$A = \pi \cdot r^2 = \pi \cdot \frac{D^2}{4} = \pi \cdot \frac{0,14^2}{4} = 0,01539 \text{ m}^2$$

5.6.2 Perda de Carga Através da Placa Difusora

Para estimar a perda de carga através da placa difusora, cuja altura é de 0,02m foi necessário calcular previamente o tamanho médio de partículas da placa difusora e a porosidade das placas, que são apresentados a seguir.

5.6.2.1 Cálculo do Tamanho Médio de Partículas da Placa Difusora, $D_{p_{placa}}$

O tamanho médio de partículas, $D_{p_{placa}}$, é obtido através da grandeza $a_{v_{placa}}$, que relaciona a área total da superfície das partículas por volume de partículas (BIRD; STEWART; LIGHTFOOT 2002).

$$a_{v_{placa}} = \frac{s_p}{v_p} = \frac{\pi \cdot D_p^2}{\frac{1}{6} \cdot \pi D_p^3} = \frac{6}{D_{p_{placa}}}$$

Equação 61

Logo:

$$D_{p_{placa}} = \frac{6}{a_{v_{placa}}}$$

Equação 62

Aproximando as partículas da placa para Ottawa Sand (MCCABE; SMITH; HARRIOTT, 1985), $a_v = 0,95$. Resulta:

$$D_{p_{placa}} = \frac{6}{0,95} = 6,3158 \cdot 10^{-3} \text{ m}$$

5.6.2.2 Cálculo da Porosidade das Placas Difusoras (ε_{placa})

A porosidade, ε , fração de vazios (BIRD; STEWART; LIGHTFOOT 2002), para cada placa difusora, ε_{placa} , foi obtida através de uma média aritmética realizada entre a porosidade, calculada através da massa de cada placa, ε_m , e a porosidade determinada pelo volume de cada placa, ε_v .

$$\varepsilon = \frac{\varepsilon_m + \varepsilon_v}{2}$$

Em que:

$$\varepsilon_m = 1 - \left(\frac{m_{med}}{m_{teor}} \right)$$

$$\varepsilon_v = 1 - \left(\frac{V_{desloc}}{V_{calc}} \right)$$

A fração de vazios determinada pela massa, ε_m , para cada placa foi obtida da razão entre a massa determinada em uma balança, m_{med} , e a massa calculada, m_{teor} . O cálculo para de m_{teor} foi feito através da densidade, $\rho_{quartzo} = 2,5 \frac{g}{cm^3}$ (PERRY, 2008), para um volume calculado, V_{calc} . Sendo que o cálculo, V_{calc} , foi feito através da altura (L) e do diâmetro de cada placa ϕ , $V_{calc} = \frac{\pi \phi^2 L}{4}$.

A fração de vazios determinada pelo volume, ε_v , foi obtida através da razão entre o volume de água deslocado, V_{desloc} , quando cada placa seca foi mergulhada em um béquer graduado com água e o volume calculado, V_{calc} .

A seguir os resultados para a Placa A.

$$V_{calc A} = \frac{\pi \phi^2 L}{4} = \frac{\pi \cdot 13,5^2 \cdot 2,1}{4} = 293,43 \text{ m}^3$$

$$\varepsilon_{m_A} = 1 - \left(\frac{487,49}{748,26} \right) = 0,35$$

$$\varepsilon_{V_A} = 1 - \left(\frac{142}{293,43} \right) = 0,52$$

$$\varepsilon_A = \frac{\varepsilon_{m_A} + \varepsilon_{V_A}}{2} = \frac{0,32+0,52}{2} = 0,43$$

As porosidades para as placas B e C foram calculadas seguindo o descrito para a placa A. A Tabela 31 apresenta os valores obtidos.

Tabela 31 – Porosidade para as placas A, B e C.

	Placa A	Placa B	Placa C
Altura (cm) = L	2,1	2,1	2,1
\varnothing (cm)	13,5	13,3	13,6
m_{med} (g)	487,49	516,94	571,04
V_{desloc} (mL)	142	175	270
V_{calc} (cm ³)	293,43	286,61	305,06
m_{teor} (g)	748,26	730,86	777,91
ε_m	0,35	0,29	0,27
ε_v	0,52	0,39	0,11
ε_{placa}	0,43	0,34	0,19

5.6.2.3 Cálculo da Perda de Carga através da Placa Difusora ΔP_{placa}

Para a Placa A:

– Para: Número de Reynolds (Re) na Placa

$$D_p G_0 / \mu (1 - \varepsilon_{placa}) \text{ para } \varepsilon_{placa} = 0,43$$

$$D_p G_0 / \mu (1 - \varepsilon_{placa}) = \frac{D_{p_{placa}} \cdot \rho_{gases} \cdot v_{0_{gases}}}{\mu_{gases} (1 - \varepsilon_{placa})}$$

$$\frac{D_{p_{placa}} \cdot \rho_{gases} \cdot v_{o_{gases}}}{\mu_{gases} (1 - \varepsilon_{placa})} = \frac{6,318 \cdot 10^{-3}(m) \cdot 1,07901(Kg/m) \cdot 2,31 \cdot 10^{-3}(m/s)}{1,8 \cdot 10^{-5} \left(\frac{kg}{ms} \right) (1 - 0,43)} = 1,54$$

– Perda de Carga Através da Placa (ΔP_{placa})

Como $\varepsilon_{placa} = 0,43 < 0,5$ e $D_p G_0 / \mu (1 - \varepsilon_{placa}) = 1,54 < 10$, o Regime é Laminar

Da equação de Blake-Konzeny, Equação 14:

$$\frac{P_o - P_L}{L} = 150 \left(\frac{\mu v_0}{D_p^2} \right) \frac{(1 - \varepsilon)^2}{\varepsilon^3}$$

Logo:

$$\Delta P_{placa} = 150 \cdot L \cdot \left(\frac{\mu v_0}{D_p^2} \right) \cdot \frac{(1 - \varepsilon)^2}{\varepsilon^3}$$

Para $\varepsilon = 0,43$

$$\Delta P_{placa} = 150 \cdot 0,02(m) \cdot \left(\frac{1,8 \cdot 10^{-5} \left(\frac{Kg}{m \cdot s} \right) \cdot 2,31 \cdot 10^{-3}(m/s)}{(6,3158 \cdot 10^{-3})^2 (m)^2} \right) \cdot \frac{(1 - 0,43)^2}{0,43^3}$$

$$\Delta P_{placa} = 0,00128 \text{ Pa}$$

As perdas de carga para as placas B e C foram determinadas analogamente, resultando os valores apresentados a seguir.

Tabela 32 – Perda de Carga, ΔP_{placa} , através das placas A, B e C

Placas	A	B	C
Porosidade das Placas (ϵ_{placa})	0,43	0,34	0,19
Número de Reynolds	1,54	1,33	1,08
Regime	Laminar	Laminar	Laminar
ΔP_{placa} (Pa)	1,28E-02	3,47E-02	2,993E-01

5.6.3 Perda de Carga Através da Mistura

A fim de estimar a perda de carga através da mistura, que compõe um leito com altura de 0,10 m, inicialmente foi calculado o tamanho médio de partículas da mistura e a porosidade aparente da mistura, que são apresentados a seguir.

5.6.3.1 Cálculo do Tamanho Médio de Partículas da Mistura, $D_{p_{mistura}}$

Análogo ao cálculo para a placa, $D_{p_{mistura}}$ é obtido através da grandeza $a_{v_{mistura}}$ da mistura

$a_{v_{mistura}} = 0,65$ (considerando as partículas \cong Flit Sand) (MCCABE; SMITH; HARRIOTT, 1985).

Logo:

$$D_{p_{mistura}} = \frac{6}{a_{v_{mistura}}} = \frac{6}{0,65} = 9,2308 \text{ mm} = 9,2308 \cdot 10^{-3} \text{ m}$$

5.6.3.2 Cálculo da Porosidade Aparente da Mistura ($\epsilon_{mistura}$)

$$\epsilon_{mistura} = 1 - \frac{V_0}{V_T} = 1 - \frac{V_0 \cdot \rho_{T_{mistura}}}{m_{T_{mistura}}}$$

Em que

Volume da Mistura ($V_{0_{mistura}}$)

$$V_{0_{\text{mistura}}} = V_{0_{\text{rocha fosfática}}} + V_{0_{\text{lodo}}} + V_{0_{\text{água}}}$$

Através da massa e do volume conhecidos para a rocha fosfática e para o lodo foram determinadas as respectivas densidades, conforme Tabela 33.

Tabela 33- Densidades para os componentes da mistura, rocha fosfática e lodo.

	Rocha Fosfática	Lodo
Massa (g)	88,12	40,49
Volume (mL)	50	50,5
Densidade (kg/ m ³)	1762,4	801,8

Com as determinações anteriores foi possível calcular os volumes $V_{0_{\text{rocha fosfática}}}$, $V_{0_{\text{lodo}}}$, correspondentes a 300 g de lodo e 200 g de rocha fosfática..

$$V_{0_{\text{rocha fosfática}}} = \frac{0,2 \text{ Kg}}{1762,4 \left(\frac{\text{Kg}}{\text{m}^3} \right)} = 1,1348 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3$$

$$V_{0_{\text{lodo}}} = \frac{0,3 \text{ Kg}}{801,8 \left(\frac{\text{Kg}}{\text{m}^3} \right)} = 3,7416 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3$$

Para misturas com 30% de umidade em relação à massa seca, tem-se $m_{0_{\text{água}}} = 150 \text{ g}$.

$$\text{Logo: } V_{0_{\text{água}}} = 1,5 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3$$

Assim é possível determinar o volume de toda a mistura (V_0)

$$V_{0_{\text{mistura}}} = 1,1348 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3 + 3,7416 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3 + 1,5 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3$$

$$V_{0_{\text{mistura}}} = 6,3764 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3$$

Para o Volume Total Aparente $V_T = V_{0_{\text{mistura}}} + \text{Volume de Vazios}$

$$\text{Mas: } V_T = \frac{m_{T_{\text{mistura}}}}{\rho_{T_{\text{mistura}}}}$$

Em que:

Massa da Mistura = $m_{T_{mistura}} = 300 \text{ g de lodo} + 200 \text{ g de rocha fosfática} + 150 \text{ g de água (30\% de umidade)}$.

Logo:

$$m_{T_{mistura}} = 6,5 \cdot 10^{-1} \text{ kg}$$

Densidade Aparente da Mistura, $\rho_{T_{mistura}}$, foi determinada através da média aritmética da densidade da mistura preparada em condições de ser utilizada no Reator 3 e em quatro amostras de retenção dos compostos produzidos no Reator 3. Resultando em $\rho_{t_{mistura}} = 7,8 \cdot 10^2 \text{ Kg/m}^3$ para mistura com 30% de umidade, conforme Tabela 35. A Tabela 34 apresenta a densidade aparente para misturas com 20%, 30% e 40% de umidade, antes de entrarem no Reator 3 e para as amostras de retenção, H22, H21, H211 e H10, após saírem do Reator 3.

Tabela 34 – Densidade Aparente para mistura com 20%, 30% e 40% de umidade, antes de entrarem no Reator 3 e para as amostras de retenção, H22, H21, H211 e H10, após saírem do Reator .

Mistura	Umidade (%)	Massa de Amostra (kg)	Volume (m ³)	Densidade Aparente (kg/m ³)
Antes de Entrar no Reator 3	20% de umidade	0,03247	$5.0 \cdot 10^{-5}$	6,49E+02
	30% de umidade	0,04038	$5.0 \cdot 10^{-5}$	8,08E+02
	40% de umidade	0,04984	$5.0 \cdot 10^{-5}$	9,97E+02
Após Sair do Reator	Mistura Final 1 (H22)	0,03786	$5.0 \cdot 10^{-5}$	7,57E+02
	Mistura Final 2 (H21)	0,03712	$5.0 \cdot 10^{-5}$	7,42E+02
	Mistura Final 3 (H211)	0,03666	$5.0 \cdot 10^{-5}$	7,33E+02
	Mistura Final 4 (H10)	0,03832	$5.0 \cdot 10^{-5}$	7,66E+02
Densidade Média (Mistura Final 1,2,3 e 4)				7,50E+02

Tabela 35 – Densidade Aparente de Misturas com 20%, 30% e 40% de Umidade.

Teor de Umidade da Mistura (%)	Antes de Alimentar o Reator	Após Sair do Reator	$\rho_{T_{mistura}}$ (kg/m ³)
20% de umidade	6,49E+02	7,50E+02	7,00E+02
30% de umidade	8,08E+02	7,50E+02	7,79E+02
40% de umidade	9,97E+02	7,50E+02	8,73E+02

Assim a porosidade aparente da mistura ($\epsilon_{mistura}$):

$$\epsilon_{\text{mistura}} = 1 - \frac{V_0 \cdot \rho_{\text{t}_{\text{mistura}}}}{m_{\text{T}_{\text{mistura}}}} = 1 - \frac{6,3764 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3 \cdot 7,8 \cdot 10^2 \text{ Kg/m}^3}{6,5 \cdot 10^{-1} \text{ kg}}$$

$$\epsilon_{\text{mistura}} = 0,2361$$

5.6.3.3 Cálculo da Perda de Carga através da Mistura $\Delta P_{\text{mistura}}$

- Determinação do Número de Reynolds (Re) na Mistura

$$D_p G_0 / \mu (1 - \epsilon_{\text{mistura}}) \text{ para } \epsilon_{\text{mistura}} = 0,24$$

$$D_p G_0 / \mu (1 - \epsilon) = \frac{D_{p_{\text{mistura}}} \cdot \rho_{\text{gases}} \cdot v_{0_{\text{gases}}}}{\mu_{\text{gases}} (1 - \epsilon_{\text{mistura}})}$$

$$\frac{D_{p_{\text{mistura}}} \cdot \rho_{\text{gases}} \cdot v_{0_{\text{gases}}}}{\mu_{\text{gases}} (1 - \epsilon_{\text{mistura}})} = \frac{9,2308 \cdot 10^{-3} (\text{m}) \cdot 1,07901 (\text{Kg/m}) \cdot 2,31 \cdot 10^{-3} (\text{m/s})}{1,8 \cdot 10^{-5} (\text{kg/ms}) (1 - 0,24)}$$

$$= 1,68$$

- Perda de Carga Através da Mistura ($\Delta P_{\text{mistura}}$)

Como $\epsilon_{\text{mistura}} = 0,24 < 0,5$ e $D_p G_0 / \mu (1 - \epsilon_{\text{mistura}}) = 1,68 < 10$, o Regime é

Laminar

Da equação de Blake-Konzeny, Equação 14:

$$\frac{P_o - P_L}{L} = 150 \left(\frac{\mu v_0}{D_p^2} \right) \frac{(1 - \epsilon)^2}{\epsilon^3}$$

Logo:

$$\Delta P_{\text{mistura}} = 150 \cdot L \cdot \left(\frac{\mu v_0}{D_{p_{\text{mistura}}}^2} \right) \cdot \frac{(1 - \epsilon)^2}{\epsilon^3}$$

Para $\epsilon = 0,43$

$$\Delta P_{\text{mistura}} = 150 \cdot 0,10(\text{m}) \cdot \left(\frac{1,8 \cdot 10^{-5} \left(\frac{\text{Kg}}{\text{m} \cdot \text{s}} \right) \cdot 2,31 \cdot 10^{-3} (\text{m/s})}{(9,2308 \cdot 10^{-3})^2 (\text{m})^2} \right) \cdot \frac{(1 - 0,24)^2}{0,24^3}$$

$$\Delta P_{\text{mistura}} = 0,3060 \text{ Pa}$$

As perdas de cargas para as misturas com 20% e 40% de umidade foram determinadas da mesma maneira, resultando os valores apresentados a seguir:

Tabela 36 – Perda de Carga para Misturas com 20%, 30% e 40% de umidade.

% Umidade	20	30	40
Volume de Água (m ³) $V_{0 \text{ água}}$	1,0000E-04	1,5000E-04	2,0000E-04
Volume de Toda a Mistura $V_{0 \text{ mistura}}$	5,8764E-04	6,3764E-04	6,8764E-04
Massa da Mistura (Kg) $m_{T \text{ mistura}}$	6,0E-01	6,5E-01	7,0E-01
Porosidade da Mistura $\epsilon_{\text{mistura}} =$	0,31	0,24	0,14
Número de Reynolds	1,85	1,68	1,49
Regime	Laminar	Laminar	Laminar
$\Delta P_{\text{mistura}}$ (Pa)	0,1171	0,3060	1,9742

Como esperado, todas as perda de carga na mistura foram superiores as perdas de cargas da placa e o regime de escoamento laminar em todos os casos. Um aumento na altura do leito da mistura, na diminuição do tamanho das partículas da mistura, ou um aumento na velocidade dos gases poderão ser alternativos para aumentar a perda de carga e o regime de escoamento dos gases por proporcionando maior contato entre os gases e a mistura do Reator 3. Estes parâmetros contribuirão para definir novos modelos para o Reator 3 e possibilitarão novos estudos da influência destas variações nas solubilidades de fósforo.

6 CONCLUSÕES

6.1 CONCLUSÕES

Os resultados obtidos neste trabalho permitiram concluir que:

1 – O estudo dos efeitos das variáveis de processo (agitação da mistura de rocha fosfática, matéria orgânica e umidade, A codificada; temperatura de oxidação da amônia, B codificada; umidade da mistura, C codificada; porosidade da placa difusora, D codificada; vazão do ar auxiliar, E codificada), para a produção de compostos organofosfatados possibilitou estabelecer modelos para a solubilidade do fósforo nos extratores ácido cítrico, solução 2% ($P_{\text{ácido cítrico}}$), água ($P_{\text{água}}$), citrato neutro de amônio mais água ($P_{\text{CNA + água}}$). Estes modelos a depender da finalidade, permitem manipular as variáveis estudadas para se obter a distribuição de organofosfatos desejada. Em outras palavras, o fósforo disponível para a planta de imediato ($P_{\text{água}}$), o fósforo disponível a médio e longo prazo ($P_{\text{CNA + água}}$), o fósforo pouco solúvel em água, capaz de se tornar disponível quando atacado por ácidos orgânicos, condição próxima da situação real do solo ($P_{\text{ácido cítrico}}$).

$$P_{\text{ácido cítrico}} = 2,8208 + 0,2912 \cdot B - 0,0619 \cdot C - 0,0835 \cdot D$$

$$P_{\text{H}_2\text{O}} = 0,0633 - 0,0283 \cdot A - 0,0162 \cdot B + 0,0150 \cdot C - 0,0087 \cdot A \cdot B + 0,0246 \cdot A \cdot D - 0,0050 \cdot C \cdot D$$

$$P_{\text{CNA + H}_2\text{O}} = 1,13 - 0,14 \cdot B - 0,10 \cdot C \cdot D$$

2 - Os resultados de solubilidade mostraram que tanto para finos, quanto para grossos da rocha fosfática o processo Humifert produziu compostos organofosfatados equivalentes.

3 – O trabalho permitiu também concluir que a maior quantidade de fósforo disponível nos compostos organofosfatados foi o solúvel em P_{ácido cítrico}, portanto, a maior quantidade de compostos gerados encontra-se na melhor condição para ser aplicado ao solo.

6.2 SUGESTÕES

Ficam como sugestões para trabalhos futuros

1 - Instalar de dispositivos capazes de controlar a vazão inicial de hidrogênio e a razão entre as correntes de ar e hidrogênio sem grandes oscilações durante a reação de hidrogênio e o oxigênio do ar;

2 - Melhorar a haste do reator onde fica a mistura de rocha fosfática, matéria orgânica e umidade, a fim de proporcionar uma mistura mais eficiente;

3 – Empregar as sugestões apresentadas no final do item 5.6 Estimativa da Perda de Carga No Reator 3 (Reator de Leito Fixo) para definir novos modelos para o reator onde se encontra a mistura (rocha fosfática, matéria orgânica e umidade) e possibilitar novos estudos da influência destas variações nas solubilidades de fósforo;

4 – Adicionalmente, sugere-se a instalação de reciclo dos gases que saem do reator onde se encontra a mistura de rocha fosfática, matéria orgânica e umidade, a fim de evitar problemas ambientais.

7 REFERÊNCIAS

ANDRADE, S.; ULBRICH, H. H.; JANASI, V. A.; NAVARRO, M. S. **The Determination of Total Hydrogen, Carbon, Nitrogen and Sulfur in Silicates, Silicate Rocks, Soils and Sediments.** *Geostandards and Geoanalytical Research*, v.33, n.3, p. 337-345, 2009.

BAUR E.; PETHICK F. K. Process gas filtration in nitric acid production. **Nitrogen**, London, n. 192, p. 19-22, July – August, 1991

BELTRAN, M. H. R. Algumas considerações sobre as origens da preparação de ácido nítrico. **Química Nova**, São Paulo, v.21, n. 4, 1998.

BIRD, R. B.; STEWART, W. E.; LIGHTFOOT, E. N. **Fenômenos de Transporte.** 2nd ed. LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora S.A. 2004.

BONDESTAIN, M. Die geschwindigkeit der reaktion zwischen stickoxyd und sauerstoff. **Zeitschrift fur Elektrochemie**, Weinheim, Verlag Chemie, v. 24, n.13/14, p. 183-201.Juli, 1918.

BONDESTAIN, M. Formation and decomposition of nitrous oxides of high volume. **Zeitschrift fur Physikalische Chemie**, Alemanha, v. 100, p. 68-123, 1922

BORN, H.; KAHN H.; Caracterização Geológica e Mineralógica Voltada ao Aproveitamento de Jazimentos Fosfáticos. In: **V ENCONTRO NACIONAL DE ROCHA FOSFÁTICA.** IBRAFÓS, 1990, São Paulo. p. 213-233.

BOX, G.E.P; HUNTER, J.S.; HUNTER, W.G. **Statistics for Experimenters** Design, Innovation, and Discovery. 2nd ed. Hoboken. Wiley-Interscience. 2005.

CHAVES, A.P.; OBA C. A. I. Coletânea fertilizantes - VI. **Crítica ao modelo brasileiro de fertilizantes fosfatados de alta solubilidade**, Série estudos e documentos, n.63, Rio de Janeiro, CETEM/MCT, 2004. Disponível em: < http://www.cetem.gov.br/publicacao/CETEM_SED_63.pdf>. Acesso em: 20.05.2010

CLARKE, S. I; MAZZAFRO,W. J. **Nitric acid.** In.: KIRK-OTHMER encyclopedia of chemical technology. 4 ed. New York: Wiley.Interscience, 1996, v.17, p.80-107.

GREEN, D. W.; PERRY, R. H. **Perry's Chemical Engineers' Handbook** .8th Ed. McGraw-Hill, 2008. 2851.

JANASI, V. A.; ANDRADE, S.; ULBRICH, H. H. G. J. **A correção do drift instrumental em ICP-AES com espectrômetro sequencial e a análise de elementos maiores, menores e traços em rochas**. Boletim IG-USP: Série Científica, v. 26, p. 45-58, 1995.

KRASE, H. J. Oxidation of ammonia. In.: CURTIS, H. A. **Fixed nitrogen**, New York: The Chemical Catalog Company, 1932, chapter, 14, p. 366-408.

McCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOTT, P. **Unit Operations of Chemical Engineering**. IV Series. Singapore. McGraw-Hill International Book. 1985. 960 p.

MONTGOMERY D.C. **Design and Analysis of Experiments**. Hoboken. John, Wiley & Sons. 2005.

MORI, P. E.; REEVES S.; CORREIA, C. T.; HAUKKA, M. **Development of a fused glass disc XRF facility and comparison with the pressed powder pellet technique at Instituto de Geociências, São Paulo University**. Revista Brasileira de Geociências, v. 29, n.3: p. 441-446, 1999.

OBA, C. A. I. Coletânea fertilizantes – VII. **Fabricação de um fertilizante organo-fosfatado**, Série estudos e documentos, n.62, Rio de Janeiro, CETEM/MCT, 2004. Disponível em: < http://www.cetem.gov.br/publicacao/CETEM_SED_62.pdf>. Acesso em: 20.05.2010

OBA, C. A. I. **Aproveitamento de materiais fosfáticos marginais para produção de fertilizantes organo-fosfatados**. 2000. 1v. Tese (Doutorado) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2000.

PASSOS, C. M. **Caracterização Mineralógica, Micromorfológica e Geoquímica da Fase Fosfática de Compostos Organo-Fosfatados Obtidos pelo Processo Humifert**. 2005. 1v. Dissertação (Mestrado). Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2005

PAIVA, J. L. **Contribuição ao estudo da absorção de óxidos de nitrogênio (nox) em solução aquosa de peróxido de nitrogênio**. 1993. 1v. Dissertação (Mestrado) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1993.

RAY, M. S; JOHNSTON, D. W. **Chemical engineering design project :a case study approach.** New York: Gordon and Breach Science, 1989, v. 6, p. 357.

SILVEROL, A. C. **Processo Humifert para fertilizantes alternativos organo-fosfatados: obtenção a partir do minério de Angico dos Dias, caracterização dos compostos e avaliação da eficiência agrônômica.** 2006. 1v. Dissertação (Mestrado) Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.

SILVEROL, A. C. **Fertilizantes organo-fosfatados produzidos pelo processo Humifert: estudos das transformações e caracterização dos produtos.** 2010. 1v. Tese de Doutorado Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010.

SATTERFIELD, C. N. **Heterogeneous catalysis in industrial practice.** 2^a ed. New York: McGraw-Hill, 1991, p. 554.

SHREVE, R. N.; BRINK JR. J. A. **Indústria de processos químicos.** 4 ed. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1980, p.717.

SORGENTI, H. A.; SACHSEL, G. F. Nitric acid manufacture: theory and practice. **Industrial and engineering chemistry**, Easton, v.52, n. 2, p.101-104, Feb., 1960.

SPERNER, F.; HOHMANN, W. Rhodium-platinum gauzes for ammonia oxidation: a study by scanning electron microscopy. **Platinum metals review**, London, Johnson Matthey, v. 20, n. 1, p. 12-20, Jan., 1976.

STRELZOFF, S. Today's commercial HNO₃ processes: a critical comparison. **Chemical engineering**, New York, McGraw Hill, v. 63, n. 5, p. 170-174, May., 1956.

TOLEDO, M. C. M.; PASSOS, C. M.; FERRARI, V. C. **Caracterização mineralógica, micromorfologia e geoquímica da fase fosfática de compostos organo-fosfatados obtidos pelo processo Humifert.** Revista do Instituto Geológico, São Paulo, v. 26 (1/2), p. 31-44, 2005.

8 APÊNDICE

Tabela 37 - Resultados da porcentagem de NO_x expresso como teor de NO₂ obtida por análise (titulação); solubilidades de P ácido cítrico, de P água, de P CNA+água e de P_{total} expressos em %P₂O₅ em ensaios planejados com os finos da rocha fosfática.

Condições do Ensaio:	ENSAIOS PLANEJADOS												
	10			13			6			2			
	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3	Amostra Adicional	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3
Temperatura do Reator 1 (°C):	640 - 603	636 - 601	637 - 598	640 - 626	635 - 609	645 - 620	614 - 593	598 - 578	605 - 588	610 - 587	607 - 585	602 - 577	596 - 565
Vazão de Amônia (l/h)	16	14	16	16	16	16	14	14	14	14	18	18	16
Vazão de Ar (l/h)	90	80	90	95	100	95	90	80	80	75	90	135	120
Vazão de Ar Auxiliar (l/h)	80	80	80	80	80	80	0	0	0	0	160	160	160
Temperatura dos gases na saída do Recipiente Oxidante (°C):	29,9	28,9	29,1	28,7	29,1	29,1	25,2	25,6	25,3	25,6	30	31,5	32,2
Temperatura Interna do Recipiente Oxidante (°C)	32,6	31,2	31,6	31,3	32,1	32,0	26,3	26,9	26,5	27	32,1	33,2	34,2
Agitação	Pulsante			Pulsante			Contínua			Contínua			
Umidade do Composto(%)	30			30			40			20			
Placa difusora	Média (B)			Média (B)			Alta (A)			Baixa ©			
% NO ₂ (TITULAÇÃO)	9,37	7,89	10,36	9,77	8,93	8,86	11,15	10,93	9,77	11,87	7,55	7,83	7,38
MÉDIA %NO ₂ (TITULAÇÃO)	9,21			9,19			10,93			7,59			
Solubilidade de P cítrico (%P ₂ O ₅)	2,78			3,65			2,53			2,72			
Solubilidade de P água (%P ₂ O ₅)	0,07			0,07			0,10			0,01			
Solubilidade de P CNA + água (%P ₂ O ₅)	1,15			1,04			1,07			1,04			
Solubilidade de P total (%P ₂ O ₅)	9,73			9,72			10,01			10,07			

Continua

Continuação

Condições do Ensaio:	ENSAIOS PLANEJADOS								
	3			7			1		
	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3
Temperatura do Reator (°C):	677 - 647	678 - 645	680 - 651	680 - 649	681 - 643	676 - 651	614 - 589	601 - 572	600 - 575
Vazão de Amônia (nl/h):	18	20	16	16	16	20	16	14	16
Vazão de Ar (nl/h):	115	135	130	80	90	140	135	70	140
Vazão de Ar Auxiliar (nl/h):	0	0	0	160	160	160	160	160	160
Temperatura dos gases na saída do Recipiente Oxidante (°C):	31,7	32,7	33,6	26	26,7	27,4	28,9	28,9	30,7
Temperatura da Água (°C)	33,2	36,1	36,9	27,9	29,2	29,8	31,1	30	32,2
Agitação	Sem			Sem			Sem		
Umidade do Composto(%)	20			40			20		
Placa difusora	Alta (A)			Baixa ©			Alta (A)		
% NO ₂ (TITULAÇÃO):	11,89	13,73	14,58	3,04	4,68	8,27	8,48	2,54	6,15
MÉDIA %NO ₂ (TITULAÇÃO)	13,40			5,33			5,72		
Solubilidade de P ácido cítrico (%P ₂ O ₅)	2,97			3,02			2,87		
Solubilidade de P água (%P ₂ O ₅)	0,06			0,04			0,10		
Solubilidade de P CNA + água (%P ₂ O ₅)	0,84			1,25			1,11		
Solubilidade de P total (%P ₂ O ₅)	10,39			9,76			9,40		

Tabela 38 - Resultados da porcentagem de NO_x expresso como teor de NO₂ obtida por análise (titulação); solubilidades de P_{ácido cítrico}, de P_{água}, de P_{CNA+água} e de P_{total} expressos em %P₂O₅ em ensaios planejados os grossos da rocha fosfática.

Condições do Ensaio:	ENSAIOS PLANEJADOS												
	6				10			9			3		
	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3	Amostra 4	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3
Temperatura do Reator 1 (°C):	601 - 587	603 - 590	601 - 589	602 - 587	637 - 617	643 - 616	647 - 687	628 - 613	640 - 627	635 - 613	677 - 659	667 - 657	681 - 679
Vazão de Amônia (l/h)	14	14	14	14	16	18	18	16	16	16	18	18	20
Vazão de Ar (l/h)	95	100	100	100	125	150	120	125	110	140	125	115	125
Vazão de Ar Auxiliar (l/h)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Temperatura dos gases na saída do Recipiente Oxidante (°C):	26,1	26,4	26,6	26,8	23,8	22,0	22,3	25,1	25,3	25,8	22,9	23,1	23,1
Temperatura Interna do Recipiente Oxidante (°C)	27,8	27,6	27,9	28,2	21,4	25,4	25,3	27,7	28,4	29,0	25,6	26,3	26,2
Agitação	Contínua				Pulsante			Pulsante			Sem		
Umidade do Composto(%)	40				30			30			20		
Placa difusora	Baixa (C)				Média (B)			Média (B)			Alta (A)		
% NO ₂ (TITULAÇÃO)	5,87	12,05	13,18	13,22	13,28	12,52	9,67	12,50	14,35	12,68	15,36	15,01	15,51
MÉDIA %NO ₂ (TITULAÇÃO)	11,08				11,82			13,18			15,29		
Solubilidade de P ácido cítrico (%P ₂ O ₅)	2,44				3,70			3,02			3,14		
Solubilidade de P água (%P ₂ O ₅)	0,05				0,10			0,06			0,05		
Solubilidade de P CNA + água (%P ₂ O ₅)	1,27				1,25			1,12			1,03		
Solubilidade de P total (%P ₂ O ₅)	12,48				12,26			12,25			13,71		

Continua

Continuação

ENSAIOS PLANEJADOS												
Condições do Ensaio	8			1			2			5		
	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3
Temperatura do Reator 1 (°C):	678 - 665	680 - 655	676 - 657	595 - 577	600 - 582	593 - 565	598 - 583	599 - 586	597 - 580	602 - 588	593 - 578	600 - 586
Vazão de Amônia (l/h)	20	18	20	16	16	14	16	16	14	16	16	16
Vazão de Ar (l/h)	110	105	115	135	140	125	125	135	125	110	135	115
Vazão de Ar Auxiliar (l/h)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Temperatura dos gases na saída do Recipiente Oxidante (°C):	25,3	26,4	27,1	21,9	23,0	23,0	19,5	20,6	21,0	26,3	27,6	27,3
Temperatura Interna do Recipiente Oxidante (°C)	28,2	29,9	30,7	24,7	26,5	26,4	21,9	23,5	23,9	28,0	30,9	30,8
Agitação	Contínua			Sem			Contínua			Sem		
Umidade do Composto(%)	40			20			20			40		
Placa difusora	Alta (A)			Baixa (C)			Alta (A)			Alta (A)		
% NO ₂ (TITULAÇÃO)	12,66	13,37	14,14	10,21	10,96	10,60	10,65	10,96	11,17	11,50	10,31	11,85
MÉDIA %NO ₂ (TITULAÇÃO)	13,39			10,59			10,93			11,22		
Solubilidade de P ácido cítrico (%P ₂ O ₅)	2,93			3,42			2,44			2,32		
Solubilidade de P água (%P ₂ O ₅)	0,05			0,19			0,08			0,09		
Solubilidade de P CNA + água (%P ₂ O ₅)	0,97			1,30			1,24			1,23		
Solubilidade de P total (%P ₂ O ₅)	13,63			13,47			12,42			12,55		

Continua

Continuação

Condições do Ensaio	ENSAIOS PLANEJADOS								
	7			4			11		
	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3
Temperatura do Reator 1 (°C):	675 - 658	676 - 657	680 - 661	678 - 666	665 - 661	680 - 670	639 - 625	630 - 615	627 - 620
Vazão de Amônia (l/h)	18	18	18	18	18	18	18	18	18
Vazão de Ar (l/h)	125	105	110	125	130	125	125	125	130
Vazão de Ar Auxiliar (l/h)	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Temperatura dos gases na saída do Recipiente Oxidante (°C):	28,0	27,3	26,2	22,5	23,2	22,9	23,2	23,5	23,7
Temperatura Interna do Recipiente Oxidante (°C)	32,1	31,7	30,5	24,0	26,2	26,1	26,2	25,3	26,2
Agitação	Sem			Contínua			Pulsante		
Umidade do Composto(%)	40			20			30		
Placa difusora	Baixa (C)			Baixa (C)			Média (B)		
% NO2 (TITULAÇÃO)	14,09	13,78	14,13	13,58	14,26	14,29	13,70	12,95	13,97
MÉDIA %NO2 (TITULAÇÃO)	14,00			14,04			13,54		
Solubilidade de P ácido cítrico (%P2O5)	2,25			2,35			2,85		
Solubilidade de P água (%P2O5)	0,05			0,07			0,06		
Solubilidade de P CNA + água (%P2O5)	1,01			0,09			1,12		
Solubilidade de P total (%P2O5)	12,54			12,67			14,13		