

DOMINGAS  
CACULO MIGUEL

# RECICLAGEM DAS PURGAS AMONIACAIS DAS FÁBRICAS DE ÁCIDO NÍTRICO NA PRODUÇÃO DE AMÓNIA



Relatório de Estágio do Mestrado em Engenharia  
Biológica e Química

## **ORIENTADORA**

Professora Doutora Raquel Duarte

## **SUPERVISOR**

Engenheiro Hugo Carapinha

Setembro 2020

DOMINGAS  
CACULO MIGUEL

**RECICLAGEM DAS PURGAS  
AMONIACAIS DAS FÁBRICAS DE  
ÁCIDO NÍTRICO NA PRODUÇÃO DE  
AMÓNIA**

**JÚRI**

*Presidente:* Professora Doutora Maria de Lurdes de Figueiredo Gameiro, ESTBarreiro/IPS

*Supervisor:* Engenheiro Hugo Alexandre Quadrado Carapinha, ADP Fertilizantes, S.A.

*Vogal:* Professor Doutor Moisés Luzia Gonçalves Pinto, Instituto Superior Técnico, Universidade de Lisboa

Setembro de 2020

Dedico a Deus por me ter dado a oportunidade de ter vivenciado tudo que está a ser relatado e à minha família pelo apoio absoluto.

*Não existe vento favorável para quem não sabe onde deseja ir.*

*Pensador*



## Agradecimentos

Primeiramente agradeço a Deus (Jeová), por me ter dado os pais maravilhosos Ramos Miguel e Teresa Caculo, por toda a minha família em especial as minhas queridas irmãs Nemia, Ritinha e Landinha e todas as pessoas que Deus permitiu que entrassem na minha vida, algumas delas me inspiraram, me ajudaram e me encorajaram neste percurso importante, em especialmente Maria Alice, Wilianova, Maura Rodrina, Miguel Kiabala, Cení dos Santo, Tieta, Suria Ribeiro, e aos meus colegas em especial, Dário Rosa, Mauro, Osvaldo, André, Patrícia Ferreira, e Timóteo.

Agradeço, a todos os professores, desde os mais antigos aos mais recentes, por me terem passado os seus conhecimentos e experiências, por me terem acompanhado neste percurso e por me apoiarem.

Agradeço ao Professor Paulo Correia pela indicação do tema de projeto, com o qual lucidou-me a definir o local para a realização do trabalho pratico a qui relatado.

Agradeço Professora Doutora Raquel Duarte, por todo apoio, partilha de conhecimento como professora e orientadora, sem o qual não seria possível a realização deste trabalho.

Agradeço a ADP Fertilizantes em especial ao Engenheiro Hugo Carapinha, Engenheiro João Ferreira, pela confiança que depositaram em mim, por orientar-me e pala oportunidade de realizar este trabalho.

Ao Analista José Marques e ao Analista João Abrantes, pela disponibilidade continua em ajudar-me, pela força, pela confiança e pelo carinho de sempre.



## RESUMO

O presente trabalho surgiu da necessidade ambiental de tratar o efluente amoniacal produzido pelas fábricas de ácido nítrico por meio da purga dos evaporadores e reaproveitá-lo para uma futura produção de solução amoniacal pura. Deste modo, para evitar o tratamento deste efluente, foi construída uma instalação de filtração para reaproveitar a solução amoniacal de modo a poder incorporada na produção de amónia (solução amoniacal a 24,5%).

Assim, a realização deste trabalho visa a otimizar e propor melhorias para a instalação de filtração, tendo em vista um tratamento mais eficiente do efluente. Este trabalho foi realizado em duas fases, sendo a fase 1, a fase de análise do comportamento da solução amoniacal impura após a filtração tendo-se variado o caudal, a concentração e o resíduo seco. Nesta fase, o resíduo seco foi determinado pelo método de evaporação. Na fase 2, realizou-se mais de uma mais de uma passagem das soluções amoniacais e foram realizadas análises à concentração da solução foi utilizado o método de evaporação e extração com solvente tetracloretileno para a determinação do teor óleo e resíduo seco.

Inicialmente, foram realizados estudos à concentração da solução amoniacal impura, através do método de titulação com ácido sulfúrico 0,9975M. Como a especificação da solução amoniacal é 24,5% de amoníaco, à concentração da solução a filtrar vai ser colocada dentro da especificação depois de filtrada e posteriormente incorporada na produção da solução amoniacal pura, não sendo de especial relevo a concentração inicial. Seguidamente, foram realizados ensaios de filtração com apenas uma passagem e caracterizados por gravimetria através da evaporação da solução amoniacal impura para determinar a concentração de resíduo seco. Nestes ensaios verificou-se que à medida que o caudal aumentava, aumentava a quantidade de resíduo da amostra filtrada, ou seja, maior resíduo seco na amostra final. Para valores 8,5 dm<sup>3</sup>/min os teores de resíduo seco foram relativamente baixos, para valores superiores 10,5 dm<sup>3</sup>/min a concentração de resíduo seco aumentava exponencialmente. Definiu-se assim que os valores de caudal para os estudos posteriores fossem sempre iguais ou inferiores a 8,5 dm<sup>3</sup>/min.

Seguidamente, foram realizados ensaios com mais de que uma passagem através da instalação de filtração. Nestes ensaios observaram-se uma redução da concentração de óleo até 0 mg/kg. No entanto, essa redução não foi suficiente para atingir os valores pretendidos no que se refere ao resíduo seco. O resíduo seco total continuou a ser superior a 10 mg/kg amónia, valor da especificação. Contudo verificou-se que mais duas passagens seriam suficientes para atingir valor adequado para ser integrado na produção da solução amoniacal pura.

**Palavra-chave:** Solução amoniacal, reaproveitamento, filtração, óleo, resíduos.



## ABSTRACT

The present work arose from the environmental need to treat the ammoniacal effluent produced by the nitric acid plants due to the evaporators purges in order to reuse them for a future production of pure ammoniacal solution. To avoid the treatment of this effluent, a filtration facility was built to reuse the ammoniacal solution in order to be incorporated in the production of ammonia (24.5 wt. % ammoniacal solution).

Thus, this work aims to optimize and propose improvements for the filtration plant, leading to a more efficient treatment of the effluent. The work was carried out in two phases. In phase 1 the analysis of the behavior of the impure ammoniacal solution after filtration, varying the flow rate, the concentration and the dry residue was undergone. In this phase, the dry residue was determined by the evaporation method. In phase 2, more than one pass of the ammonia solutions was carried out, and analysis to the solution concentration were carried out. The evaporation and extraction methods with tetrachlorethylene solvent were used to determine the oil and dry residue content.

Initially, studies on the concentration of the impure ammoniacal solution through titration with 0.9975M sulfuric acid were carried out. It should be noted that the concentration of the solution to be filtered will be placed within the specification after it is filtered and later incorporated into the production of the pure ammoniacal solution, not being an issue of special importance. One-pass filtration tests were performed and characterized by gravimetry through the evaporation of the impure ammoniacal solution to determine the dry residue concentration. In these tests it was found that as the flow increases, the amount of residue in the filtered sample increases, that is, higher dry residue in the final sample. For flow rates up to 8.5 dm<sup>3</sup>/min, it was found that the dry residue levels were relatively low. For values above 10.5 dm<sup>3</sup>/min, the dry residue concentration increased exponentially. Thus, for phase 2 studies, 8.5 dm<sup>3</sup>/min or lower flow rates were used.

Tests were then carried out with more than one pass through the filtration installation. In these tests, improvements were observed with the reduction of the oil concentration to 0 mg/kg. However, this reduction was not enough to achieve the desired dry residue values. The total dry residue remained greater than 10 mg/kg ammonia, in a value of the specification. However, it was found that two passes would be enough to reach a suitable value to be integrated in the production of the pure ammoniacal solution.

**Keyword:** Ammonia solution, reuse, filtration, oil, waste.



## ÍNDICE GERAL

<b>AGRADECIMENTOS</b> .....	i
<b>RESUMO</b> .....	iii
<b>ABSTRACT</b> .....	v
<b>ÍNDICE DE FIGURAS</b> .....	x
<b>ÍNDICE DE TABELAS</b> .....	xii
<b>SIGLAS E ABREVIATURAS</b> .....	xv
<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	1
1.1. Contextualização do tema .....	1
1.2. Caracterização do problema .....	2
1.3. Apresentação da empresa (adp-fertilizante) .....	2
1.3.1 História .....	2
1.3.2 Produtos .....	4
1.3.3 Descrição das Unidades Fabril do Lavradio (UFAL) .....	5
1.3.4 Descrição do processo de produção de ácido nítrico – Unidade 5800 .....	5
<b>2. ENQUADRAMENTO DO AMONÍACO</b> .....	9
2.1. Características do amoníaco .....	9
2.2. Impurezas da amoniacais .....	10
2.3. Aplicações do amoníaco .....	12
2.4. Descrição do processo de produção de solução amoniacal .....	13
2.4.1. Processo de recuperação da solução amoniacal impura por filtração .....	13
2.4.2. Processo de produção da solução amoniacal pura .....	15

3. PARTE EXPERIMENTAL .....	17
3.1 Plano de trabalho .....	17
3.1.1 Plano de trabalho das atividades a realizar na fábrica e no laboratório .....	17
3.2. Equipamentos e Materiais e reagente .....	17
3.2.1 Equipamentos .....	17
3.2.2 Materiais .....	20
3.2.3 Reagentes e Amostras .....	21
3.3. Descrição dos métodos e procedimento experimental .....	22
3.3.1 Recolha da amostra de amónia impura .....	22
3.3.2 Determinação da concentração método titrimétrico .....	23
3.3.3 Determinação do resíduo seco usando cápsulas de platina .....	25
3.3.4 Determinação do resíduo seco usando ampolas de decantação .....	26
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	30
4.1. Recolha de dados – Primeira fase .....	30
4.2. Recolha de dados – segunda fase .....	33
<b>5. CONCLUSÕES e PERSPETIVAS FUTURAS .....</b>	<b>37</b>
5.1. Conclusões .....	37
5.2. Perspetivas futuras .....	38
<b>6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>40</b>
<b>7. ANEXOS .....</b>	<b>44</b>
7.1. Especificação da Amónia .....	44
7.2. Registo das condições iniciais aplicado ao processo de filtração da solução amoniacal .....	45
7.3. Dados obtidos de massa e volumes da solução amoniacal .....	47
7.4. Registo de concentração e densidades aplicado as amostras solução amoniacal ..	50

7.5. Densidade da amónia função da Temperatura e Concentração.....	53
7.6. Registo das massas do IBC, antes do filtro cartucho 801G e depôs filtro coalescedor 803G.....	55
7.7. Resultado da concentração de resíduo aplicado ao IBC, filtro cartucho 801G e filtro coalescedor 803G em função do caudal.....	57
7.8 Registo do teor óleo e resíduo das amostras da amónia com uma única passagem .....	59
7.9. Registo do teor óleo e resíduo retirado diretamente do tanque 5164-F.....	60

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Total de vendas por região, em 2016 (Adaptação [7]).....	4
Figura 2 - Principais aplicações do ácido nítrico.....	6
Figura 3 - Diagrama de bloco de processo de produção de ácido nítrico .....	8
Figura 4 - Tecnologia PALL de filtração e coalescência (Adaptação [17]).....	11
Figura 5 - Teoria da filtração (Adaptação [18]). .....	11
Figura 6 - Representação das várias aplicações de amoníaco (adaptação [12]).....	12
Figura 7 - Esquema do processo de produção da solução amoniacal impura da unidade fabril do lavradio (adaptação [3]).....	13
Figura 8 - Esquema simplificado da filtração da amostra impura do cartucho 801-G .....	13
Figura 9 - Esquema simplificado da filtração da amostra impura do cartucho 801-G, 802-G 803-G.....	14
Figura 10 - Elementos filtrantes no interior do filtro: antes e depois de utilizar .....	14
Figura 11 - Esquema do processo de produção de solução amoniacal pura da unidade fabril do lavradio .....	15
Figura 12 - Instalação de Filtração e Recuperação de Solução amoniacal impura .....	17
Figura 13 - Filtro cartucho (802-G) e filtro coalescedor (803-G) .....	18
Figura 14 - Manómetros instalados na fábrica da amónia.....	19
Figura 15 - a) balança analítica com quarto casas decimais b) balança analítica com três casas decimais .....	20
Figura 16 - Esquema sequencial das atividades a realizar neste trabalho experimental .....	22
Figura 17 - Recolha da solução amoniacal depois de filtrada .....	23
Figura 18 - Esquema da titulação da solução amoniacal com ácido sulfúrico .....	24
Figura 19 - Amostra da solução de ácido bórico e vermelho de metilo com solução de amónia impura depois e antes da titulação .....	25
Figura 20 - Manta de aquecimento com placas de platina .....	25

Figura 21 - Placa de platina com resíduo seco da solução amoniacal impura antes (1) e depois do coalescedor(2).....	26
Figura 22 - Ampola de decantação com a solução amoniacal depois de evaporada .....	27
Figura 23 - Processo de evaporação na placa de aquecimento .....	28
Figura 24 - Extrapolação de tendência para valores inferior a 20%p/p NH <sub>3</sub> em função da densidade .....	31
Figura 25 - Estudo da influência de valores da concentração de amónia inferior a 20 %(p/p) em função da densidade .....	32
Figura 26 - Estudo da influência de valores da concentração de amónia superior a 20 %(p/p) em função da densidade .....	32
Figura 27 - Comportamento do caudal de amónia em função do resíduo, recolha antes do filtro 802-G .....	33
Figura 28 - Comportamento do caudal de amónia em função do resíduo, recolha antes do filtro 803-G .....	33

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 - Evolução histórica de ADP Fertilizantes (adaptação [6])..	3
Tabela 2 - Reações do processo de produção de ácido nítrico (adaptação [6]).	7
Tabela 3 - Vantagens e desvantagens da produção da solução amoniaca	15
Tabela 4 - Característica dos filtros utilizados	18
Tabela 5 - Característica das bombas.	18
Tabela 6 - Característica do caudalímetro.	19
Tabela 7 - Característica dos elementos filtrantes.	20
Tabela 8 - Característica dos reagentes	21
Tabela 9 - Registo de parâmetros para a determinação de concentração	30
Tabela 10 - Registo do teor óleo e resíduo das amostras da solução amoniaca com uma única passagem.	35
Tabela 11 - Registo da diferença percentual de óleo e resíduo das amostras da solução amoniaca	36
Tabela 12 - Registo do teor óleo e resíduo retirado diretamente do tanque 5164-F	37

## **SÍMBOLOS E ABREVIATURAS**

CUF Companhia União Fabril

A<sub>1</sub> amostra recolhida antes 801-G

A<sub>2</sub> amostra retirada depois 803-G

EB Ensaio em branco

f fator de correção

FI Indicador de caudal

g grama

IBC Intermediate Bulk Container

L litro

m massa erlenmeyer com amostra da amónia e ácido bórico

m<sub>1</sub> massa da cápsula de platina

m<sub>2</sub> massa da cápsula de platina e do resíduo

min minutos

NH<sub>3</sub> Amoníaco

PDI diferencial de pressão

P Peso

PI indicador de pressão

ppm partes por milhão

UFAL Unidade Fabril de Adubos de Lavradio



# 1. INTRODUÇÃO

## 1.1 Contextualização do tema

Há muitos anos atrás o Homem fertilizava o solo com excrementos e organismos em decomposição, que devolviam ao solo o nitrogénio retirado. O rápido crescimento da população mundial exigiu um grande aumento na procura de produtos agrícolas, de modo a assegurar a sua alimentação. Como consequência do crescimento da população, o homem viu-se obrigado a maximizar a produção agrícola através de novas vias de introdução de amoníaco no solo na forma de fertilizantes à base de nitrogénio. <sup>[1]</sup>

O amoníaco ( $\text{NH}_3$ ), conhecido pelo odor característico e irritante, é um gás incolor resultante reação química entre o nitrogénio e o hidrogénio sob temperatura elevada. É comercializado normalmente como solução aquosa designada por amónia ou o hidróxido de amónio ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ). Normalmente, a amónia, é um hidrato do amoníaco e existe na forma cristalina. É encontrada na natureza em solução aquosa conhecida como aqua amónia, amónia líquida, solução amoniacal, etc. O grau de concentração da amónia contém entre 28 a 30% de  $\text{NH}_3$  a 15,6 °C. <sup>[2]</sup>

Industrialmente, a sua concentração não pode ultrapassar 25% (m/m ou v/v) de  $\text{NH}_3$ , pois é o máximo de concentração para se transportado pela rodovia e ferrovia. A fábrica da ADP fertilizantes produz amónia com uma concentração de 24,5% e utiliza, como matéria-prima, amoníaco com qualidade inferior a 99,5% e água desmineralizada produzida na unidade fabril com condutividade inferior a 1,5  $\mu\text{s}/\text{cm}$  permitindo produzir amónia pura, compreendida entre 24,1% a 24,9% (expressa em  $\text{NH}_3$ ). <sup>[3]</sup>

Com este trabalho pretende-se descrever detalhadamente os métodos de análise para determinação da concentração e resíduo das purgas amoniacais, apresentar um processo relativamente simples e eficaz de reaproveitamento e filtração das purgas amoniacais, otimizar os parâmetros do processo de filtração, nomeadamente o caudal, de modo a determinar as melhores condições processuais para o fabrico de soluções amoniacais a ser utilizadas na fábrica como matéria prima para a preparação de um produto de solução amoniacal puro. Serão também descritos detalhadamente os métodos de análise a utilizar para a caracterização das amostras recolhidas nos estudos.

Neste processo serão reaproveitadas as purgas amoniacais provenientes da fábrica de ácido nítrico, através de várias passagens de filtração e recuperação. O ácido nítrico concentrado é um ácido corrosivo incolor em sua forma pura e amarelo pálido devido à decomposição de óxidos, de massa específica de 1400 kg / m<sup>3</sup> a 40 °C e que se decompõe a altas temperaturas em água ( $\text{H}_2\text{O}$ ), dióxido de nitrogénio ( $\text{NO}_2$ ) e oxigénio ( $\text{O}_2$ ).<sup>[4]</sup>

Comercialmente, o ácido nítrico é fabricado através do processo de Ostwald, no qual ocorre oxidação catalítica, de amoníaco com ar, para obter monóxido de nitrogénio e dióxido

de nitrogénio. Estes óxidos de nitrogénio são subseqüentemente absorvidos em água e depois reoxidado para produzir ácido nítrico entre 50% e 68% de concentração. Uma concentração inferior a 95% é alcançada através de desidratação com ácido sulfúrico a 98%. [5]

## 1.2 Caracterização do problema

A necessidade ambiental de tratamento do efluente amoniacal produzido pelas fábricas de ácido nítrico, através da purga dos evaporadores, deixa resíduos que é necessário purgar (purificar) e tratar. Nesta sequência, surgindo a necessidade de desenvolvimento de um processo industrial sustentável, para reaproveitamento das purgas amoniacais provenientes da fábrica de ácido nítrico do Lavradio e de Alverca para a produção de solução amoniacal pura.

Assim, o presente trabalho, consiste na realização de estudos do processo de reaproveitamento dessas purgas, com o objetivo de implementar melhorias no processo fabril.

Este trabalho tem como objetivos específicos:

- Otimização do caudal do processo de filtração das purgas amoniacais.
- Análise quantitativa da concentração e o teor de óleos e resíduo seco nas purgas a reaproveitar.

## 1.3 Apresentação da Empresa (ADP-Fertilizante)

### 1.3.1 História

A ADP-Fertilizantes, S. A. é uma empresa de capital privado que teve origem no século XIX com a criação da Companhia União Fabril (CUF) através de Alfredo da Silva, com o objetivo de desenvolver a produção de adubos e produtos químicos para a agricultura (ADP Fertilizantes, 2015). A CUF atingiu o seu auge de produção no início dos anos 80, com a integração de duas grandes empresas adubeiras em Portugal, pertencentes aos grupos Quimigal e Sapec. Ocupava uma posição de destaque na produção e comercialização de fertilizantes na Europa, especialmente na Península Ibérica. [6]

Em 2009, o grupo José de Mello efetuou um acordo com o grupo espanhol Fertibéria, para adquirir a Nova AP, empresa de fabrico de produtos químicos industriais, utilizados na produção de fertilizantes. Na sequência desta aquisição, a empresa alterou a sua denominação social para ADP-Fertilizantes, S.A. [6]

De um modo geral, os desenvolvimentos da ADP Fertilizantes podem ser organizados em 5 etapas:

Tabela 1 - Evolução histórica de ADP Fertilizantes (adaptação [6]).

ANO	EVENTOS
1898 –1926	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Criação da campanha União Fabril com o início da produção de adubos e produtos químicos para agricultura.</li> <li>• Exploração das minas de pirite e produção de fertilizantes a partir do ácido sulfúrico.</li> </ul>
1941 –1957	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Criação da Amoníaco Português “amoníaco sintético, ácido sulfúrico, sulfato de amónia e fertilizantes compostos”.</li> <li>• Criação de Nitratos de Portugal fundamentalmente adubos azotados e nitratos de cálcio.</li> </ul>
1977 – 1989	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Nacionalização da CUF, Amoníaco Português e Nitratos de Portugal e criação do Grupo Quimigal.</li> <li>• Criação da SAPEC AGRO, SA, englobando todas as atividades ligadas à agricultura do grupo SAPEC.</li> </ul>
1991 –1997	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Constituição da Quimigal Adubos a partir da divisão de Adubos do grupo Quimigal.</li> <li>• Criação da ADP- Adubos Portugal, SA resultante da privatização da Quimigal Adubos com a integração das atividades de Adubos sementes da SAPEC AGRO.</li> </ul>
1999 – 2009	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Parceria 50/50 entre o Grupo José de Mello e o Grupo Sapec.</li> <li>• Aquisição da CUF-Adubos Portugal S.A, pelo grupo Fertibéria alterando a sua denominação social para ADP Fertilizante S.A.</li> </ul>

Atualmente, a ADP Fertilizantes é responsável por três Unidades Fabris, a Unidade Fabril de Adubos de Alverca (UFAA), onde se encontra a sede, a Unidade fabril de Setúbal (SOPAC) e a Unidade Fabril de Adubos do Lavradio (UFAL), na qual se encontra a fábrica de amónia onde foi desenvolvido este trabalho.

As atividades principais da ADP Fertilizantes são a produção e comercialização de fertilizantes para a agricultura. Em Portugal e Espanha é líder neste mercado, com um volume total de vendas na ordem de 92% (ver figura 1), comercializando uma gama completa de fertilizantes sólidos, líquidos e foliares. Contudo, é através da exportação para

diversos países da Europa, África, Ásia e Oceânia que a ADP Fertilizantes se assume como uma empresa inovadora e competitiva. [7]

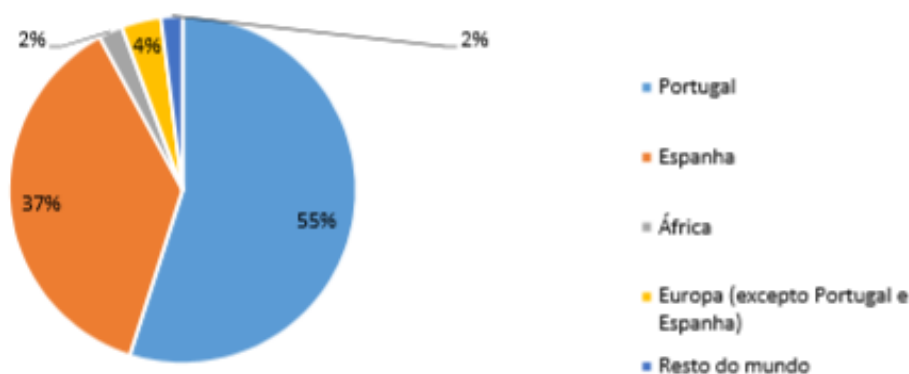


Figura 1 - Total de vendas por região, em 2016 (Adaptação [7]).

### 1.3.2 Produtos

Conforma afirmado anteriormente, a ADP Fertilizantes produz e comercializa produtos para a agricultura e produtos para a indústria química. Nos produtos produzidos pela ADP Fertilizantes destacam-se os utilizados para a agricultura como: adubos clássicos e adubos específicos. Estes podem ser adubos sólidos, líquidos claros, líquidos foliares ou bioestimulantes. Os adubos clássicos são produtos que apresentam elevados teores de elementos nutritivos, sobretudo macronutrientes principais, como nitrogénio, fósforo e potássio, podendo ser elementares ou compostos. Atuam sobre as culturas de forma essencialmente direta, permitindo uma maior absorção dos nutrientes. [7]

Os Adubos Específicos são produtos adaptados de adubos clássicos que permitem ao agricultor melhores resultados. Estes adubos têm na sua composição, além dos macronutrientes primários (nitrogénio, fósforo e potássio), macronutrientes secundários, como cálcio, magnésio e enxofre, e ainda micronutrientes, como ferro, manganês, zinco, cobre, boro, molibdénio, cloro ou mesmo matéria orgânica.

Além da produção e comercialização de produtos para a agricultura, a ADP Fertilizantes também produz e comercializa produtos para a indústria química como: ácido nítrico, solução amoniacal, soluções de nitrato de amónio, ureia *spray*, ureia técnica e outros produtos. Estes produtos têm uma diversa aplicabilidade na indústria, e por isso devem possuir elevada pureza e qualidade. [7]

### 1.3.3 Descrição das Unidades Fabril do Lavradio (UFAL)

A Unidade Fabril de Adubos do Lavradio (UFAL) situa-se dentro do parque industrial da Baía do Tejo, S.A., no Lavradio. Caracteriza-se por estar situada junto ao rio Tejo, o que permite funcionar como entreposto de amoníaco ( $\text{NH}_3$ ), onde recebe amoníaco por navio e expede por transporte rodoviário e/ou ferroviário. A capacidade de armazenamento disponível para amoníaco é superior a 33000  $\text{m}^3$ , dividida entre vários tanques. A maior parte da armazenagem encontra-se num tanque de cerca 30000  $\text{m}^3$  operado pela Alkion Terminal Lisbon, multinacional operadora de portos, e parceira da ADP Fertilizantes na movimentação de amoníaco. <sup>[7]</sup>

Esta capacidade de armazenamento permite à UFAL receber navios de grandes capacidades, vindos das empresas produtoras de amoníaco pertencentes ao Grupo Fertibéria, situadas em Espanha e Argélia. Também pode ter uma capacidade movimentação ferroviária e rodoviária de cerca 4000  $\text{m}^3$  de amoníaco por semana para abastecer, não só as fábricas da UFAA, em Alverca, e da SOPAC – Sociedade Produtora de Adubos Compostos, em Setúbal, empresas do Grupo Fertibéria em Portugal, como a também fornecer a Bondalti, S.A., em Estarreja. <sup>[7]</sup>

Conforme mencionado anteriormente sobre os principais produtos da ADP Fertilizantes, estes são produzidos através das fábricas da UFAL. As fábricas para produção de ácido nítrico e solução de nitrato de amónio a 90% funcionam em laboração contínua, enquanto que as restantes funcionam em regime descontínuo nomeadamente produção de solução amoniacal e soluções azotadas. <sup>[7]</sup>

As principais áreas fabris da ADP fertilizantes são:

- Fábrica de ácido nítrico,
- Fábrica de solução amoniacal,
- Fábrica de soluções de nitrato de amónio
- Fábrica de soluções azotadas.

Neste trabalho serão detalhadas a fábrica de ácido nítrico e a fábrica da solução amoniacal.

### 1.3.4 Descrição do processo de produção de ácido nítrico

A fábrica de ácido nítrico é a mais complexa da UFAL, sendo responsável pelo produto principal ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ), com uma concentração de 60%, produzindo 600 ton/dia, em processo contínuo, em regime de 24 horas, implementados pela UHDE, em 1981. <sup>[7]</sup>

O ácido nítrico tem inúmeras aplicações, mas a principal é ainda na produção de fertilizantes, onde é utilizado cerca de 80% da cota de mercado de ácido nítrico. [8]

Contudo a sua utilização na produção de outro tipo de produtos permite que ácido nítrico continue a ter um papel importante na indústria química (ver figura 2).

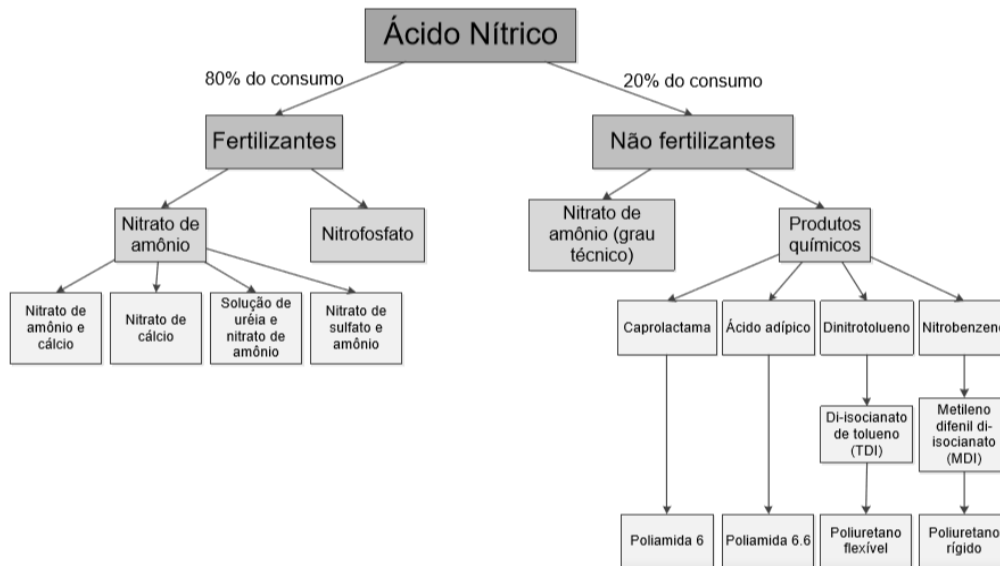


Figura 2 - Principais aplicações do ácido nítrico [8]

#### 1.3.4.1 Descrição do processo de ácido nítrico

O processo instalado na UFAL baseia-se num processo de oxidação parcial, no qual o amoníaco líquido é evaporado e misturado com ar atmosférico filtrado e comprimido. Esta mistura é convertida em óxido nítrico na presença de um catalisador de platina (90%) e ródio (10%) a uma temperatura de 890°C e uma pressão de 5,9 bar, dando origem não só às reações primárias como a reações secundárias que levam a redução do rendimento da reação. [3] [9]

O óxido nítrico (NO) e o dióxido de nitrogénio (NO<sub>2</sub>) são formados nas reações de combustão, absorvidos em água, através de um sistema de absorção constituído por duas colunas de absorção, que permite obter um processo com rendimento de 99,5%. Os gases, ao atravessarem as colunas, em contracorrente com água desmineralizada permitem obter um processo com rendimento de 99,5%. Para que este processo seja tão eficiente necessita de haver um arrefecimento com água de refrigeração. Este processo tem de ser cuidadosamente executado para que o ácido nítrico obtido tenha a concentração de 60%. [10]

Os gases nitrosos que não são absorvidos no sistema de absorção são reduzidos por um processo de redução catalítica. O processo mistura os gases nitrosos residuais com amoníaco gasoso, e na presença de um catalisador de Pentóxido-Vanádio, estes gases são

reduzidos em nitrogénio e água. Este processo permite reduzir as emissões de gases nitrosos de 500 ppm para 200 ppm, salvaguardando o meio ambiente e as pessoas, porque os gases nitrosos são muito prejudiciais para o meio ambiente. [7]

Atualmente, todos os processos de produção de ácido nítrico são baseados na oxidação de amoníaco, para a qual é demonstrado com a seguinte reação global:



Muitas reações estão envolvidas na oxidação (ver Tabela 1.2), A oxidação de óxido nítrico (NO) em dióxido nitrogénio (NO<sub>2</sub>) não é uma reação catalisada, termodinamicamente a conversão de óxido nítrico é favorecida por baixa temperatura e alta pressão. [11]

Tabela 2 - Reações do processo de produção de ácido nítrico (Adaptação [11]).

<b>Etapas do Processo</b>	<b>Reações Químicas</b>	<b><math>\Delta_r H_{(298)}</math> KJ/mol</b>
Oxidação do amoníaco	$4 \text{NH}_3 + 5\text{O}_2 \rightarrow 4\text{NO} + 6\text{H}_2\text{O}$ (reação 2)	- 907
Reação secundária da Oxidação do amoníaco	$4 \text{NH}_3 + 3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ (reação 3)	- 1261
Oxidação de óxido nítrico em dióxido nitrogénio	$2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2$ (reação 4)	- 113,8
Absorção dos gases nitrosos em água	$3\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{HNO}_3 + \text{NO}$ (reação 4)	- 37

A oxidação do amoníaco (reação 2.0) é altamente exotérmica e muito rápida formando nitrogénio. Na reação 3.0 dá-se a conversão de amoníaco em dióxido de nitrogénio (reação secundária). Esta reação secundária pode interferir no rendimento da reação, pelo que é obrigatório a supressão desta, mediante a condições ótimas de temperatura de 890 °C. [10]

Na figura 3 está representado o diagrama simplificado da produção de ácido nítrico. O ácido nítrico é produzido com uma concentração 60%, sendo maioritariamente utilizado na produção de fertilizantes.

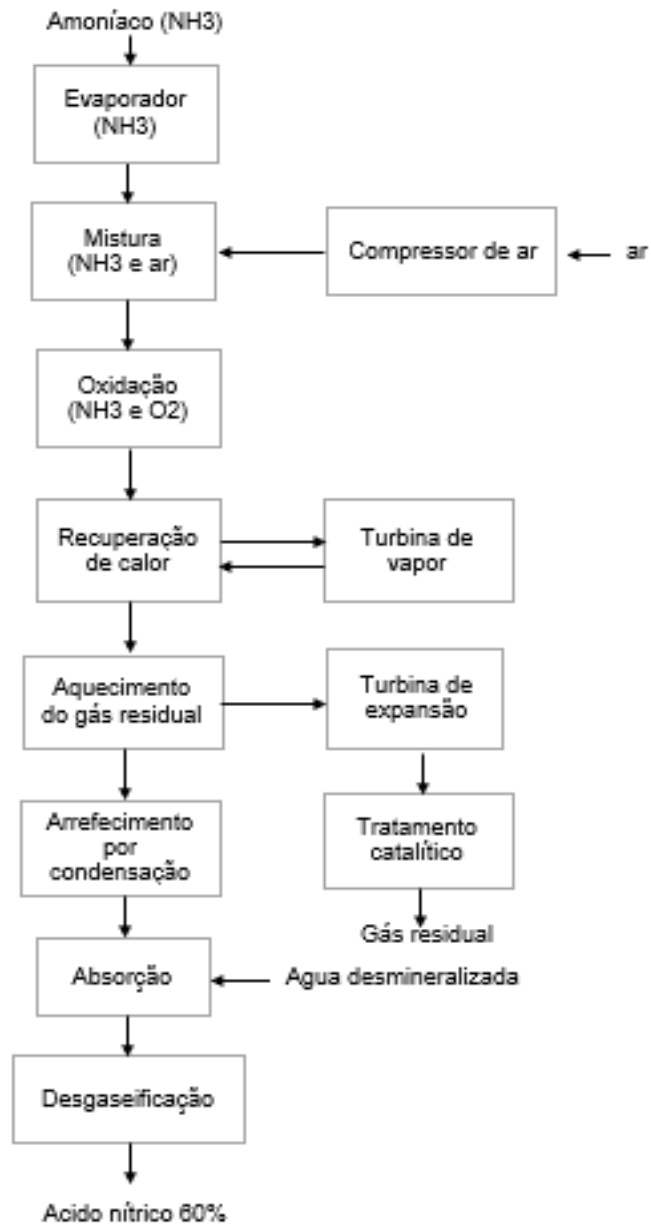


Figura 3 - Diagrama de bloco de processo de produção de ácido nítrico

## 2. ENQUADRAMENTO DO AMONÍACO

O amoníaco é um produto importante da indústria química e do apoio à vida humana. No início do século XIX, a sua síntese foi objeto de muitas pesquisas e o crescimento relacionado com a população geraram uma grande procura por fertilizantes nitrogenados.

No início do século XX, o amoníaco era produzido como subproduto em fornos de coque e central a gás. Nessas indústrias, o amoníaco era formado durante a destilação de carvão para a produção de gás urbano “syngas ou gás de síntese com alto teor de metano e nitrogénio”. Atualmente, essa fonte de amoníaco já não é muito utilizada. Foi reconhecido, no início de século XX, que a adição de fertilizantes não era suficiente para as necessidades agrícolas. Adicionalmente a indústria de explosivos apresentava uma grande expansão devido ao início da Primeira Guerra Mundial.<sup>[12]</sup>

### 2.1 Características do amoníaco

O amoníaco também conhecido como amónia anidra (NH<sub>3</sub>), é um composto alcalino gasoso incolor com um ponto de fusão de -77,7 °C e um ponto de ebulição de -33,35 °C. É muito solúvel em água, possui um odor altamente característico, é mais leve que o ar e é formado como resultado da decomposição da maioria dos materiais orgânicos nitrogenados. O amoníaco é também, um importante produto químico comercial, e normalmente é usado na fabricação de fertilizantes, HNO<sub>3</sub>, acrilonitrilo e outros produtos, e como solvente eletrolítico.<sup>[2]</sup>

Industrialmente, o amoníaco é produzido, pelo processo Haber-Bosch, criado por Fritz Haber em 1905 e desenvolvido para a indústria por Carl Bosch em 1910. Este foi o primeiro processo prático para sintetizar amónia anidra de hidrogénio e nitrogénio atmosférico. Este processo provou ser suficiente para atender a procura de mercado e, a abundância de ambos os reagentes sugere que o processo de Haber pode manter-se como a opção mais sustentável, embora o aumento da procura deste produto e a escassez de recursos podem encorajar o desenvolvimento de métodos alternativos.<sup>[13]</sup>

O amoníaco pode ser produzido pela reação de gases de hidrogénio e nitrogénio em ambientes de alta temperatura e alta pressão na presença de catalisadores de ferro. Fritz Haber e Carl Bosch fizeram a primeira síntese comercial de alta pressão do amoníaco.<sup>[14]</sup>



A fonte de nitrogénio é o ar, mas o hidrogénio pode ser produzido a partir de uma variedade de combustíveis fósseis e biomassa.<sup>[12]</sup>

## 2.2 Impurezas amoniacais

Em 1892 H. von Strombeck, realizou vários estudos onde foi possível determinar as principais impurezas presente no amoníaco liquefeito, como água, álcoois metílico, etílico e isopropílico, acetona e dióxido de carbono presente como carbonato de amónio. Além disso, foram encontrados óleo mineral, areia, óxido de ferro e sulfureto de ferro, que podem ser consideradas impurezas acidentais introduzidas durante a liquefação ou a partir dos recipientes de ferro. <sup>[15]</sup>

Embora várias impurezas tenham sido relatadas no amoníaco e um trabalho considerável tenha sido realizado sobre os métodos da análise, poucos exames exaustivos foram feitos, especialmente sobre a pureza comparativa de diferentes amostras. <sup>[15]</sup>

As unidades para as medições dos ensaios para a determinação do amoníaco são apresentadas em percentagem, enquanto que as unidades para as medições da humidade e o teor de óleo são geralmente apresentadas em partes por milhão “1ppm que corresponde a 0,0001%”. Contudo, pode-se dizer que os padrões de qualidade do amoníaco diferem dependendo do fabricante. No entanto podem ser feitos alguns testes de controlo de qualidade usando um método de evaporação conforme prescrito na Especificação Federal O-A 445B. <sup>[16]</sup>

Para este trabalho foram consideradas essencialmente as contaminações por resíduos e por óleo. A contaminação por óleo ocorre nas operações de transferência, onde o óleo lubrificante dos compressores e bombas é misturado com amoníaco. O óleo assenta no fundo do recipiente e, se o amoníaco estiver sendo usada na forma de vapor, muito pouco será transferido para o processo. <sup>[16]</sup>

Como se pode verificar na figura 4, a remoção ou diminuição dos contaminantes encontrados na solução amoniacal, pode ser feita através de dois processos: processo de filtração e coalescência.

A filtração promove a remoção dos contaminantes sólidos. Já na coalescência, as gotículas separadas do fluido são capturadas por meio de coalescência de elevada eficiência, através do movimento em meio coalescente (com poros progressivamente maiores) que promove para formar gotículas maiores, que no final são libertadas. A remoção de sólidos preconditionará o fluido para um ótimo desempenho do coalescedor, os sólidos podem aumentar a estabilidade de uma emulsão e podem obstruir o coalescedor, reduzindo assim sua eficiência. <sup>[17]</sup>

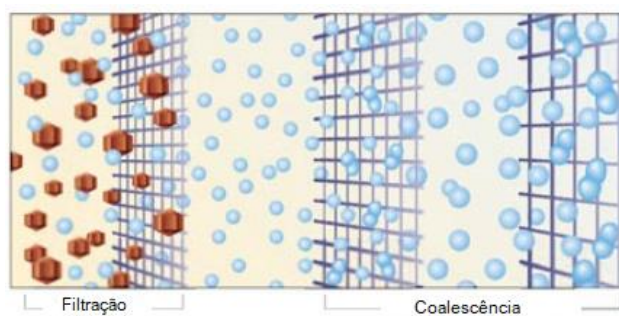


Figura 4 - Tecnologia PALL de filtração e coalescência (Adaptação <sup>[17]</sup>)

Um filtro de coalescência pode remover contaminantes líquidos por três métodos (ver Figura 5).

- Difusão - tipicamente partículas de 0,1  $\mu\text{m}$  e tamanho inferior
- Intercetação - tipicamente entre 0,1 e 0,6  $\mu\text{m}$
- Impacto direto - tipicamente partículas de 1  $\mu\text{m}$  e de tamanho maior

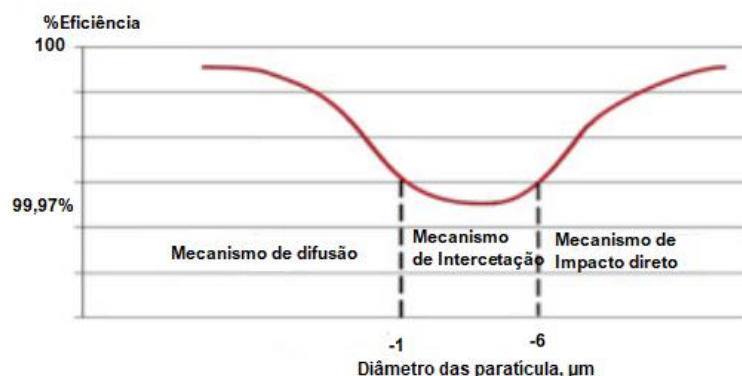


Figura 5 - Teoria da filtração (Adaptação <sup>[18]</sup>)

No processo de coalescência, o fluido deve sempre fluir do interior do elemento filtrante para a parte externa, permitindo assim, que as gotículas de óleo e água se acumulem nas fibras do elemento filtrante formando gotículas maiores que se deslocam para a base do elemento filtrante. As grandes gotículas caem da base do elemento do filtro para a área do reservatório do filtro e, finalmente, é feita a drenagem para fora do sistema por purga.<sup>[18]</sup>

### 2.3 Aplicações do amoníaco

As aplicações industriais do amoníaco incluem a produção de aminas, nitrilos e compostos orgânicos de nitrogénio para uso como intermediários na indústria de produtos químicos finos.<sup>[12]</sup>

A figura 6 esquematiza os vários produtos fabricados com amoníaco. Atualmente, cerca de 85% da produção de amoníaco é usada para fertilizantes nitrogenados. A aplicação direta do amoníaco representa o maior consumo individual (cerca de 30%), dos fertilizantes sólidos. A ureia é a mais importante, representando cerca de 40% do uso do amoníaco. Outros fertilizantes nitrogenados sólidos são nitrato de amónio, sulfato de amónio e fosfatos de amónio. O amoníaco está se tornando cada vez mais importante em aplicações ambientais, como a remoção de NO<sub>x</sub> dos gases de combustão das refinarias de combustível fóssil.<sup>[12]</sup>

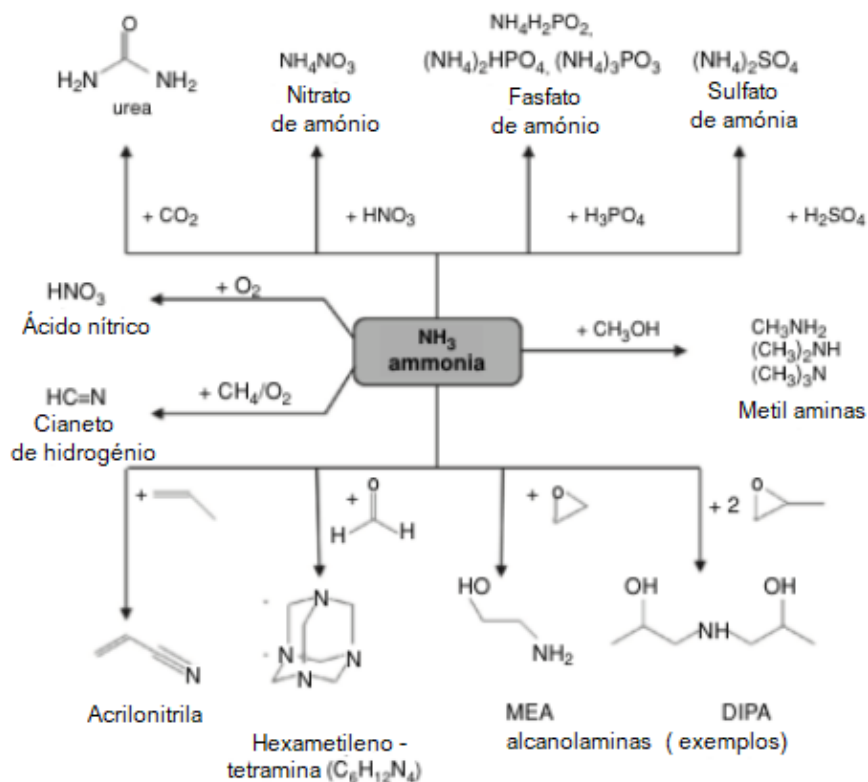


Figura 6 - Representação das várias aplicações de amoníaco (adaptação <sup>[12]</sup>)

## 2.4 Descrição do processo de produção de solução amoniacal

### 2.4.1 Processo de recuperação da solução amoniacal impura por filtração

A purga amoniacal pode ser recebida de duas formas, através de cisterna com bomba e/ou vindo de IBC. Pode ser tratada de três formas diferentes: filtração em amónia com baixo nível de contaminantes, em amónia com alto nível de contaminantes e em armazenamento (por decantação).<sup>[3]</sup>

A amónia líquida é produzida a partir do produto de evaporação da produção do ácido nítrico, o amoníaco. O amoníaco é proveniente dos evaporadores e acarreta impurezas com elevado teor em resíduos e óleo. [16]

Basicamente, está amoníaco é misturado com água desmineralizada para produzir amónia, que será produzida através de um processo de reaproveitamento que se encontra esquematizado na figura seguinte (ver figura 7).

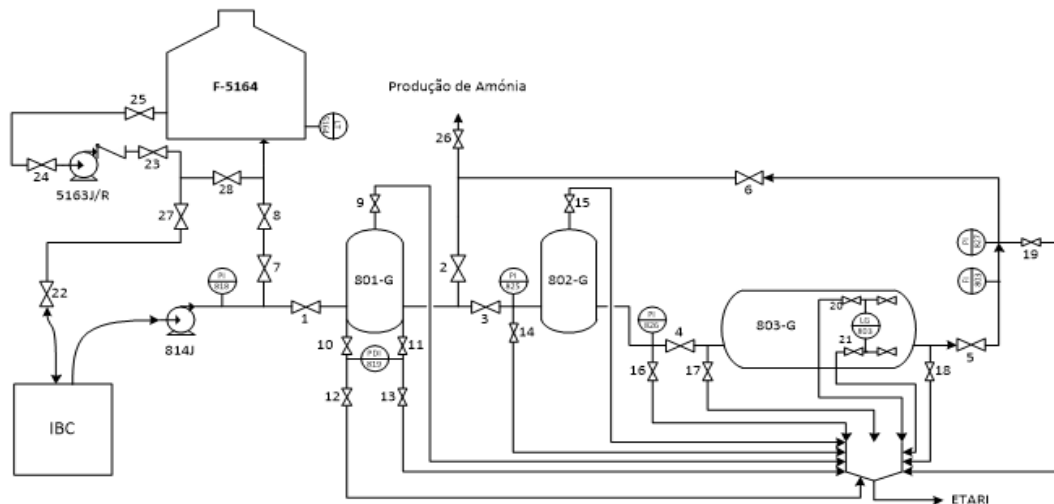


Figura 7 - Esquema do processo de produção da solução amoniacal impura da unidade fabril do Lavradio (Adaptação [3]).

O processo de filtração da amónia impura com baixo nível de contaminantes é feito através do filtro 801-G. A corrente filtrada é posteriormente enviada para a produção de amónia pura (ver figura 8), através da bombagem do líquido, tendo em conta a pressão. A diferença de pressão entre a entrada e saída, não pode ser superior a 1 bar, ou seja, quando atingida esta pressão, recomenda-se trocar os elementos filtrantes para evitar a colmatação dos poros do filtro. [17]

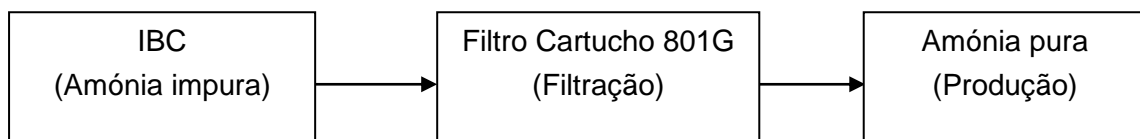


Figura 8 - Esquema simplificado da filtração da amostra impura do cartucho 801-G

Este processo é adequado para purgas amoniacais com alto nível de contaminantes. A filtração passa pelo filtro 801-G, pelo filtro 802-G e pelo filtro coalescedor 803-G. Este processo inicia-se com a passagem da amónia impura pela bomba até ao filtro 801-G, tal como no processo anteriormente descrito, mas agora a válvula 2 está fechada e as válvulas 3, 4 e 5 estão abertas (ver figura 7), de forma que o líquido passe através dessa válvula pelo

filtro 802-G e filtro pelo coalescedor 803-G antes de ser incorporada na produção da solução amoniacal (amónia pura). [3]

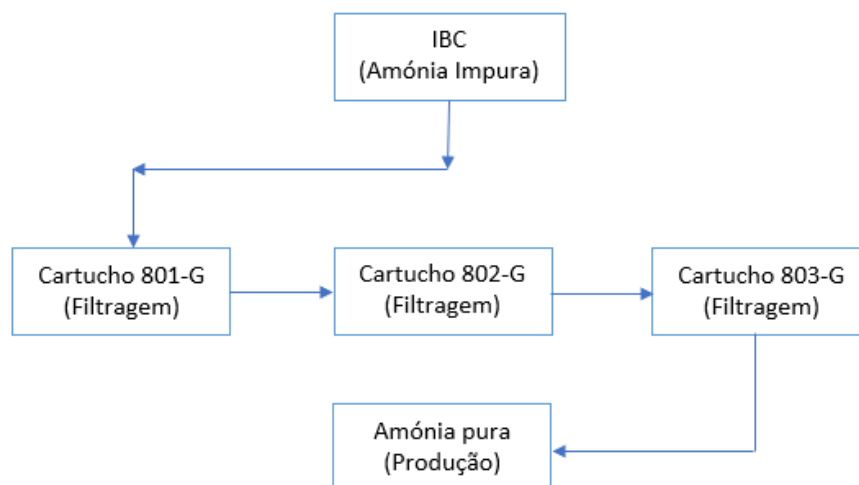


Figura 9 - Esquema simplificado da filtração da amostra impura do cartucho 801-G, 802-G e 803-G.

Neste processo a diferença de pressão lida não deve ser superior a 1 bar no PI-825 e PI-826. Caso este valor seja ultrapassado, recomenda-se substituir os elementos filtrantes do 802-G e os elementos filtrantes do 803-G, respetivamente (ver figura 10). [3]



Figura 10 - Elementos filtrantes no interior do filtro: antes e depois de utilizar

#### 2.4.2 Processo de produção da solução amoniacal pura

No processo de produção da solução amoniacal pura, a água desmineralizada do tanque de armazenamento é bombeada a caudal controlado para o reator, com auxílio da válvula automática. O amoníaco é bombeado desde a esfera de armazenamento até ao reator pela válvula automática misturada com o amoníaco proveniente da espera e bombeada para o reator mantendo o caudal controlado. Em seguida, os dois reagentes são enviados pela parte inferior do reator, onde são misturando dando assim inicio a reação

exotérmica e subsequente absorção, obtendo-se a solução amoniacal a elevada temperatura. Esta solução é arrefecida no arrefecedor até atingir um valor de temperatura que permita o seu armazenamento no tanque. À saída do arrefecedor é retirada de duas em duas horas uma amostra de amónia para comparar com o valor de referência de concentração através medição da temperatura e densidade. Caso a solução amoniacal produzida apresente os valores de concentração semelhantes aos valores de referência, é enviada para o tanque de armazenamento intermédio. Posteriormente a solução amoniacal filtrada é incorporada neste mesmo tanque de armazenamento e o produto final é enviado para o tanque de armazenamento final e expedição. [19]

Posteriormente é recolhida uma amostra dos tanques (Lote) de expedição e enviada ao Laboratório de Análises para verificação da conformidade. Após validação, é colocada uma placa de conformidade e o produto final é expedido. [19]

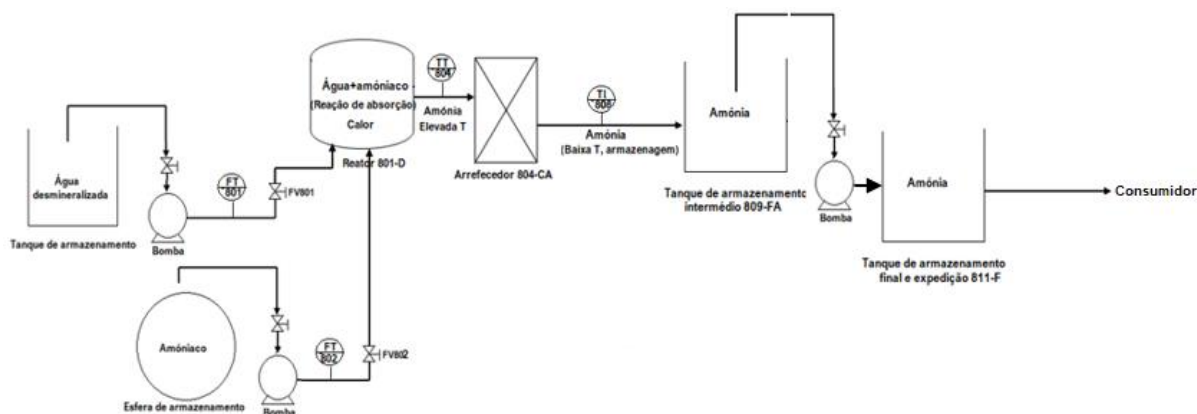


Figura 11 - Esquema do processo de produção de solução amoniacal pura da unidade fabril do Lavradio

Na tabela seguinte encontram-se as principais vantagens e desvantagens do reaproveitamento das purgas amoniacais para produção da amónia pura:

Tabela 3 - Vantagens e desvantagens da produção da solução amoniacal

Processos	Vantagens	Desvantagens
Produção da solução amoniacal	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Reaproveitamento das purgas amoniacais</li> <li>• Baixo do custo de produção e de tratamento de efluentes.</li> <li>• Baixo custo de manutenção dos filtros</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Requer um filtro coalescedor</li> <li>• Paragem periódica para limpeza do sistema.</li> </ul>

### 3. PARTE EXPERIMENTAL

O presente capítulo tem como objetivo descrever os equipamentos, materiais industriais e de laboratório, os reagentes e os métodos utilizados. Foram nomeadamente utilizados os métodos volumétrico para a determinação da concentração de uma solução amoniacal impura e gravimétrico para o teor do seu resíduo seco. Neste contexto, foram realizados trabalhos experimentais na instalação fabril de produção de amónia da ADP Fertilizantes, nomeadamente na Instalação de Filtração e Reaproveitamento de Solução Amoniaca Impura (ver figura 12). A instalação usada nos trabalhos envolve os seguintes principais equipamentos: dois filtros de cartucho, um filtro coalescedor e uma bomba centrífuga. Foram recolhidas amostras em diversas condições de processo e feitas análises laboratoriais.



Figura 12 - Instalação de Filtração e Recuperação de Solução amoniaca impura

### 3.1 Plano de trabalho

#### 3.1.1 Plano de trabalho das atividades a realizar na Fábrica e no Laboratório

Para a realização das experiências da reciclagem das purgas amoniacais provenientes da fábrica de ácido nítrico, foi delineado o seguinte plano de trabalho, de modo a alcançar os objetivos de trabalho proposto.

Primeira fase:

- Numa primeira fase determinaram-se as concentrações das soluções amoniacais impuras provenientes de Alverca e Lavradio em laboratório, por titulação ácido-base, utilizando reagentes padrões ou de referência tais como: soluções de ácido bórico (20g/l), solução de ácido sulfúrico (1N), solução de indicador de Vermelho de Metilo.
- Posteriormente determinou-se o resíduo seco da solução amoniacal impura a 105°C, na solução onde foi determinada a concentração anteriormente, utilizando cápsulas de platina e estufa elétrica a  $105 \pm 2^\circ\text{C}$ .

Segunda fase:

- Tendo em conta os resultados obtidos na primeira fase, procedeu-se à segunda fase do processo de filtração das purgas amoniacais. Efetuaram-se vários ensaios de filtração com intuito de otimizar o processo para obtenção de solução amoniacal com menor quantidade de resíduo.
- Nestes ensaios foram otimizados caudais para uma velocidade de filtração mais baixa e posteriormente caracterizados pelos métodos de evaporação e extração com solvente usando ampolas de decantação para determinar o teor de óleos e resíduos.
- Posteriormente, foi feito um ensaio com a determinação de concentração, teor em óleo e resíduo seco para solução amoniacal armazenada no tanque 5164F.

### 3.2 Equipamentos e Materiais e Reagentes

#### 3.2.1 Equipamentos

Os equipamentos utilizados para os ensaios industriais da solução amoniacal encontram-se nas Tabela 4 e na Tabela 5 e os restantes serão mencionados ao longo desta secção.

Tabela 4 - Característica dos filtros utilizados

Nome dos Equipamentos	Designação Dos filtros	Volume (l)	N.º de elementos	Temperatura de trabalho (°C)	Pressão de trabalho (bar)	Aplicação Dos Filtros
Filtro de Cartucho	801-G	27,6	4	80	10 barg	Partículas
Filtro de Cartucho	802-G	4,8	1	40	17,9 barg	
Filtro de Coalescedor	803-G	35	1	50	6 barg	Amoníaco + água + óleo



Figura 13 - Filtro cartucho (802-G) e filtro coalescedor (803-G)

As purgas de solução amoniacal provenientes das fábricas de ácido nítrico de Alverca e do Lavradio são armazenadas em IBCs e no tanque F-5164 que tem a capacidade de nominal/útil de 300 m<sup>3</sup> com uma altura 6000 mm e diâmetro de 8000 mm. Quando filtradas, são aspiradas através das bombas (ver tabela 5) e enviadas para a produção de amónia pura (ver figura 11).

Tabela 5 - Característica das bombas

Designação Das bombas	Tipo de Bomba	Caudal (dm <sup>3</sup> /h)	Potência (kW)	Nome dos Fabricantes
814 J	Centrifuga	0,5	1,3	Grundfos
5163 J		50	15	Goulds Pumps
5163 JR		50	15	Goulds Pumps

Para a recolha das amostras das soluções amoniacais foi utilizado o caudalímetro do tipo rotametro, fabricado pela Krohne, identificado pela ADP Fertilizantes como FT-803, com uma gama de 0 a 20 dm<sup>3</sup>/min (ver tabela 6). Na fábrica de amónia da ADP Fertilizantes (ver figura 3.3), usaram-se ainda manómetros de Bourdon, fabricados pelo Rosemount Emerson. Foram identificados como: pressão diferencial (PI-819) com gama de leitura de 0 a 6 bar, e indicadores de pressão (PI-818, PI-825, PI-826 e PI-827) com gama de leitura de 0 a 10 bar.



**Legenda:**

- 1- FI-803; 2- PI-819;
- 3 - PI-818; 4- PI-825;
- 5- PI-826; 6- PI-827.

Figura 14 - Manómetros instalados na fábrica da amónia

Tabela 6 - Característica do caudalímetro

Designação Do Caudalímetro	Temperatura (°C)	Caudal máx (dm <sup>3</sup> /min)	Pressão (bar g)	Nome dos Fabricantes
FI-803	50	20	6	KROHNE

Os equipamentos de utilizados para a realização dos ensaios laboratoriais são: balança analítica e placa de aquecimento. As balanças analíticas eram de marca METTLER TOLEDO, com precisão de ±0,001g e modelo PG203, precisão de ±0,1g (modelo SB8001) e precisão de ±0,0001g (modelo AG204) (ver figura 15).

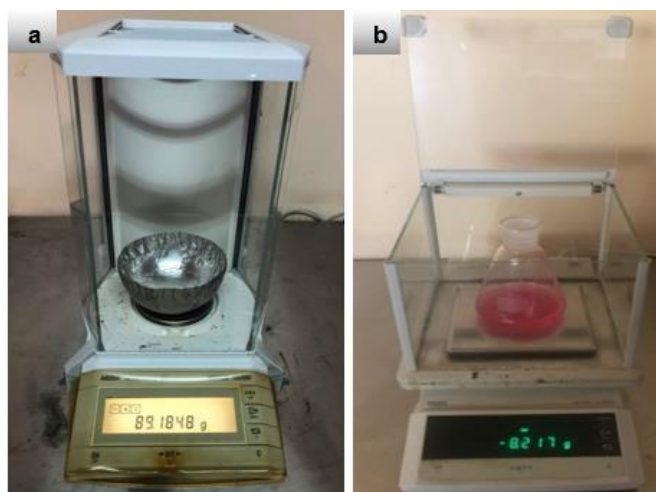


Figura 15 - a) balança analítica com quatro casas decimais b) balança analítica com três casas decimais

Para fins de evaporação do resíduo seco, utilizou-se uma placa de aquecimento de marca LHG. Para secar as cápsulas de platina utilizou-se uma estufa a  $105 \pm 2^\circ\text{C}$ , da marca FRB. De igual modo, para arrefecimento das cápsulas de platina utilizou-se um exsiccador de vidro.

### 3.2.2 Materiais

Os materiais envolvidos na realização deste trabalho podem-se dividir materiais industrial e de laboratório.

- Os materiais de laboratórios são: materiais do uso corrente de laboratório.
- Os materiais Industriais são: equipamentos industriais, filtros, e depósitos de armazenamento (ver Tabela 7).

Tabela 7 - Característica dos elementos filtrantes

Elementos filtrantes	Designação Dos filtros	Dimensão ( $\mu\text{m}$ )	Temperatura máxima ( $^\circ\text{C}$ )	Pressão máxima (bar)	Aplicação prática
Filtro de perfil II	801-G e 802-G	10	82	1	Remoção de partículas
<i>Filtros Ultipleat High Flow</i>	803-G	10	50	1	Remoção de óleo

### 3.2.3 Reagentes e Amostras

Para realização deste trabalho experimental foram recolhidas em diferentes pontos do processo da fábrica as seguintes amostras de solução de amoniacal impura, que receberão as seguintes designações e nomenclaturas:

- amostra recolhida do IBC (IBC);
- amostra recolhida depois 801-G (A<sub>1</sub>);
- amostra retirada depois 803-G (A<sub>2</sub>).

Na tabela abaixo estão representadas as características dos reagentes utilizados para realizar os ensaios às amostras retiradas dos diferentes pontos do processo. Sendo alguns reagentes comprados e outros produzidos. Reagentes compradas (Solvente Tetracloroetileno e Ácido clorídrico) e reagentes produzidos (solução de ácido bórico, solução de ácido sulfúrico, solução de hidróxido de sódio e solução de indicador vermelho de metilo).

Tabela 8 - Característica dos reagentes

Reagentes	Pureza	Marca	Data de fabrico
Ácido bórico (solução)	≥99,8 %	Honeywell	02/2018
Ácido sulfúrico (solução)	1,001 %	Fisher Chemical	05/2019
Hidróxido de sódio (solução)	1,001%	Fisher Chemical	05/2019
Indicador vermelho de metilo (solução)	0,1%	Riedel-de-Haen	-
Solvente Tetracloroetileno	≥99,5%	Carlo ERBA	08/2020
Ácido clorídrico	35,8%	Fisher Chemical	05/2019

#### 3.2.3.1 Preparação de reagentes

1. Preparação da solução de ácido bórico: dissolveu-se 20 gramas de ácido bórico em 1 L de água desmineralizada. Em seguida, transferiu-se esta solução para um garrafão.
2. Preparação da solução do indicador vermelho de metilo: dissolveu-se 0,1 g de vermelho de metilo 95% (V/V) em 100 ml de etanol.
3. Preparação da solução do indicador vermelho de metilo: dissolveu-se 0,01 g de vermelho de metilo 0,01% (V/V) em 50 ml de álcool etílico. Perfaz-se o volume com água destilados e homogeneizou-se.

### 3.3 Descrição dos métodos e procedimento experimental

Os procedimentos experimentais foram feitos com base nos procedimentos laboratoriais (PO-UFAL), adaptados da ISO 7108-1985 (determinação da concentração) e da ISO 7108-1985 (determinação de resíduo seco). As principais etapas do procedimento experimental e os locais da sua realização, encontram-se na figura seguinte:

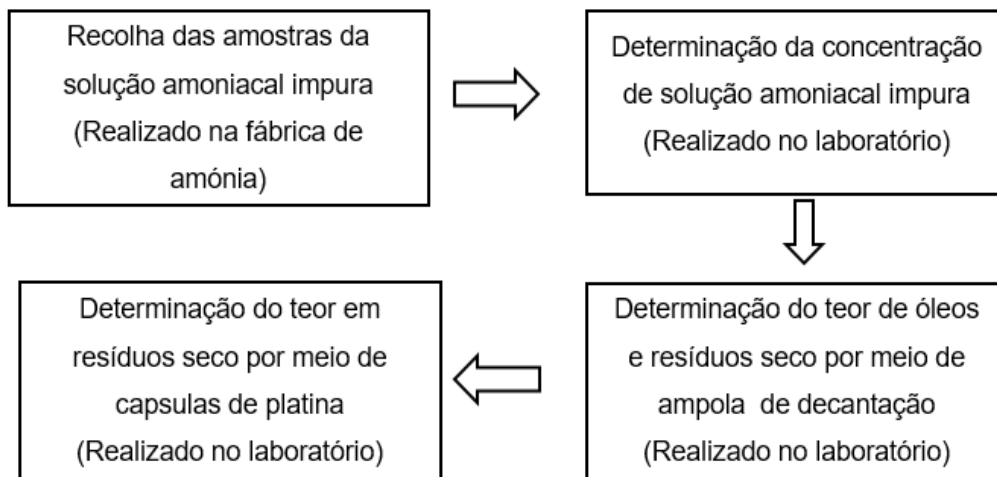


Figura 16 - Esquema sequencial das atividades a realizar neste trabalho experimental

#### 3.3.1 Recolha da amostra de amónia impura

O processo de recolha da solução amoniacal ocorreu da seguinte maneira:

- 1) ligou-se a bomba, esperou-se uns minutos até os parâmetros do processo estabilizarem os parâmetros de forma a incorporar a filtração na produção da amónia pura,
- 2) Registaram-se os valores que se encontram apresentados no Anexo 2. O PDI mede a pressão à entrada e à saída do filtro 801-G e os PIs, indicam a pressão nas tubagens para avaliar a colmatação dos filtros.
- 3) recolha das amostras de solução amoniacal (ver figura 17), a partir de válvulas localizadas nos pontos de recolha, colocaram-se em diferentes frascos identificados pelas seguintes designações: direto do IBC, depois do 801-G e depois do 803-G.



Figura 17 - Recolha da solução amoniacal depois de filtrada

### 3.3.2 Determinação da concentração método titrimétrico

Depois de efetuada a recolha da solução amoniacal, recorreu-se ao procedimento laboratorial (PO-UFAL-180), adaptado da ISO 7108-1985, para determinação da concentração. [20] [21]

O processo da determinação da concentração dessas soluções era feito por meio de uma titulação ácido-base com solução padrão de ácido sulfúrico na presença do indicador vermelho de metilo, como representado na figura 18. Para preparação do titulado era realizada a adição de solução de ácido bórico à toma da amostra.

O procedimento detalhado era o seguinte:

Tarou-se um Erlenmeyer de 250 ml numa balança analítica com precisão 0,05g e colocou-se 100 ml de solução de ácido bórico e algumas gotas de vermelho de metilo. Adicionou-se a amostra da amónia impura com pipeta de seringa de 10 ml, descartou-se os primeiros ml de forma a retirar qualquer impureza, depois limpou-se qualquer líquido aderido fora da pipeta e introduziu-se parcialmente a amostra no Erlenmeyer que se encontra na balança, registando-se o peso (ver Anexo 3).

Adicionou-se água desmineralizada para lavar as paredes do Erlenmeyer e agitou-se durante alguns segundos. Seguidamente titulou-se com a solução de ácido sulfúrico até que o indicador passou de amarelo a vermelho (ver figura 19), registando-se o volume de titulante gasto.

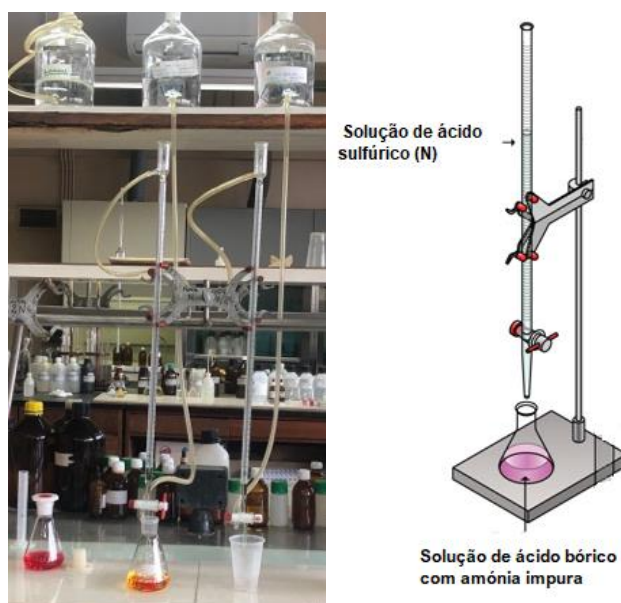


Figura 18 - Esquema da titulação da solução amoniacal com ácido sulfúrico

O valor da concentração de amónia é expresso em percentagem, recorrendo à seguinte equação:

$$\% \left( \frac{p}{p} \right) \text{NH}_3 = \frac{0,01703 \times V \times 100}{m} \rightarrow \% \text{NH}_3 = \frac{V \times f \times 1,703}{m} \quad (\text{Equação 1})$$

Onde:

m – massa erlenmeyer com amostra da amónia e ácido bórico (g)

f – fator de correção

V – volume da solução volumétrica padrão de ácido sulfúrico utilizada na titulação (ml).

0,01703 - a massa, em gramas, de amónia correspondente a 100 ml de solução de ácido sulfúrico,  $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 2 \text{ mol / l}$ .

De acordo com o procedimento laboratorial (PO-UFAL-180), adaptado da ISO 7108-1985, tarou-se um erlenmeyer de 250 ml, numa balança analítica com precisão 0,05g e colocou-se 100 ml de solução de ácido bórico com algumas gotas de vermelho de metilo. Adicionou-se a amostra da amónia impura com pipeta de seringa de 10 ml, descartou-se os primeiros ml de forma a retirar qualquer impureza, depois limpou-se qualquer líquido aderido fora da pipeta e introduziu-se parcialmente a amostra para o erlenmeyer que se encontra na balança. O registo dos pesos obtidos pode observar-se no anexo 3. <sup>[20] [21]</sup>

Após esta operação, adicionou-se água desmineralizada para lavar as paredes do erlenmeyer e agitou-se durante alguns segundos, tendo seguidamente efetuado a titulação com a solução de ácido sulfúrico até que o indicador passou de amarelo a vermelho (ver figura 19) registou-se o volume de titulante gasto pode observar-se no anexo 7.3.



Figura 19 - Amostra da solução de ácido bórico e vermelho de metilo com solução de amônia impura depois e antes da titulação

### 3.3.3 Determinação do resíduo seco usando cápsulas de platina

Para a determinação de resíduo seco utilizou-se o método gravimétrico envolvendo uma evaporação de solução industrial de amônia impura, recorrendo a uma cápsula de platina. Este método só é valido para solução amoniacal concentrada a não mais que 35% m/m (ISO 7108-1985).<sup>[22] [23]</sup>

De acordo com o procedimento laboratorial descrito em PO-UFAL-091, adaptado da ISO 7108-1985, pesou-se com precisão, uma cápsula de platina previamente seca a  $105\pm 2^{\circ}\text{C}$  na estufa e arrefecida no exsiccador durante 30 minutos e registou-se o valor.<sup>[22] [23]</sup>

Mediu-se 100 ml da amostra da solução amoniacal impura numa proveta e transferiu-se para a cápsula de platina. Seguidamente deixou-se evaporar na manta de aquecimento numa hotte bem ventilada (figura 20) até à secura total durante um período de aproximadamente 1 hora e 30 minutos.



Figura 20 - Manta de aquecimento com placas de platina

Retirou-se a cápsula da manta e colocou-se novamente na estufa por 1 hora e, em seguida, foi arrefecida no exsiccador por 30 minutos, (ver figura 21). Após arrefecida, pesou-se registou-se o valor.



Figura 21 - Placa de platina com resíduo seco da solução amoniacal impura antes (1) e depois do coalescedor(2)

O resíduo seco depois da evaporação, é expresso em miligrama por kilo grama, e dado pela seguinte fórmula:

$$C_{\text{Resíduo (mg/kg)}} = \frac{(m_2 - m_1) \times 10^6}{\rho \times V} \quad (\text{Equação 2})$$

Em que:

$m_1$  – massa de cápsula vazia (g)

$m_2$  – massa de cápsula com resíduo (g)

$\rho$  – densidade da amostra (g/ml)

$V$  – volume da amostra (ml) 0,01703, é a massa, em gramas, de amónia correspondente a 100 ml de solução de ácido sulfúrico,  $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 2 \text{ mol / l}$ .

### 3.3.4 Determinação do resíduo seco usando ampolas de decantação

Para além da determinação da concentração e do teor de resíduo seco com o método descrito em PO-UFAL-091, recorreu-se também ao método de extração e evaporação com o solvente tetracloretileno para determinar não só o resíduo seco, mas também o teor de óleo da solução amoniacal impura através do procedimento laboratorial descrito no procedimento experimental PO-UFAL-O40. [22] [24]

Este método consiste em separar o resíduo seco do óleo por meio extração líquido-líquido e de decantação, utilizando solventes para extrair todo o óleo.

Desta forma, foram feitos os seguintes passos experimentais descritos nos pontos seguintes:

### **1) Preparação dos copos de precipitação**

Os copos foram identificados e colocados durante uma hora na estufa. Passada essa hora, retiraram-se os copos e deixaram-se arrefecer no exsiccador por aproximadamente uma hora, em seguida foram pesadas e registadas as massas como sendo  $m_1$  e  $m_2$ , respetivamente (ver Anexo 8).

### **2) Preparação do processo de evaporação da amónia impura**

Para a evaporação da solução amoniacal impura, tarou-se previamente os copos em balança analítica e pesou-se cerca de 150g para amostra recolhida diretamente do IBC ou 200 g para as amostras retirada antes e depois do 801-G. Em seguida evaporou-se o líquido em banho maria em uma hotte, não levando totalmente à secura e deixou-se arrefecer à temperatura ambiente.

### **3) Preparação das ampolas de decantação**

Para a preparação das ampolas de decantação, adicionou-se uma pequena quantidade de solvente tetracloretoetileno na ampola, e em seguida adicionou-se 4 gotas da solução indicadora de vermelho de metilo. Posteriormente procedeu-se à lavagem dos copos evaporados com 10 ml de solvente para a extração do óleo e adicionou-se à ampola. Seguidamente adicionou-se 10 ml de ácido para a remover todo o resíduo e resto de óleo que ficou agarrado as paredes do copo e colocados na ampola, agitou-se as ampolas para realizar os processos de extração líquido-líquido seguindo a etapa de decantação/separação (ver figura 22).



Figura 22 - Ampola de decantação com a solução amoniacal depois de evaporada

Para a solução do branco, adicionou-se diretamente na ampola cerca de 10 ml de solvente e 4 gotas indicador de vermelho de metilo a 0,01%, 10 ml de ácido sulfúrico a 37%, agitou-se e deixou-se decantar por alguns minutos.

#### 4) Decantação e evaporação

Para os copos identificados, separou-se através da decantação as fases do óleo com a solução do resíduo. Posteriormente foram levadas à placa de aquecimento e evaporados até à secura (ver figura 23), onde foram colocados na estufa durante 1 hora e arrefecidos no exsiccador aproximadamente 1 hora. Após serem arrefecidas foram pesados e registados os valores.



Figura 23 - Processo de evaporação na placa de aquecimento

Os resultados de teor em óleo (ver equação 3) e o teor em resíduo seco (ver equação 4), são expressos pelas seguintes fórmulas:

$$C_{\text{Óleo}} = \frac{[(P_3 - P_1) - EB] \times 1000}{0,1} \quad (\text{Equação 3})$$

$$C_{\text{Resíduo}} = \frac{[(P_4 - P_2) - EB] \times 1000}{0,1} \quad (\text{Equação 4})$$

Sendo:

$P_1$  e  $P_2$  - peso inicial do copo, em (g)

$P_3$  e  $P_4$  - peso inicial do copo, em (g)

EB – peso do ensaio em branco, fazendo a diferença do peso final e a tara do copo EB, em (g). O resultado final de  $C_{\text{Óleo}}$  e  $C_{\text{Resíduo}}$  é expresso em mg/kg.



## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo, serão apresentados e discutidos os resultados experimentais obtidos, referente as duas fases do plano de trabalho descrito anteriormente. Para esses estudos foram tidas em conta as seguintes variáveis de processo: pressão, caudal, concentração e resíduos seco, respetivamente. No presente trabalho, vão ser evidenciados intensivamente o caudal e o resíduo seco, porque a concentração do amoníaco poderá ser ajustada com injeção de amoníaco líquido até se obter o valor dentro da especificação e as pressões serão usadas somente como indicador das condições do filtro, em termos de grau de colmatção, para, quando necessário, efetuar a substituição dos elementos filtrantes.

### 4.1 Recolha de dados – Primeira fase

Foram recolhidas várias amostras de vários IBCs para diferentes caudais e registados e registada a sua designação. Registaram-se também no início de cada recolha (ver Anexo 7.1) os diferenciais de pressão e os indicadores de pressão. Estes parâmetros foram identificados como valores retirados dos instrumentos PDI-819, PI-825, PI-826, PI-827 e FT-827, respetivamente. <sup>[17]</sup>

Só existe diferencial de pressão se os filtros estiverem muito entupidos, sendo necessário à substituição dos elementos filtrantes, tirando isso as pressões terão de se manter constantes até houver colmatção. Uma vez que foi feita a recolha das amostras, passou-se à fase das análises laboratoriais com a determinação da concentração, teor de óleo e resíduo seco.

Inicialmente, determinou-se a concentração por titulação, através do peso da amostra de amónia com acido bórico, o volume da solução gasto na titulação, o fator de correção solução de ácido sulfúrico (ver Tabela 9), calculou-se a concentração (equação 1), para o estudo do comportamento do processo de filtração face as concentrações de IBC de purgas amoniacais.

Tabela 9 - Registo de parâmetros para a determinação de concentração

Parâmetros	Valor da amostra de solução amoniacal (NH <sub>4</sub> OH)
m amostra (g)	-
V (ml)	-
f (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1N)	0,9975

\* Os dados da massa e volume, encontram-se no Anexo 7.3.

O fator de correção do f (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1N), vai sendo mudado de 30 a 30 dias, sendo assim os valores obtidos são: 0,9975; 0,9974; 1,0023; 1,0022.

Como a concentração do amoníaco em solução é proporcional à densidade, o seu resultado serviu de base exclusivamente para os cálculos de resíduo seco (ver equação 2), visto que antes de ser incorporado no processo de produção da amónia pura, é injetado o amoníaco líquido até atingir a especificação definido pela ADP Fertilizantes. Portanto, o seu valor vai-se manter constante exceto se o depósito de armazenamento estiver aberto, havendo libertação de amoníaco e redução consequente da concentração.

No Anexo 7.5, encontram-se os valores de concentração da solução amoniacal com oscilação entre 20%(p/p) a 30%(p/p) e as respetivas densidades. Como os dados das concentrações e densidades são lineares, foi construído um gráfico de extrapolação de tendência para valores inferior a 20%p/p NH<sub>3</sub> de formas a obter as respetivas densidades.

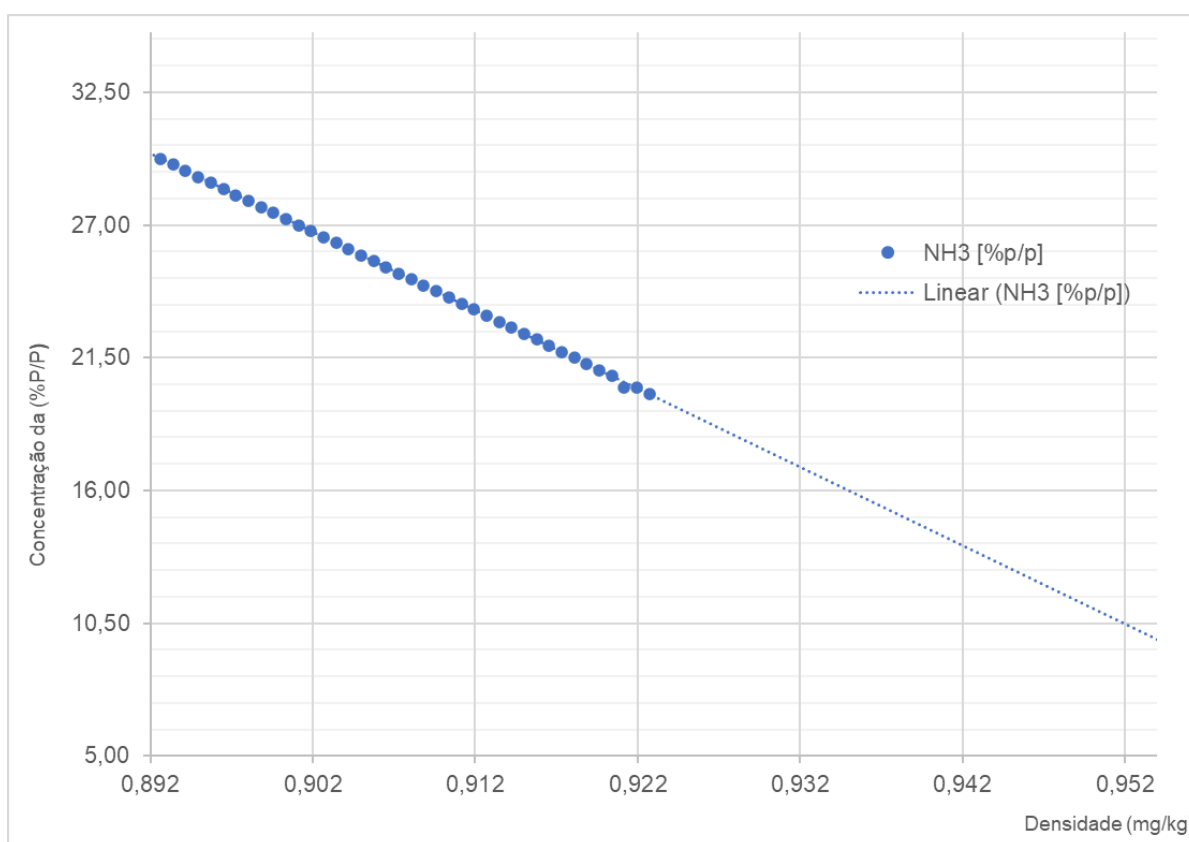


Figura 24 - Extrapolação de tendência para valores inferior a 20%p/p NH<sub>3</sub> em função da densidade

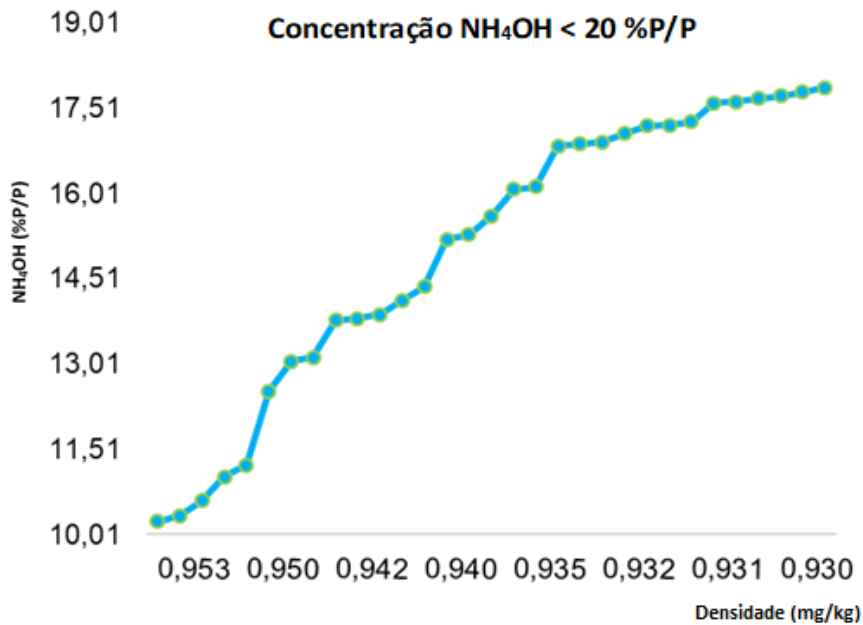


Figura 25 - Estudo da influência de valores da concentração de amónia inferior a 20 %(p/p) em função da densidade

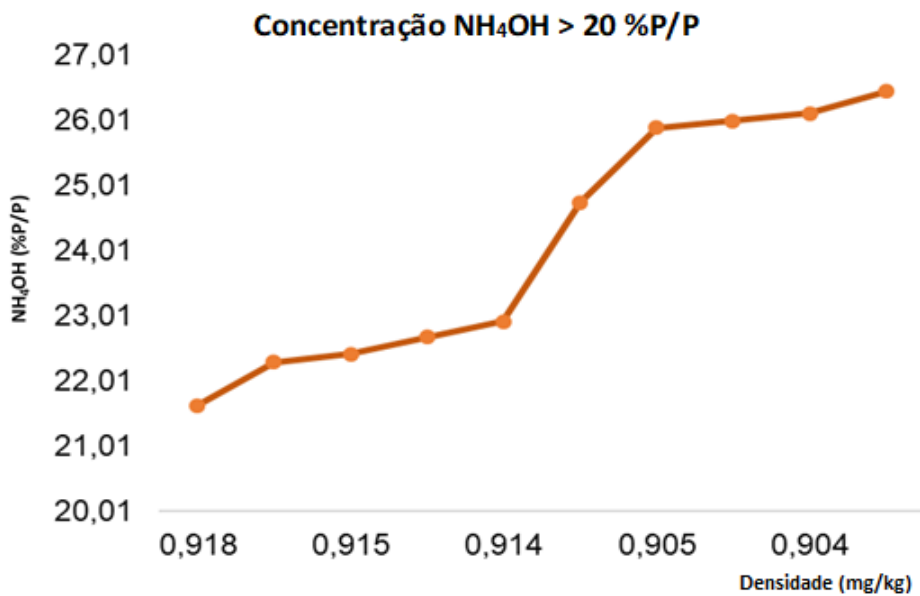


Figura 26 - Estudo da influência de valores da concentração de amónia superior a 20 %(p/p) em função da densidade

Na figura 25 e na figura 26, registaram-se os valores da concentração em função da densidade. Pode-se verificar que quanto maior a concentração, menor a densidade, este facto deu porque o amoníaco líquido tem uma densidade inferior à da água (cerca de 0,63). Por esse motivo, as soluções com maior concentração têm menor densidade.

Como se sabe, neste trabalho a densidade é conhecida como um dos parâmetros mais importantes para a determinação do teor de resíduo da solução amoniacal. Tendo, por base de cálculo, um volume de 100 ml de amônia e a diferença da massa da cápsula sem e com resíduo (ver Anexo 7.6), calculou-se a concentração de resíduo seco com base na equação 2. Os resultados obtidos encontram-se registados no Anexo 7.7. O caudal é proporcional ao resíduo seco. Logo, o teor de resíduo seco varia quanto maior ou menor for o caudal.

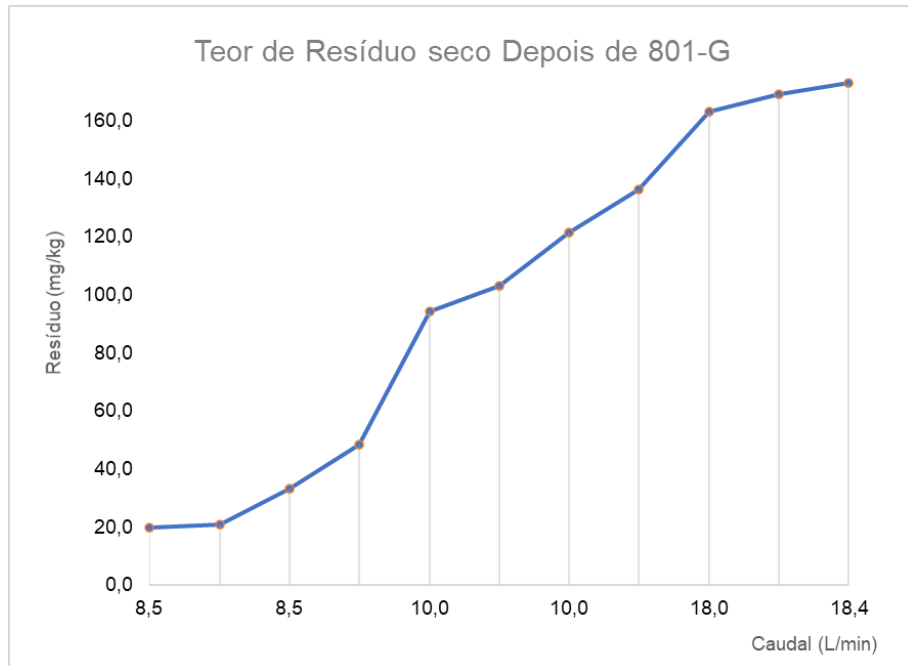


Figura 27 - Comportamento do caudal de amônia em função do resíduo, recolha antes filtro 801-G

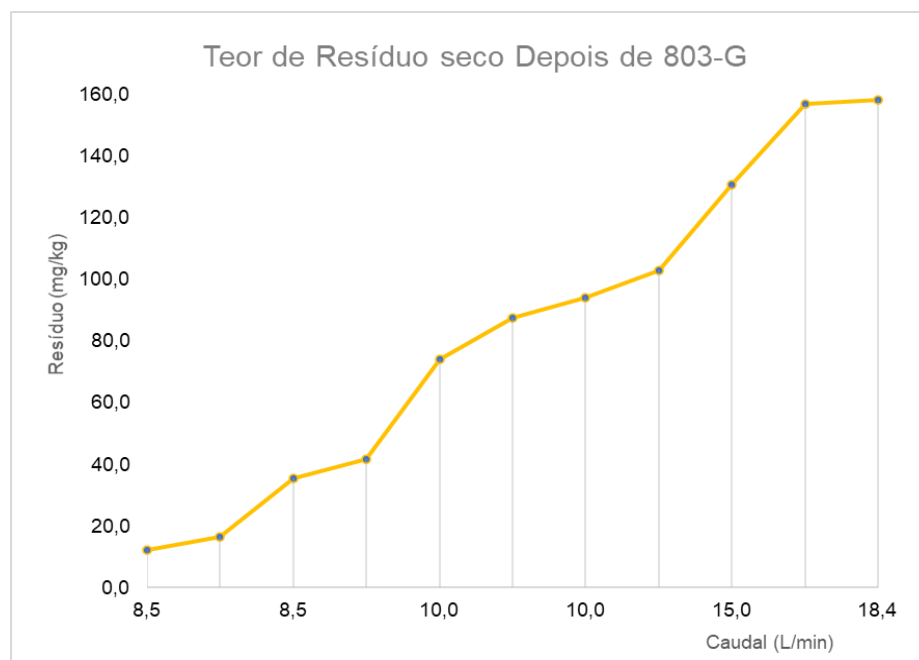


Figura 28 - Comportamento do caudal de amônia em função do resíduo, recolha antes do filtro 803-G

Relativamente ao comportamento do caudal em função do resíduo, registado na Figura 27, verifica-se que, à medida que o caudal aumenta, aumenta a quantidade de impurezas da amostra filtrada. A partir de  $8,5 \text{ dm}^3/\text{min}$ , verificou-se que os teores de resíduo seco são baixos e para valores superiores de caudal, a concentração de resíduo seco aumentou exponencialmente. Por este motivo, aconselha-se que os valores de caudal sejam sempre inferiores ou iguais a  $8,5 \text{ dm}^3/\text{min}$ , considerando a especificação da amónia no Anexo 1, nunca conseguimos obter o valor esperado.

#### 4.2 Recolha de dados – segunda fase

Como efetuando apenas uma passagem com o atual processo de filtração não se obteve o valor da solução amoniacal dentro da especificação ( $10 \text{ mg/kg}$ ), efetuaram-se várias passagens, ou seja, realizou-se várias filtrações em série.

Recorrendo novamente ao processo de filtração e recuperação da solução amoniacal impura, como se considerou que  $8,5 \text{ dm}^3/\text{min}$  era um bom valor, utilizou-se este caudal para estes estudos, filtrando e reaproveitando até obter amónia com menor teor de óleo e resíduo.

Posteriormente, determinou-se a concentração dessas amostras do mesmo modo que referido anteriormente na secção 4.1. Nestes ensaios em particular, a determinação do teor de óleo e resíduo não foram calculados com base na densidade, recorrendo-se ao método de extração e evaporação com o solvente tetracloretileno e ácido clorídrico concentrado através de ampolas de decantação.

Na sequência dos ensaios, identificaram-se as amostras como sendo: ensaio em branco (E. B), amostra direta do IBC (IBC), amostra antes do coalescedor ( $A_1$ ) e amostra depois do coalescedor ( $A_2$ ). Tendo em que conta as massas dos copos vazio e dos copos com quantidade de óleo ou resíduo fez-se diferença e no resultado obtido subtraiu-se também o ensaio em branco. Uma vez que a base de cálculo para a amostra de IBC era de  $0,15 \text{ kg}$  e para amostra de  $A_1$  e  $A_2$  era de  $0,2 \text{ kg}$ , calculou-se com base na *equação 3* e na *equação 4* o teor de óleo e de resíduo para cada IBC. Nas Tabelas 10 e 11 encontram-se representados os resultados obtidos para o teor da amónia (expressa como amoníaco) em óleo e resíduo seco.

Tabela 10 - Registo do teor óleo e resíduo das amostras da solução amoniacal com uma única passagem

<b>N.º Ensaio</b>	<b>%(p/p) NH<sub>3</sub></b>	<b>Concentração Óleo e Resíduo (mg/kg)</b>	<b>Amostra E. B</b>	<b>Amostra A<sub>1</sub></b>	<b>Amostra A<sub>2</sub></b>
1	15,87	C óleo	0,0002	1,5	0,0
		C resíduo	0,0002	30,5	29,0
		C óleo + resíduo	0,0004	32,0	29,0
2	15,49	C óleo	0,0000	2,0	0,5
		C resíduo	0,0003	67,0	71,0
		C óleo + resíduo	0,0003	69,0	71,5
3	10,85	C óleo	0,0004	8,5	5,5
		C resíduo	0,0006	90,5	70,0
		C óleo + resíduo	0,0010	99,0	75,5
4	16,94	C óleo	0,0000	2,0	0,0
		C resíduo	0,0003	27,5	24,0
		C óleo + resíduo	0,0003	29,5	24,0

Tabela 11 - Registo da diferença percentual de óleo e resíduo das amostras da solução amoniacal

N.º Ensaio	N.º Filtração	Caudal (dm <sup>3</sup> /min)	Concentração Óleo e Resíduo	Amostra IBC	Amostra A <sub>1</sub>	Amostra A <sub>2</sub>
1	1. <sup>a</sup>	7,0	C óleo (mg/kg)	21,33	8,5	6,5
			C resíduo (mg/kg)	92,7	76,0	66,0
			C óleo + resíduo (mg/kg)	114,0	85,0	72,5
	2. <sup>a</sup>	7,5	C óleo (mg/kg)	5,33	2,5	1,0
			C resíduo (mg/kg)	87,33	77,0	66,0
			C óleo + resíduo (mg/kg)	92,66	79,5	67,0
	3. <sup>a</sup>	7,5	C óleo (mg/kg)	4,6	1,5	1,5
			C resíduo (mg/kg)	76,67	80,5	76,0
			C óleo + resíduo (mg/kg)	81,3	82,0	77,5
2	1. <sup>a</sup>	7,5	C óleo (mg/kg)	5,33	3,5	2,5
			C resíduo (mg/kg)	32,00	24,0	21,5
			C óleo + resíduo (mg/kg)	37,33	27,5	24,0
	2. <sup>a</sup>	6,5	C óleo (mg/kg)	3,33	0,0000	0,0000
			C resíduo (mg/kg)	28,67	27,5	27,5
			C óleo + resíduo (mg/kg)	32,0	27,5	27,5
	3. <sup>a</sup>	6,5	C óleo (mg/kg)	0,0000	0,0000	0,0000
			C resíduo (mg/kg)	40,0	37,5	33,0
			C óleo + resíduo (mg/kg)	40,0	37,5	33,0

Para o ensaio 1, com duas passagens da solução amoniacal, verificou-se melhoria com a redução da concentração de óleo e resíduo, em relação ao valor obtido no IBC e em relação ao 801-G e 803-G. Essa redução não foi suficiente para atingir os valores pretendidos. Tentou-se uma segunda passagem e verificou-se um aumento de concentração na amostra que anteriormente foi filtrada (C<sub>IBC</sub>). Assim sendo, tentou-se filtrar mais a amostra e observou-se a redução da concentração, mas não o suficiente. Então tentou-se uma terceira passagem e confirmou-se que a medida que foram realizados os ensaios verificava-se um aumento na concentração de da amostra de uma passagem para outra devido ao estado e a rotação dos IBCs provocando assim a contaminação das amostras.

Tabela 12 - Registo do teor óleo e resíduo retirado diretamente do tanque 5164-F

<b>N.º Teste</b>	<b>Concentração (mg/kg)</b>	<b>18:30 h</b>	<b>19:30 h</b>	<b>21:30 h</b>
1	C óleo	4,0	3,5	0,0
	C resíduo	87,33	91,0	82,0
	C óleo + resíduo	91,33	94,5	82,0
<b>%(p/p) NH<sub>3</sub></b>	-	17,70	17,79	17,74

De forma a avaliar o comportamento da solução amoniacal impura armazenado em tanque, foi transferida a solução dos IBCs para o tanque 5164-F, e após recirculação durante algumas horas foram retiradas amostras a diferentes horas (18:30,19:30 e 21:30). Assim, foi possível verificar que a concentração da solução amoniacal é mais ou menos constante e que teor do resíduo seco vai diminuindo.

Em relação ao comportamento do óleo registado dentro do tanque 5164-F, devido ao efeito de decantação a concentração diminuiu. No entanto, passado algum tempo, terá de ser feita a limpeza dos tanques, devido à acumulação de resíduo.

## 5. CONCLUSÕES e PERSPETIVAS FUTURAS

Neste capítulo, pretende-se descrever as principais conclusões das etapas deste relatório de estágio, bem como, enumerar algumas perspetivas futuras. As conclusões serão explicadas, sobre duas fases de trabalho 1 e 2.

Em relação às perspetivas futuras, centrar-se-ão nalguns pontos de trabalho que podem vir a ser implementados de modo a realizar e apresentar melhorias no processo.

### 5.1 CONCLUSÕES

Este trabalho teve como objetivo otimização do processo de reaproveitamento das purgas amoniacais proveniente das fábricas de ácido nítrico da Alverca e do Lavradio.

Com intuito de compreender o comportamento das purgas amoniacais a nível de concentração de resíduo e teor de óleo, organizaram-se os trabalhos em duas fases. Os ensaios da fase 1 centram-se na determinação da concentração do amoníaco, densidade e resíduo seco, otimizando o caudal e pressão com apenas uma passagem. Na fase 2, os ensaios centraram-se na determinação do teor de óleo e resíduo com mais de uma passagem.

Em relação à otimização do diferencial de pressão (ou perda de carga), concluiu-se que este se manteve constante ao longo do processo (inferior a 1bar), a não ser quando os filtros estavam colmatados, sendo necessária à sua substituição. Os instrumentos implementados permitiam antecipar esse evento.

No que diz respeito à concentração da solução amoniacal, apesar de não ser uma variável tão importante neste processo, pois antes de ser incorporada na produção de amónia pura, é injetado amoníaco para obter a especificação desejada (24,5%  $\text{NH}_3$ ). Concluiu-se que a concentração se mantinha constante a não ser que o depósito de armazenamento estivesse aberto e ocorresse evaporação de amoníaco.

Uma vez que os resultados de resíduo seco, determinado nos ensaios com uma passagem apresentaram valores fora da especificação da ADP Fertilizantes (38,5 mg/kg), recorreu-se a um ensaio alternativo, utilizando o caudal já otimizado na fase 1 à execução de filtração com várias passagens de forma a obter valores menores. Contudo, não foi possível obter valores muito próximo ou igual ao valor da especificação (10 mg/kg).

Através do primeiro ensaio pode-se concluir que, houve uma redução significativa no teor de óleo em cada amostra filtrada e do segundo ensaio, a redução melhorou até à isenção, verificando-se benefícios na multi-filtração para eliminar o óleo da solução amoniacal.

Quanto ao resíduo seco, chegou-se à conclusão que, com mais de uma passagem pelo sistema, a um caudal otimizado de 8,5 dm<sup>3</sup>/min, era possível obter uma menor concentração de resíduo seco, embora ainda não dentro da especificação devido a contaminação no decorrer das filtrações. Então fez-se um teste colocando toda a solução amoniacal dos IBC's num único tanque e deste avaliou-se a quantidade de óleo e resíduo sem qualquer filtração. Com está análise, concluiu-se que a amostra da solução amoniacal que estava dentro do tanque sofreu uma decantação, assim a concentração de óleo nestas amostras era muito reduzida. Contudo, no que diz respeito à concentração de resíduo seco, os resultados obtidos permitem concluir a necessidade de outro processo para sua redução, como sugerido nas perspetivas futuras.

A realização deste trabalho demonstrou a necessidade de uma maior exigência, a nível do processo, no que diz respeito às impurezas da própria amostra, à limpeza dos locais de armazenamento (IBC's) e ao tamanho dos poros dos elementos filtrantes e de todo sistema fabril, a fim de alcançar uma solução amoniacal com menor teor de óleo e resíduo.

## 5.2. PERSPETIVAS FUTURAS

O presente trabalho encontra-se numa fase inicial e, como é normal, nenhum trabalho nesta fase fica completamente finalizado. Deste modo, para os próximos passos propostos para a instalação fabril de filtração e recuperação de solução amoniacal impura, apresentam-se algumas perspetivas de trabalho futuro como:

- A instalação de filtro coalescedor idêntico aos filtros utilizados no processo existente, de forma a fazer uma pré filtração das purgas amoniacais antes de encaminhar para a filtração final do processo já existente, obtendo-se assim solução amoniacal com menor teor de contaminações e finalmente poder ser enviada para a produção da solução amoniacal pura.
- A armazenagem de amónia impura em tanques de 50m<sup>3</sup>, de forma a fazer um único ajuste nos parâmetros (caudal, concentração) do processo de filtração da solução amoniacal impura. Dentro destes tanques ocorre a decantação, fazendo a separação das partículas em suspensão (resíduo) e formando uma película fina de óleo. A desvantagem desta implementação processual é que passado algum tempo dentro do tanque a película de óleo formada no processo de decantação, vai-se tornando maior, obrigando assim a abertura do tanque para limpeza.
- De forma a ter um processo mais eficiente, com pouco teor de resíduo seco na amónia armazenada, aconselha-se limpezas periódicas no sistema de filtração e nos tanques de armazenamento, ou seja, uma lavagem do sistema em sentido contrário ao do fluxo para tirar as impurezas.
- Uso de elementos filtrantes com uma micragem mais reduzida, por exemplo 5 µm em vez de 10 µm, de forma a filtrar melhor os resíduos e o teor de óleo.
- Em relação as condições processuais, recomenda-se o uso de caudais mais elevados, mas com maior área de contato entre os filtros para percorrer os filtros com uma velocidade baixa e obter teor de resíduo dentro da especificação desejada.



## 6. Referencias Bibliográficas

- [1] **Rosa, R. 2014**, *Estudo da Aplicação de Osmose Inversa ao Tratamento de Efluentes Líquidos de um Complexo Fabril de Adubos Azotados*. Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa, Lisboa.
- [2] **Bruce D. Craig, et al. (2002)**, *Handbook of Corrosion Data*, ASM International, 128, 148, Wiley, United of America.
- [3] **ADP Fertilizantes, S.A (2018)**, Manual de Operação Sistema de Amónia Impura (MO-UFAL-039), Departamento de Produção da UFAL, Lavradio.
- [4] **Thiemann, M.; Scheibler, E.; Wiegand, K.W (1991)**. *Nitric acid, nitrous acid, and nitrogen oxides*. In: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 5th ed., vol. A17, Weinheim, Germany: VCH Verlagsgesellschaft mbH, p.293 – 339.
- [5] **Andrew Ofoedu, (2013)**, *Plant Design For the production of 400,000 metric tonnes of nitric acid per annum*, Federal University of Technology, Department of Chemical Engineering, Owerri.
- [6] **ADP Fertilizantes, S.A. (2015)**, ADP Fertilizantes – Na Vanguarda da Inovação. Departamento de Marketing.
- [7] **H.Carapinha (2017)**, *Melhoria de Processo Produtivo*. Projeto de Especialização. Instituto Técnico de Lisboa.
- [8] **Mariano M. Martín (2016)**, *Industrial Chemical Process Analysis and Design*. Nitric Acid, Pages 299-345, Elsevier, Salamanca DOI: 10.1016/B978-0-08-101093-8.00006-9
- [9] **Herbert Wiesenberger (2001)**, *State-of-the-art for the production of nitric acid with regard to the ippc directive*, Federal Environment Agency – Austria
- [10] **ADP Fertilizantes, S.A. (2003)**, Manual de Operação da Fábrica de Ácido Nítrico (MOUFAL-015). Departamento de Produção da UFAL. Lavradio.
- [11] **Jacob A. Moulijn, et al. (2013a)**, *Chemical Process Technology, Second Edition. Catalysis Engineering*, 260-261, Wiley, United Kingdom.
- [12] **Jacob A. Moulijn, et al. (2013b)**, *Chemical Process Technology, Second Edition. Catalysis Engineering*, 171-174, Wiley, United Kingdom.
- [13] **Ribeiro, D. 2013**, *Processo de Haber-Bosch, Vol 1*, Revista de Ciência Elementar, outubro a novembro, 2, Jorge Gonçalves, Porto. [https://www.fc.up.pt/pessoas/jfgomes/pdf/vol\\_1\\_num\\_1\\_26\\_art\\_processoHaberBosch.pdf](https://www.fc.up.pt/pessoas/jfgomes/pdf/vol_1_num_1_26_art_processoHaberBosch.pdf)

- [14] **Noorhana Yahya (2010)**, *Carbon and Oxide Nanostructures: Synthesis, Characterisation and Applications*. Sprinder, Berlin Heidelberg.
- [15] **E. C. McKelvy, et al. (1923)**, *Scientific Papers of the Bureau of Standards*, Part of Vol 18. *Composition, purification, and certain constants of ammonia*, 657-658, government printing office, Washington.
- [16] **Tanner Industries (1998)**, *Customer Manual – Anhydrous Ammonia*. <https://www.tannerind.com/PDF/blue-anhy-amm.pdf> Consulta efetuada 22/09/ 2019.
- [17] **PALL Corporation (2019)**, *Coalescer Systems*, Disponível em: <https://shop.pall.com/us/en/aerospace/coalescer-systems-zidgri78llc> Consulta efetuada 11/06/2019.
- [18] **Parker Hannifin Corporation (2015)**, *Basics of Coalescing Filtration*, US. Disponível em: <http://www.balstonfilters.com/learn-more/basics-of-coalescing-filtration>. Consulta efetuada 11/06/2019.
- [19] **ADP Fertilizantes, S.A (2002)**, Manual da Fábrica de Amónia (MO-UFAL-017) Departamento de Produção da UFAL, Lavradio.
- [20] **ADP Fertilizantes, S.A (2009)**. Determinação da concentração em Amoníaco Líquido (PO-UFAL-180) Laboratório/Ambiente, Lavradio.
- [21] **International Standard ISO 7108:1985**, *Ammonia solution for industrial use. Determination of ammonia content- Titrimetric method*.
- [22] **ADP Fertilizantes, S.A (2008)**. Determinação do Resíduo Seco na Amónia a 105 °C (PO-UFAL-091) Laboratório/Ambiente, Lavradio.
- [23] **International Standard ISO 7109:1985**, *Ammonia solution for industrial use. Determination of residue after evaporation at 105 °C. Gravimetric method*.
- [24] **ADP Fertilizantes, S.A (2014)**, *Determinação do Teor de Óleos e Resíduo Seco em Amoníaco Líquido (PO-UFAL-O40) Laboratório/Ambiente, Lavradio*.

## **7. Anexo**

## Anexo 7.1 – Especificação da Amónia



<b>ESPECIFICAÇÃO DE PRODUTO</b>	Cod.: EP – 003 - 3593 Edição: 9 Data: Março / 2017 Pág.: 1 / 1
AMÓNIA 24.5%	

1 - Designação Comercial:	AMÓNIA 24.5%
---------------------------	--------------

2 - Apresentação:	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Em cisternas.</li> <li>• GRG's 1000L</li> </ul>
-------------------	--

3 – Composição Química / Propriedades Físicas:		
	Nominal	Máx./Min.
Amoníaco (NH <sub>3</sub> , %)	24.5	24.9 / 24.1
Massa volúmica a 20 °C (g / cm <sup>3</sup> )	0.909	0.910 – 0.907
Residuo Seco a 105 °C (mg / Kg)	-	10 (Max.)
Aspecto:	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Límpido e incolor</li> </ul>	

DEPARTAMENTO DA QUALIDADE, SEGURANÇA E AMBIENTE	Elaborado:  DQSA	Aprovado:  ADMINISTRAÇÃO
--	------------------------	--------------------------------

**Anexo 7.2 - Registo das condições iniciais aplicado ao processo de filtração da solução amoniacal**

Nº de IBC	PDI 819 (bar)	PI 825 (bar)	PI 826 (bar)	PI 827 (bar)	FT827 (dm <sup>3</sup> /min)
1	0,5	2,3	2,4	2,3	17,0
2	0,7	1,7	1,8	1,79	>20
3	0,05	2,3	2,4	2,3	>20
4	0,05	1,99	2,0	2,0	>20
5	0,00	3,19	3,21	3,19	<20
6	0,05	2,4	2,5	2,5	17,4
7	0,02	2,4	2,5	2,5	17,5
8	0,04	2,4	2,42	2,42	17,0
9	0,03	2,45	2,6	2,6	17,5
10	0,00	2,20	2,30	2,20	20,0
11	0,00	2,29	2,40	2,30	20,0
12	0,01	2,40	2,40	2,30	16,0
13	0,01	2,30	2,30	2,28	16,0
14	0,01	2,28	2,30	2,22	18,5
15	0,01	2,49	2,50	2,48	10,0
16	0,01	2,59	2,50	2,42	9,2
17	0,01	2,59	2,50	2,42	9,2
18	0,01	2,40	2,30	2,40	9,4
19	0,01	2,39	2,30	2,30	9,3
20	0,01	2,40	2,41	2,40	9,0
21	0,01	2,40	2,41	2,40	9,0
22	0,01	2,40	2,41	2,40	9,0
23	0,01	2,10	2,30	2,30	18,0
24	0,01	2,30	2,38	2,20	18,4
25	0,02	2,19	2,19	2,10	18,0
26	0,06	1,40	1,40	1,25	18,0
27	0,09	2,10	2,10	2,00	15,0
28	0,21	2,30	2,30	1,90	18,0
29	0,12	2,39	2,40	2,39	4,5
30	0,01	2,17	2,20	2,10	8,5
31	0,40	2,00	2,01	2,01	6,0
32	0,91	1,44	1,48	1,40	6,5
33	0,01	2,17	2,20	2,10	8,5

34	0,01	2,17	2,20	2,10	8,5
35	0,05	2,15	2,18	2,00	10,0
36	0,05	2,15	2,18	2,00	10,0
37	0,09	2,40	2,40	2,39	10,5
38	0,09	2,40	2,40	2,39	10,5
39	0,09	0,49	0,49	0,40	10,0
40	0,09	0,49	0,49	0,40	10,0
41	0,09	0,49	0,49	0,40	10,0
42	0,09	0,49	0,49	0,40	10,0

**Anexo 7.3 - Dados obtidos de massa e volumes da solução amoniacal**

<b>N° IBC</b>	<b>Quantidade Da amostra</b>	<b>m (g)</b>	<b>V (ml)</b>
1	2	2,042	12,75
		2,065	12,90
2	2	2,088	12,65
		2,094	12,80
3	2	2,022	12,20
		2,092	12,60
4	2	2,166	14,10
		2,032	13,15
5	2	2,012	20,10
		2,044	20,30
6	2	2,056	20,70
		2,054	20,60
7	2	2,047	16,65
		2,079	16,90
8	2	2,050	13,60
		2,064	13,60
9	2	2,046	21,45
		2,041	21,10
10	2	2,094	17,40
		2,017	16,80
11	2	2,016	20,00
		2,017	20,00
12	2	2,044	21,15
		2,022	21,05
13	2	2,075	21,50
		2,035	21,10

14	2	2,107	22,20
		2,044	21,50
15	2	2,177	19,50
		2,012	18,00
16	2	2,025	20,5
		2,031	20,60
17	2	2,057	20,45
		2,021	20,10
18	2	2,052	21,40
		2,030	21,20
19	2	2,010	20,40
		2,034	20,60
20	2	2,128	21,60
		2,124	21,50
21	2	2,026	21,20
		2,039	21,40
22	2	2,028	20,60
		2,025	20,60
23	2	2,046	18,40
		2,010	18,10
24	2	2,001	16,30
		2,014	16,50
25	2	2,022	15,60
		2,048	15,70
26	2	2,034	29,60
		2,009	29,30
27	2	2,028	16,40
		2,022	16,30
28	2	2,024	14,90
		2,006	14,70

29	2	2,022	15,6
		2,048	15,7
30	2	2,023	18,5
		2,048	18,75
31	2	2,021	19,1
		2,041	19,2
32	2	2,044	19,3
		2,020	19,1
33	2	2,014	25,5
		2,019	25,6
34	2	2,011	26,3
		2,045	26,7
35	2	2,019	26,80
		2,030	27,00
36	2	2,016	27,10
		2,066	27,70
37	2	2,029	21,20
		2,008	20,90
38	2	2,043	17,20
		2,039	17,20
39	2	2,030	31,4
		2,039	31,65
40	2	2,011	26,40
		2,017	26,50
41	2	2,053	31,10
		2,061	31,30
42	2	2,100	32,10
		2,051	31,40

**Anexo 7.4 - Registo de concentração e densidades aplicado as amostras solução amoniacal**

Nº IBC	Quantidade Da amostra	% (p/p) NH3	Média concentração % (p/p) NH3	Densidade mg/kg
1	2	10,61	10,61	0,955
		10,61		
2	2	10,29	10,34	0,953
		10,38		
3	2	10,24	10,24	0,953
		10,23		
4	2	11,05	11,03	0,950
		10,99		
5	2	16,97	16,92	0,932
		16,87		
6	2	17,10	17,07	0,932
		17,03		
7	2	13,81	13,81	0,940
		13,80		
8	2	11,27	11,23	0,950
		11,19		
9	2	17,81	17,69	0,930
		17,56		
10	2	14,11	14,13	0,941
		14,15		
11	2	16,85	16,85	0,933
		16,84		
12	2	17,68	17,63	0,930
		17,58		
13	2	17,60	17,61	0,930
		17,61		
14	2	17,90	17,88	0,929
		17,87		
15	2	15,21	15,21	0,938
		15,20		
16	2	17,20	17,21	0,931
		17,23		

17	2	16,89	16,89	0,932
		16,89		
18	2	17,71	17,73	0,930
		17,74		
19	2	17,24	17,22	0,931
		17,20		
20	2	17,24	17,22	0,931
		17,19		
21	2	17,77	17,80	0,929
		17,83		
22	2	17,25	17,27	0,931
		17,28		
23	2	15,30	15,29	0,937
		15,28		
24	2	13,92	13,88	0,942
		13,84		
25	2	13,10	13,06	0,944
		13,02		
26	2	24,72	24,75	0,908
		24,77		
27	2	13,80	13,78	0,942
		13,76		
28	2	12,57	12,54	0,946
		12,51		
29	2	13,17	13,13	0,944
		13,09		
30	2	15,61	15,62	0,936
		15,63		
31	2	16,13	16,09	0,935
		16,06		
32	2	16,12	16,13	0,935
		16,14		
33	2	21,61	21,63	0,918
		21,64		

34	2	22,32	22,30	0,916
		22,29		
35	2	22,66	22,68	0,914
		22,70		
36	2	22,95	22,92	0,914
		22,89		
37	2	17,83	17,80	0,929
		17,77		
38	2	14,37	14,38	0,940
		14,40		
39	2	26,40	26,45	0,903
		26,50		
40	2	22,41	22,42	0,915
		22,43		
41	2	25,86	25,89	0,905
		25,92		
42	2	26,09	26,11	0,904
		26,13		

### Anexo 7.5 – Densidade da amónia função da Temperatura e Concentração

Temp. [°C]	Concentração de Amónia [%q/p]													
	20,00	20,25	20,50	20,75	21,00	21,25	21,50	21,75	22,00	22,25	22,50	22,75	23,00	23,25
10,0	927,4	926,6	925,9	925,2	924,5	923,7	923,0	922,3	921,5	920,8	920,1	919,3	918,6	917,9
10,5	927,2	926,4	925,7	925,0	924,2	923,5	922,8	922,0	921,3	920,6	919,8	919,1	918,4	917,6
11,0	927,0	926,2	925,5	924,8	924,0	923,3	922,5	921,8	921,1	920,3	919,6	918,9	918,1	917,4
11,5	926,8	926,0	925,3	924,6	923,8	923,1	922,3	921,6	920,9	920,1	919,4	918,6	917,9	917,2
12,0	926,6	925,8	925,1	924,3	923,6	922,8	922,1	921,4	920,6	919,9	919,1	918,4	917,7	916,9
12,5	926,4	925,6	924,9	924,1	923,4	922,6	921,9	921,1	920,4	919,7	918,9	918,2	917,4	916,7
13,0	926,2	925,4	924,7	923,9	923,2	922,4	921,7	920,9	920,2	919,4	918,7	917,9	917,2	916,4
13,5	926,0	925,2	924,5	923,7	923,0	922,2	921,5	920,7	919,9	919,2	918,4	917,7	916,9	916,2
14,0	925,8	925,0	924,3	923,5	922,7	922,0	921,2	920,5	919,7	919,0	918,2	917,4	916,7	915,9
14,5	925,6	924,8	924,1	923,3	922,5	921,8	921,0	920,3	919,5	918,7	918,0	917,2	916,4	915,7
15,0	925,4	924,6	923,8	923,1	922,3	921,6	920,8	920,0	919,3	918,5	917,7	917,0	916,2	915,4
15,5	925,1	924,3	923,6	922,8	922,1	921,3	920,5	919,8	919,0	918,2	917,5	916,7	915,9	915,2
16,0	924,8	924,1	923,3	922,5	921,8	921,0	920,3	919,5	918,7	918,0	917,2	916,4	915,7	914,9
16,5	924,6	923,8	923,0	922,3	921,5	920,7	920,0	919,2	918,4	917,7	916,9	916,2	915,4	914,6
17,0	924,3	923,5	922,8	922,0	921,2	920,5	919,7	918,9	918,2	917,4	916,6	915,9	915,1	914,3
17,5	924,1	923,3	922,5	921,7	921,0	920,2	919,4	918,7	917,9	917,1	916,4	915,6	914,8	914,1
18,0	923,8	923,0	922,2	921,5	920,7	919,9	919,2	918,4	917,6	916,9	916,1	915,3	914,6	913,8
18,5	923,5	922,8	922,0	921,2	920,4	919,7	918,9	918,1	917,4	916,6	915,8	915,1	914,3	913,5
19,0	923,3	922,5	921,7	920,9	920,2	919,4	918,6	917,9	917,1	916,3	915,6	914,8	914,0	913,2
19,5	923,0	922,2	921,4	920,7	919,9	919,1	918,4	917,6	916,8	916,1	915,3	914,5	913,7	913,0
20,0	922,7	922,0	921,2	920,4	919,6	918,9	918,1	917,3	916,6	915,8	915,0	914,2	913,5	912,7
20,5	922,5	921,7	920,9	920,2	919,4	918,6	917,8	917,1	916,3	915,5	914,8	914,0	913,2	912,4
21,0	922,3	921,5	920,7	919,9	919,2	918,4	917,6	916,8	916,0	915,3	914,5	913,7	912,9	912,2
21,5	922,0	921,3	920,5	919,7	918,9	918,1	917,4	916,6	915,8	915,0	914,2	913,5	912,7	911,9
22,0	921,8	921,0	920,2	919,5	918,7	917,9	917,1	916,3	915,5	914,8	914,0	913,2	912,4	911,6
22,5	921,6	920,8	920,0	919,2	918,4	917,6	916,9	916,1	915,3	914,5	913,7	912,9	912,1	911,4
23,0	921,3	920,6	919,8	919,0	918,2	917,4	916,6	915,8	915,0	914,2	913,5	912,7	911,9	911,1
23,5	921,1	920,3	919,5	918,7	917,9	917,2	916,4	915,6	914,8	914,0	913,2	912,4	911,6	910,8
24,0	920,9	920,1	919,3	918,5	917,7	916,9	916,1	915,3	914,5	913,7	912,9	912,1	911,3	910,6
24,5	920,7	919,9	919,1	918,3	917,5	916,7	915,9	915,1	914,3	913,5	912,7	911,9	911,1	910,3
25,0	920,4	919,6	918,8	918,0	917,2	916,4	915,6	914,8	914,0	913,2	912,4	911,6	910,8	910,0
25,5	920,1	919,3	918,5	917,7	916,9	916,1	915,3	914,5	913,7	912,9	912,1	911,3	910,5	909,7
26,0	919,9	919,1	918,3	917,5	916,7	915,8	915,0	914,2	913,4	912,6	911,8	911,0	910,2	909,4
26,5	919,6	918,8	918,0	917,2	916,4	915,6	914,8	913,9	913,1	912,3	911,5	910,7	909,9	909,1
27,0	919,3	918,5	917,7	916,9	916,1	915,3	914,5	913,7	912,8	912,0	911,2	910,4	909,6	908,8
27,5	919,1	918,2	917,4	916,6	915,8	915,0	914,2	913,4	912,6	911,7	910,9	910,1	909,3	908,5
28,0	918,8	918,0	917,2	916,3	915,5	914,7	913,9	913,1	912,3	911,4	910,6	909,8	909,0	908,2
28,5	918,5	917,7	916,9	916,1	915,2	914,4	913,6	912,8	912,0	911,1	910,3	909,5	908,7	907,9
29,0	918,2	917,4	916,6	915,8	915,0	914,1	913,3	912,5	911,7	910,9	910,0	909,2	908,4	907,6
29,5	918,0	917,1	916,3	915,5	914,7	913,9	913,0	912,2	911,4	910,6	909,7	908,9	908,1	907,3
30,0	917,7	916,9	916,0	915,2	914,4	913,6	912,7	911,9	911,1	910,3	909,4	908,6	907,8	907,0
30,5	917,5	916,6	915,8	915,0	914,2	913,3	912,5	911,7	910,8	910,0	909,2	908,4	907,5	906,7
31,0	917,2	916,4	915,6	914,8	913,9	913,1	912,3	911,4	910,6	909,8	908,9	908,1	907,3	906,5
31,5	917,0	916,2	915,4	914,5	913,7	912,9	912,0	911,2	910,4	909,5	908,7	907,9	907,0	906,2
32,0	916,8	916,0	915,1	914,3	913,5	912,6	911,8	910,9	910,1	909,3	908,4	907,6	906,8	905,9
32,5	916,6	915,7	914,9	914,1	913,2	912,4	911,5	910,7	909,9	909,0	908,2	907,4	906,5	905,7
33,0	916,3	915,5	914,7	913,8	913,0	912,1	911,3	910,5	909,6	908,8	907,9	907,1	906,3	905,4
33,5	916,1	915,3	914,4	913,6	912,7	911,9	911,1	910,2	909,4	908,5	907,7	906,9	906,0	905,2
34,0	915,9	915,0	914,2	913,4	912,5	911,7	910,8	910,0	909,1	908,3	907,5	906,6	905,8	904,9
34,5	915,7	914,8	914,0	913,1	912,3	911,4	910,6	909,7	908,9	908,0	907,2	906,4	905,5	904,7
35,0	915,4	914,6	913,7	912,9	912,0	911,2	910,3	909,5	908,6	907,8	907,0	906,1	905,3	904,4

Temp. [°C]	Concentração de Amônia [%p/p]													
	23,50	23,75	24,00	24,25	24,50	24,75	25,00	25,25	25,50	25,75	26,00	26,25	26,50	26,75
10,0	917,2	916,4	915,7	915,0	914,2	913,5	912,8	912,1	911,3	910,5	909,9	909,1	908,4	907,7
10,5	919,9	916,2	915,4	914,7	914,0	913,2	912,5	911,8	911,0	910,3	909,6	908,8	908,1	907,4
11,0	916,7	915,9	915,2	914,5	913,7	913,0	912,2	911,5	910,8	910,0	909,3	908,6	907,8	907,1
11,5	918,4	915,7	914,9	914,2	913,5	912,7	912,0	911,2	910,5	909,8	909,0	908,3	907,5	906,8
12,0	916,2	915,4	914,7	913,9	913,2	912,5	911,7	911,0	910,2	909,5	908,7	908,0	907,2	906,5
12,5	915,9	915,2	914,4	913,7	912,9	912,2	911,4	910,7	909,9	909,2	908,5	907,7	907,0	906,2
13,0	915,7	914,9	914,2	913,4	912,7	911,9	911,2	910,4	909,7	908,9	908,2	907,4	906,7	905,9
13,5	915,4	914,7	913,9	913,2	912,4	911,7	910,9	910,1	909,4	908,6	907,9	907,1	906,4	905,6
14,0	915,2	914,4	913,7	912,9	912,1	911,4	910,6	909,9	909,1	908,4	907,6	906,8	906,1	905,3
14,5	914,9	914,2	913,4	912,6	911,9	911,1	910,4	909,6	908,8	908,1	907,3	906,6	905,8	905,0
15,0	914,7	913,9	913,1	912,4	911,6	910,9	910,1	909,3	908,6	907,8	907,0	906,3	905,5	904,7
15,5	914,4	913,6	912,9	912,1	911,3	910,6	909,8	909,0	908,3	907,5	906,8	906,0	905,2	904,5
16,0	914,1	913,4	912,6	911,8	911,1	910,3	909,5	908,8	908,0	907,2	906,5	905,7	904,9	904,2
16,5	913,9	913,1	912,3	911,6	910,8	910,0	909,3	908,5	907,7	907,0	906,2	905,4	904,7	903,9
17,0	913,6	912,8	912,0	911,3	910,5	909,7	909,0	908,2	907,4	906,7	905,9	905,1	904,4	903,6
17,5	913,3	912,5	911,8	911,0	910,2	909,5	908,7	907,9	907,2	906,4	905,6	904,9	904,1	903,3
18,0	913,0	912,3	911,5	910,7	909,9	909,2	908,4	907,6	906,9	906,1	905,3	904,6	903,8	903,0
18,5	912,7	912,0	911,2	910,4	909,7	908,9	908,1	907,4	906,6	905,8	905,1	904,3	903,5	902,7
19,0	912,5	911,7	910,9	910,2	909,4	908,6	907,9	907,1	906,3	905,5	904,8	904,0	903,2	902,5
19,5	912,2	911,4	910,7	909,9	909,1	908,3	907,6	906,8	906,0	905,3	904,5	903,7	902,9	902,2
20,0	911,9	911,2	910,4	909,6	908,8	908,1	907,3	906,5	905,8	905,0	904,2	903,4	902,7	901,9
20,5	911,7	910,9	910,1	909,3	908,6	907,8	907,0	906,2	905,5	904,7	903,9	903,1	902,4	901,6
21,0	911,4	910,6	909,8	909,0	908,3	907,5	906,7	905,9	905,2	904,4	903,6	902,8	902,1	901,3
21,5	911,1	910,3	909,6	908,8	908,0	907,2	906,4	905,6	904,9	904,1	903,3	902,5	901,7	901,0
22,0	910,8	910,1	909,3	908,5	907,7	906,9	906,1	905,4	904,6	903,8	903,0	902,2	901,4	900,7
22,5	910,6	909,8	909,0	908,2	907,4	906,6	905,9	905,1	904,3	903,5	902,7	901,9	901,1	900,4
23,0	910,3	909,5	908,7	907,9	907,1	906,4	905,6	904,8	904,0	903,2	902,4	901,6	900,8	900,0
23,5	910,0	909,2	908,4	907,7	906,9	906,1	905,3	904,5	903,7	902,9	902,1	901,3	900,5	899,7
24,0	909,8	909,0	908,2	907,4	906,6	905,8	905,0	904,2	903,4	902,6	901,8	901,0	900,2	899,4
24,5	909,5	908,7	907,9	907,1	906,3	905,5	904,7	903,9	903,1	902,3	901,5	900,7	899,9	899,1
25,0	909,2	908,4	907,6	906,8	906,0	905,2	904,4	903,6	902,8	902,0	901,2	900,4	899,6	898,8
25,5	908,9	908,1	907,3	906,5	905,7	904,9	904,1	903,3	902,5	901,7	900,9	900,1	899,3	898,5
26,0	908,6	907,8	907,0	906,2	905,4	904,6	903,8	903,0	902,2	901,3	900,5	899,7	898,9	898,1
26,5	908,3	907,5	906,7	905,9	905,1	904,3	903,5	902,7	901,9	901,1	900,2	899,4	898,6	897,8
27,0	908,0	907,2	906,4	905,6	904,8	903,9	903,1	902,3	901,5	900,7	899,9	899,1	898,3	897,4
27,5	907,7	906,9	906,0	905,2	904,4	903,6	902,8	902,0	901,2	900,4	899,5	898,7	897,9	897,1
28,0	907,4	906,6	905,7	904,9	904,1	903,3	902,5	901,7	900,8	900,0	899,2	898,4	897,6	896,8
28,5	907,1	906,2	905,4	904,6	903,8	903,0	902,1	901,3	900,5	899,7	898,9	898,1	897,2	896,4
29,0	906,7	905,9	905,1	904,3	903,5	902,6	901,8	901,0	900,2	899,4	898,5	897,7	896,9	896,1
29,5	906,4	905,6	904,8	904,0	903,1	902,3	901,5	900,7	899,9	899,0	898,2	897,4	896,6	895,7
30,0	906,1	905,3	904,5	903,7	902,8	902,0	901,2	900,4	899,5	898,7	897,9	897,0	896,2	895,4
30,5	905,9	905,0	904,2	903,4	902,6	901,7	900,9	900,1	899,3	898,4	897,6	896,8	895,9	895,1
31,0	905,6	904,8	904,0	903,1	902,3	901,5	900,6	899,8	899,0	898,1	897,3	896,5	895,7	894,8
31,5	905,4	904,5	903,7	902,9	902,0	901,2	900,4	899,5	898,7	897,9	897,0	896,2	895,4	894,5
32,0	905,1	904,3	903,4	902,6	901,8	900,9	900,1	899,3	898,4	897,6	896,8	895,9	895,1	894,3
32,5	904,9	904,0	903,2	902,3	901,5	900,7	899,8	899,0	898,2	897,3	896,5	895,6	894,8	894,0
33,0	904,6	903,8	902,9	902,1	901,2	900,4	899,6	898,7	897,9	897,0	896,2	895,4	894,5	893,7
33,5	904,3	903,5	902,7	901,8	901,0	900,1	899,3	898,5	897,6	896,8	895,9	895,1	894,2	893,4
34,0	904,1	903,2	902,4	901,6	900,7	899,9	899,0	898,2	897,3	896,5	895,7	894,8	894,0	893,1
34,5	903,8	903,0	902,1	901,3	900,4	899,6	898,8	897,9	897,1	896,2	895,4	894,5	893,7	892,8
35,0	903,6	902,7	901,9	901,0	900,2	899,3	898,5	897,6	896,8	895,9	895,1	894,2	893,4	892,6

Tempo 20°C	Concentração de Amônia (%P/P)				
	10	15	20	25	30
Densidade (mg/kg)	953,5	938,1	922,7	907,3	891,9

**Anexo 7.6 - Registo das massas do IBC, antes do filtro cartucho 801-G e depois do filtro coalescedor 803-G**

Direto do IBC				Antes do coalescedor			Depos do coalescedor		
Nº IBC	m <sub>i</sub> (g)	m <sub>r</sub> (g)	Δ <sub>o</sub> (g)	m <sub>i</sub> (g)	m <sub>r</sub> (g)	Δ <sub>o</sub> (g)	m <sub>i</sub> (g)	m <sub>r</sub> (g)	Δ <sub>o</sub> (g)
1	-	-	-	89,0766	89,0831	0,0065	85,2942	85,2999	0,0057
2	-	-	-	85,3355	85,3397	0,0042	85,3331	85,3374	0,0043
3	-	-	-	89,1231	89,1283	0,0052	85,3032	85,3077	0,0045
4	-	-	-	89,1202	89,1262	0,0060	85,3074	85,3128	0,0054
5	-	-	-	89,1271	89,1288	0,0017	85,3093	85,3108	0,0015
6	-	-	-	89,1299	89,1317	0,0018	85,3128	85,3144	0,0016
7	-	-	-	89,1365	89,1415	0,0050	85,3201	85,3244	0,0043
8	-	-	-	89,1350	89,1402	0,0052	85,3177	85,3225	0,0048
9	-	-	-	89,1320	89,1372	0,0052	85,3150	85,3196	0,0046
10	34,9644	34,9894	0,0250	89,0240	89,0368	0,0128	85,2837	85,2918	0,0081
11	34,9633	34,997	0,0337	89,0240	89,0368	0,0128	85,2837	85,2918	0,0081
12	34,9620	34,9856	0,0236	89,0210	89,0311	0,0101	85,2825	85,3226	0,0401
13	89,0082	89,0223	0,0141	85,2779	85,2879	0,0100	89,0135	89,0327	0,0192
14	34,9606	34,977	0,0164	85,2754	85,2859	0,0105	34,9603	34,9811	0,0208
15	34,9566	34,9656	0,0090	85,2696	85,2798	0,0102	89,0042	89,0164	0,0122
16	34,9510	34,9658	0,0148	88,9958	89,0001	0,0043	89,0002	89,0041	0,0039
17	34,9490	34,9752	0,0262	88,9797	88,9935	0,0138	88,9936	88,9977	0,0041
18	34,9431	34,9901	0,0470	34,9456	34,9647	0,0191	88,9746	88,9857	0,0111
19	34,9336	34,9472	0,0136	34,9377	34,9531	0,0154	88,9681	88,9803	0,0122
20	34,9186	34,9359	0,0173	34,9294	34,9410	0,0116	88,9546	88,9654	0,0108
21	34,9148	34,9295	0,0147	34,9223	34,9427	0,0204	88,9210	88,9343	0,0133
22	34,9107	34,9255	0,0148	88,8905	88,9033	0,0128	88,8867	88,9009	0,0142
23	88,8720	88,8909	0,0189	34,9026	34,9134	0,0108	88,8734	88,8830	0,0096
24	88,8634	88,8824	0,0190	88,8677	88,8836	0,0159	34,9004	34,9153	0,0149
25	34,8948	34,9113	0,0165	34,8990	34,9153	0,0163	88,8583	88,8731	0,0148
26	88,8512	88,8727	0,0215	34,8968	34,9153	0,0185	88,8558	88,8706	0,0148
27	34,8894	34,9005	0,0111	34,8907	34,9002	0,0095	88,8287	88,8410	0,0123
28	34,8868	34,9047	0,0179	88,8204	88,8358	0,0154	88,8157	88,8300	0,0143
29	88,7963	88,8013	0,0050	88,7587	88,7627	0,0040	88,8056	88,8103	0,0047
30	34,8767	34,8803	0,0036	88,7907	88,7938	0,0031	88,7820	88,7853	0,0033
31	34,8712	34,8763	0,0051	34,8745	34,8777	0,0032	88,7741	88,7772	0,0031
32	34,8672	34,8718	0,0046	34,8695	34,8726	0,0031	88,7652	88,7677	0,0025

33	85,2116	85,2151	0,0035	34,8628	34,8647	0,0019	88,7535	88,7546	0,0011
34	34,8672	34,8718	0,0046	85,2095	85,2113	0,0018	88,7493	88,7508	0,0015
35	85,2060	85,2085	0,0025	34,8607	34,8638	0,0031	88,7441	88,7450	0,0009
36	34,8537	34,8584	0,0047	85,2023	85,2067	0,0044	88,7375	88,7394	0,0019
37	85,1895	85,2383	0,0488	85,1952	85,249	0,0538	85,1789	85,1807	0,0018
38	34,8475	34,8515	0,0040	34,8501	34,8525	0,0024	88,7235	88,7261	0,0026
39	85,1761	85,1914	0,0153	34,8465	34,8550	0,0085	88,7178	88,7257	0,0079
40	88,7061	88,7166	0,0105	34,8421	34,8532	0,0111	88,7162	88,7256	0,0094
41	34,8401	34,8796	0,0395	34,8421	34,8532	0,0111	88,7113	88,7180	0,0067
42	34,8398	34,8509	0,0111	88,7031	88,7124	0,0093	88,7089	88,7174	0,0085

**Anexo 7.7 - Resultado da concentração de resíduo aplicado ao IBC, filtro cartucho 801G e filtro coalescedor 803G em função do caudal**

Nº IBC	FT (dm <sup>3</sup> /min)	Resíduo (direto do IBC) mg/kg	Resíduo 801G (antes do coalescedor) mg/kg	Resíduo 803G (depois do coalescedor) mg/kg
1	17,0	-	68,1	59,7
2	>20	-	44,1	45,1
3	>20	-	54,6	47,2
4	>20	-	63,3	56,8
5	<20	-	18,2	16,1
6	17,4	-	19,3	17,2
7	17,5	-	53,1	45,7
8	17,0	-	54,7	50,5
9	17,5	-	55,9	49,5
10	20,0	265,7	136,0	86,1
11	20,0	361,2	108,3	429,8
12	16,0	253,8	107,5	206,5
13	16,0	151,6	112,9	223,7
14	18,5	176,5	109,8	131,3
15	10,0	95,9	45,8	41,5
16	9,2	159,0	48,3	44,0
17	9,2	281,1	148,1	119,1
18	9,4	505,4	205,4	131,2
19	9,3	146,1	165,4	116,0
20	9,0	185,8	124,6	172,9
21	9,0	158,2	219,6	143,2
22	9,0	159,0	137,5	152,5
23	18,0	201,7	115,3	102,5
24	18,4	201,7	168,8	158,2
25	18,0	174,8	172,7	156,8
26	18,0	236,8	203,7	163,0
27	15,0	117,8	100,8	130,6
28	18,0	189,2	162,8	151,2
29	4,5	53,0	42,4	49,8

30	8,5	38,5	33,1	35,3
31	6,0	54,5	34,2	33,2
32	6,5	49,2	33,2	26,7
33	8,5	38,1	20,7	12,0
34	8,5	50,2	19,7	16,4
35	10,0	27,4	33,9	9,8
36	10,0	51,4	48,1	20,8
37	10,5	525,3	579,1	543,6
38	10,5	42,6	25,5	27,7
39	10,0	169,4	94,1	87,5
40	10,0	114,8	121,3	102,7
41	10,0	436,5	122,7	74,0
42	10,0	122,8	102,9	94,0

**Anexo 7.8 - Registo do teor óleo e resíduo das amostras da amónia com uma única passagem**

N.º Ensaio	%(p/p) NH <sub>3</sub>	Quantidade	E. B	IBC	A1	A2
1	15,87	m <sub>1</sub> (g)	65,2758	71,9004	65,7519	68,9243
		m <sub>2</sub> (g)	65,2756	71,8998	65,7516	68,9240
		C <sub>óleo</sub> (mg/kg)	0,0002	4,0	1,5	0,0
		m <sub>1</sub> (g)	67,8597	71,9662	70,5264	66,3119
		m <sub>2</sub> (g)	67,8595	71,9614	70,5202	66,3061
		C <sub>resíduo</sub> (mg/kg)	0,0002	30,67	30,5	29,0
		C <sub>óleo + resíduo</sub> (mg/kg)	0,0004	34,67	32,0	29,0
2	15,49	m <sub>1</sub> (g)	68,2134	65,2794	73,6775	69,6413
		m <sub>2</sub> (g)	68,2134	65,2789	73,6771	69,6412
		C <sub>óleo</sub> (mg/kg)	0,0000	2,5	2,0	0,5
		m <sub>1</sub> (g)	72,6089	64,6772	69,4773	79,6062
		m <sub>2</sub> (g)	72,6086	64,6649	69,4639	79,5920
		m <sub>resíduo</sub> (mg/kg)	0,0003	82,0	67,0	71,0
		C <sub>óleo + resíduo</sub> (mg/kg)	0,0003	84,5	69,0	71,5
3	10,85	m <sub>1</sub> (g)	65,2723	71,8989	73,6752	69,6387
		m <sub>2</sub> (g)	65,2719	71,8962	73,6735	69,6376
		C <sub>óleo</sub> (mg/kg)	0,0004	15,33	8,5	5,5
		m <sub>1</sub> (g)	67,8577	71,9730	70,5359	79,6029
		m <sub>2</sub> (g)	67,8571	71,9590	70,5178	79,5889
		C <sub>resíduo</sub> (mg/kg)	0,0006	93,3	90,5	70,0
		C <sub>óleo + resíduo</sub> (mg/kg)	0,0010	108,66	99,0	75,5
4	16,94	m <sub>1</sub> (g)	68,2127	65,2796	65,7511	68,9222
		m <sub>2</sub> (g)	68,2128	65,2783	65,7507	68,9222
		C <sub>óleo</sub> (mg/kg)	0,0000	8,67	2,0	0,0
		m <sub>1</sub> (g)	72,6071	64,6687	69,4671	66,3090
		m <sub>2</sub> (g)	72,6068	64,6629	69,4616	66,3042
		C <sub>resíduo</sub> (mg/kg)	0,0003	38,67	27,5	24,0
		C <sub>óleo + resíduo</sub> (mg/kg)	0,0003	47,34	29,5	24,0

**Anexo 7.9 - Registo do teor óleo e resíduo retirado diretamente do tanque 5164-F**

<b>N.º Teste</b>	<b>Quantidade</b>	<b>E. B</b>	<b>18:30</b>	<b>19:30</b>	<b>21:30</b>
1	m <sub>1</sub> (g)	65,2784	71,9037	65,7542	68,9263
	m <sub>2</sub> (g)	65,2784	71,9031	65,7535	68,9264
	C óleo (mg/kg)	0,0002	4,0	3,5	0,0
	m <sub>1</sub> (g)	67,8622	71,9764	70,5415	66,3252
	m <sub>2</sub> (g)	67,8619	71,9633	70,5223	66,3088
	C resíduo (mg/kg)	0,0003	87,33	91,0	82,0
	C óleo + resíduo (mg/kg)	0,0005	91,33	94,5	82,0
<b>%(p/p) NH<sub>3</sub></b>	-		17,70	17,79	17,74