

JOÃO RÚBEN
PONTES CORREIA

**RACIONALIZAÇÃO DE SOLUÇÃO
AMONIACAL TRATADA E
INCORPORAÇÃO NO CICLO DE
PRODUÇÃO DA AMÓNIA**

Relatório de Estágio do Mestrado em Engenharia
Biológica e Química

ORIENTADORA

Professora Doutora Lurdes Gameiro

SUPERVISOR

Engenheiro Hugo Carapinha

Dezembro 2021

JOÃO RÚBEN
PONTES CORREIA

**RACIONALIZAÇÃO DE SOLUÇÃO
AMONIACAL TRATADA E
INCORPORAÇÃO NO CICLO DE
PRODUÇÃO DA AMÓNIA**

JÚRI

Presidente: Professora Doutora Maria de Fátima Nunes Serralha, ESTBarreiro/IPS

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

Vogal: Professor Doutor Diogo Miguel Franco dos Santos, Instituto Superior Técnico, Universidade de Lisboa

Dezembro 2021

Agradecimentos

Com a finalização de mais uma etapa, o fim do estágio curricular, que considero ter sido um sucesso, desenvolvi inúmeras competências, desde conhecimento científico, visão empresarial e gestão de conhecimento, que reforçaram o meu desenvolvimento pessoal e profissional. Desta forma, queria agradecer a todos os que de alguma maneira contribuíram para a finalização desta fase do meu percurso estudantil/profissional.

Em primeiro lugar queria agradecer à ADP Fertilizantes, por ter me aceite como estagiário nas suas instalações do Lavradio, nomeadamente no Sector de Produção, Armazenagem e Expedição de Amónia.

Em segundo lugar, e em especial, queria agradecer ao meu orientador da ADP Fertilizantes, Engenheiro Hugo Carapinha, pela excelente pessoa que é, por todo o tempo despendido, os conhecimentos partilhados, espaço partilhado, e por ter-me proporcionado um ambiente familiar desde o primeiro dia.

Agradecer a toda a equipa, chefes de turno, laboratório, escritórios e a todos os demais.

À Professora Doutora Engenheira Lurdes Gameiro, pelo seu tempo despendido, desde opiniões, por todos os conhecimentos transmitidos até hoje.

Quero que saibam que a vós serei eternamente grato, por terem-me guiado, aconselhado, proporcionado experiências únicas e por me terem feito crescer.

A todos, o meu muito obrigado!

Resumo

O presente relatório descreve as atividades elaboradas durante o Estágio Curricular que foi desenvolvido na empresa ADP Fertilizantes, S.A., uma empresa líder na Península Ibérica neste sector, com mais de 100 anos de experiência desenvolvida e acumulada, dando prioridade continua no melhoramento dos processos e produtos, tendo sempre como prioridade o cliente.

Seguindo este conceito, o presente estágio curricular teve o seu desenvolvimento nas instalações da ADP Fertilizantes, mais concretamente na Unidade Fabril do Lavradio, que tem como objetivo efetuar um estudo e análise do processo de aproveitamento de Amónia impura tratada e incorporação no ciclo de produção de forma a implementar melhorias no processo.

Este trabalho consistiu no estudo e posterior otimização do processo, após inicialmente ter sido feito um levantamento de todo o processo e do seu funcionamento. Prosseguiu-se com a caracterização de soluções retiradas e nos diversos pontos do processo, efetuando-se análises de concentração amoniacal, concentração de resíduo seco (RS), concentração em ferro, concentração em óleo, concentração em cloretos e acompanhamento do processo de purificação, efetuando-se controlo dos caudais da amónia nos diferentes pontos do processo. Após análise dos resultados foram feitas alterações processuais para otimização do processo.

Ao variarmos o caudal para valores superiores ao recomendado, entre os 2 L/min e os 9 L/min, onde se esperaria um aumento consecutivo da concentração do RS, tendo em consideração o estudo de D.C. Miguel (2020), previamente realizado. No entanto, não se verificou uma proporcionalidade na relação concentração de RS *versus* caudal o que pode dever-se à dinâmica de todo o sistema [1].

Mais tarde houve a necessidade de proceder à análise profunda do RS, assim procedeu-se à análise de cloretos, ferro e óleo com intuito de perceber a composição do RS. Além das análises referidas, foram ainda realizadas diversas análises à concentração da amónia filtrada, através do método de titulação com ácido sulfúrico, com intuito de saber a que concentração se encontra a amónia impura, bem como a concentração do RS para posteriormente ser feito o ajuste final para a especificação de 24,5% de amoníaco.

Palavras-Chave

Solução amoniacal, racionalização, filtração, resíduo, óleo

Abstract

This report describes the activities elaborated during the Curricular Internship that was developed in the company ADP Fertilizantes, S.A., a leading company in the Iberian Peninsula in this sector, with more than 100 years of experience developed and accumulated, continuously prioritizing the improvement of processes and products, always having as priority the client.

Following this concept, the present curricular internship had its development in the facilities of ADP Fertilizantes, more specifically in the Lavradio Manufacturing Unit, which aims to carry out a study and analysis of the process of using impure ammonia treated and incorporating in the production cycle in order to implement improvements in the process.

This work consisted of a study and subsequent optimization, where initially a survey of the whole process and its functioning was made. The characterization of solutions removed at various points in the process was carried out, performing analyses of ammoniacal concentration, dry residue concentration (DR), iron concentration, concentration in oil, concentration in chlorides and monitoring of the purification process, performing control of the flow rates at different points of the process. After analysis of the results, procedural changes were made to optimize the process.

When we change the flow rate to values higher than recommended, having varied between 2 L/min and 9 L/min, where a consecutive increase in the concentration of DR would be expected, considering the study by D.C. Miguel (2020) [1] previously performed. However, there was no proportionality in the association between DR *and flow* rate, which may be due to the dynamics of the whole system [1].

Later there was a need to perform the in-depth analysis of the DR, so chlorides, iron and oil were analysed to perceive the composition of the DR. In addition to the analyses mentioned, there are also several analyses of the concentration of filtered ammonia, using the sulphuric acid titration method, to know the concentration of impure ammonia, as well as the concentration of DR for the final adjustment to the specification of 24.5% ammonia.

Keywords

Ammoniacal solution, rationalization, filtration, residue, oil

Índice

1. INTRODUÇÃO - ENQUADRAMENTO	1
1.1. Apresentação da Empresa	2
1.1.1. História.....	2
1.1.2. UFAL.....	3
1.2. Amoníaco e suas aplicações	4
1.3. Amónia	6
1.3.1. Impurezas na amónia.....	7
1.4. Visão geral e tecnologia Pall (Filtração e Coalescência)	8
1.5. Caracterização da problemática	10
1.6. Descrição dos processos de produção	11
1.6.1. Produção de ácido nítrico – Unidade 5800.....	11
1.6.2. Produção de soluções de nitrato de amónio.....	13
1.6.3. Solução amoniacal a 24,5%.....	14
1.6.4. Produção de soluções azotadas	16
2. Metodologias Aplicadas	17
2.1. Procedimentos iniciais	17
2.2. Plano de atividades a realizar	17
2.3. Equipamentos	18
2.4. Acompanhamento da racionalização da solução amoniacal tratada e incorporada no ciclo de produção da amónia	21
2.4.1. Processo de produção da solução amoniacal sem reintegrado.....	22
2.4.2. Processo e Recolha de Amostras	24
2.5. Parte Laboratorial	26
2.5.1. Equipamentos Laboratoriais.....	26
2.5.2. Reagentes Laboratoriais	27
2.5.3. Preparação das soluções.....	28

2.6. Métodos e procedimentos	29
2.6.1. Determinação da concentração de amoníaco em solução pelo método de titulação ácido-base.....	30
2.6.2. Determinação da concentração do resíduo seco (RS) usando cápsulas de platina 31	
2.6.3. Determinação do teor de ferro em ácido	33
2.6.4. Determinação do teor de óleos e resíduo seco	35
2.7. Identificação dos perigos	39
2.7.1. Perigos associados ao Amoníaco [31]	39
2.7.2. Perigos associados à Amónia [32]	41
2.7.3. Perigos associados ao Ácido Clorídrico [33]	42
2.7.4. Perigos associados ao ácido sulfúrico [34].....	43
2.7.5. Perigos associados à solução clorídrica de 2,2-dipiridilo [35].....	44
2.7.6. Perigos associados ao Acetato de Amónio [36].....	45
2.7.7. Perigos associados ao n-hexano [37].....	46
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	49
4. Conclusões e perspetivas futuras.....	75
5. Bibliografia.....	78

Índice de Figuras

Figura 1: Exemplo de uma planta de produção de amoníaco em grande escala [10].	5
Figura 2: Tecnologia PALL – Filtração e Coalescência [22].	9
Figura 3: Métodos coalescentes [23].	9
Figura 4: Utilidades do ácido nítrico [6].	11
Figura 5: Esquema simplificado do processo de produção de ácido nítrico [6].	12
Figura 6: Processo simplificado de produção de solução de nitrato de amónio a 90% [6].	14
Figura 7: Esquema simplificado da produção de amónia [6].	15
Figura 8: Esquema de filtração de amónia [21].	16
Figura 9: Localização das recolhas de amostras.	21
Figura 10: P&ID do sistema de armazenagem e filtração de Amónia impura [21].	22
Figura 11: P&ID do sistema de produção de solução amoniacal pura, Lavradio [24].	23
Figura 12: Filtros do 804-G.	25
Figura 13: Manómetro diferencial PDI-832.	25
Figura 14: Esquema base das atividades a realizar em ordem sequencial.	29
Figura 15: Titulação da solução amoniacal com ácido sulfúrico.	31
Figura 16: Resíduo seco em cápsulas de platina.	33
Figura 17: Determinação de ferro, positivo.	35
Figura 18: Extrapolação para concentrações inferiores a 20% (p/p) NH_3 .	50
Figura 19: Gráfico da concentração de amónia em função da densidade.	51
Figura 20: Evolução do RS ao longo do tempo com indicação das receções no tanque F-5164.	52
Figura 21: Evolução do RS ao longo do tempo com indicação das mudanças de filtros.	53
Figura 22: Acompanhamento das pressões referentes ao SF1.	54
Figura 23: Filtros colmatados (804-G).	55
Figura 24: Filtro solidificado (805-G).	55

Figura 25: Cruzamento de dados da concentração de RS, Caudal e Volume entre SF1 e F-5164.	56
Figura 26: Colmatação dos filtros 804-G.	57
Figura 27: Eficiência referente ao SF1.	58
Figura 28: Cruzamento de dados de RS F-5164, RS SF1 e concentração do RS do tanque. .816-F.....	59
Figura 29: Acompanhamento das pressões referentes ao SF2.	59
Figura 30: Cruzamento de dados entre SF1, 816-F e SF2.	60
Figura 31: Coalescedor 803-G colmatado.	60
Figura 32: Filtros com defeito.	61
Figura 33: Eficiência referente ao SF2.	62
Figura 34: Comparação de RS entre tanques consecutivos (810-F e 816-F).	63
Figura 35: Nível do 806-G antes do purgado.....	63
Figura 36: Quantificação da concentração de RS, concentração de RS * (método dos óleos), Óleos e ferro nas PI.	64
Figura 37: Solução proveniente das purgas iniciais	65
Figura 38: Cloreto de ferro III.....	65
Figura 39: Esquerda: Ferro Direita: Solução Desconhecida.	66
Figura 40: Teste de ferro feito a solução filtrada proveniente das PI.	66
Figura 41: Reação da substância desconhecida com nitrato de prata.	67
Figura 42: Quantificação de RS * (método dos óleos), óleos e ferro no SF1.	68
Figura 43: Quantificação de RS * (método dos óleos), óleos e ferro no T 816-F.	69
Figura 44: Quantificação de RS * (método dos óleos), Óleos e ferro no SF2.	70
Figura 45: Análise Financeira.	74

Índice de Tabelas

Tabela 1: Utilização do amoníaco [11].....	6
Tabela 2: Características dos elementos filtrantes	18
Tabela 3: Características dos caudalímetros	19
Tabela 4: Características dos manómetros	19
Tabela 5: Características dos manómetros diferenciais.....	20
Tabela 6: Características dos medidores de pressão hidrostática	20
Tabela 7: Característica das bombas	20
Tabela 8: Característica dos tanques	21
Tabela 9: Característica dos equipamentos de laboratório	26
Tabela 10: Característica dos reagentes/padrões	27
Tabela 11: Fator de correção do ácido sulfúrico	50
Tabela 12: Subtração da coloração amarela ao ferro	71
Tabela 13: Dados referentes aos cloretos	73
Tabela I: Dados referentes às amostras	86
Tabela II: Determinação da eficiência de filtração	98
Tabela III: Pressão Manómetros.....	99
Tabela IV: Dados referentes à quantificação dos óleos, ferro e RS*(Metodologia dos óleos)	102
Tabela V: Determinação real do ferro (subtração c/ Sub. Desconhecida).....	109
Tabela VI: Volumes dos tanques.....	113
Tabela VII: Preços.....	116
Tabela VIII: Análise do lucro na incorporação da amónia filtrada na produção.....	117
Tabela IX: Densidade da amónia função da Temperatura e Concentração de 20% a 23,25%	118

Tabela X: Densidade da amónia função da Temperatura e Concentração de 23,50% a 26,75%.....	118
--	-----

Lista de Siglas e Abreviaturas

- *B – Branco*
- *C – Concentração*
- *CUF – Companhia União Fabril*
- *EB – Ensaio em Branco*
- *ETARI – Estação de Tratamento de Águas Residuais Industriais*
- *F - Filtrado*
- *f – Fator de correção*
- *FI – Indicador de Caudal (Flow Indicator)*
- *GHS – Globally Harmonized System*
- *IBC – Intermediate Bulk Container*
- *ISO – International Organization for Standardization*
- *m – Massa*
- *NH₃ – Amoníaco*
- *NH₄OH – Hidróxido de amónio*
- *O/N – Overnight*
- *P&ID – Piping and instrumentation diagram*
- *PDI – Diferencial de Pressão (Pressure Differential Indicator)*
- *PEI – Plano de Emergência Interno*
- *PI – Indicador de Pressão (Pressure Indicator)*
- *RS – Resíduo Seco*
- *SF1 – Sistema de filtração 1*
- *SF2 – Sistema de filtração 2*
- *UFAA – Unidade Fabril de Adubos de Alverca*
- *UFAL – Unidade Fabril de Adubos do Lavradio*
- *V – Volume*
- *VF – Volume Filtrado*
- *ρ – Densidade*

1. INTRODUÇÃO - ENQUADRAMENTO

O presente estágio foi realizado nas instalações da ADP Fertilizantes localizadas no Lavradio, e teve como âmbito a finalização do Mestrado em Engenharia Biológica e Química da Escola Superior de Tecnologia do Barreiro do Instituto Politécnico de Setúbal.

Neste capítulo, vamos realizar o enquadramento do trabalho, tendo em consideração a teoria aplicada ao processo de tratamento de solução amoniacal e incorporação no ciclo de produção de Amónia comercial (Solução de Hidróxido de Amónio a 24,5%) que permitirá tornar possível todo o trabalho a realizar. Vai ser referido desde o ciclo do azoto, passando pela produção de amoníaco até ao processo de incorporação de solução amoniacal no produto final de Amónia comercial.

Começando pelo princípio, o ciclo do azoto pressupõe que os animais e as plantas obtenham este composto através da ingestão de fontes que o contém. Durante o crescimento as plantas necessitam de diversos elementos essenciais para a síntese de diversos compostos e o azoto é um dos elementos mais importantes para o seu crescimento [2].

Apesar do azoto ser o principal constituinte da atmosfera, este não se encontra biologicamente disponível/acessível para a maior parte dos seres vivos, pois tem uma ligação tripla muito forte, pelo que se recorre a outras formas de serem biologicamente acessíveis aos seres vivos, nomeadamente através de iões nitrato (NO_3^-) e o amoníaco (NH_3), que podem ser obtidos através de fertilizantes com base azotada e facilmente absorvidos pelas plantas [3].

No início do século XIX, houve um aumento na procura de novas fontes de fertilizantes, o que levou a inúmeras pesquisas, onde uma das soluções encontradas foi a síntese do amoníaco. Este representa um produto de elevada importância na indústria química e no auxílio à atividade humana, nomeadamente na agricultura, refrigeração, matéria-prima na síntese de outros componentes, nomeadamente a hidróxido de amónia (NH_4OH), fertilizantes, produção de produtos químicos (exemplo: ácido nítrico), fibras e plásticos (exemplo nylon e outras poliamidas) entre muitas outras finalidades [4, 5].

No início do século XX, o amoníaco era um subproduto em fornos de coque e central a gás. Nestas indústrias, o amoníaco era formado no processo de destilação de carvão para a produção de gás urbano, conhecido como syngas, sendo rico em metano e azoto. Nos tempos atuais essa fonte de amoníaco caiu em desuso. Atualmente o método comumente usado é o de Haber-Bosch onde é utilizado como matéria-prima o diazoto (N_2) e o di-hidrogénio (H_2) ambos no estado gasoso. A fonte de azoto é atmosférica, mas o hidrogénio pode ser produzido de diversas formas, sendo através de combustíveis fósseis, biomassa, entre outros [4, 5].

1.1. Apresentação da Empresa

O estágio foi desenvolvido na ADP Fertilizantes S.A, uma empresa com raízes no ramo da indústria química, de capital privado, com sede em Alverca do Ribatejo, Portugal com mais de 100 anos de experiência desenvolvida e acumulada em produção e comercialização de fertilizantes na Europa e no Mundo, especialmente na Península Ibérica [6].

1.1.1. História

Tudo teve início no século XIX, quando Alfredo da Silva criou a Companhia União Fabril (CUF) com intuito de dar início a uma empresa que suprimisse as necessidades de produtos do mercado. Assim, devido à crescente demanda de adubos e produtos químicos para agricultura deu-se início à produção de amoníaco sintético, ureia, ácido sulfúrico, sulfato de amónio e fertilizantes compostos, no Barreiro. Em 1957, em Alverca deu-se início à criação da Nitratos de Portugal, onde eram produzidas soluções azotadas e de nitrato de cálcio, para fazer face a uma procura específica de produtos para a agricultura [7].

Em 1977, surgiu a ADP-Adubos de Portugal, S.A., resultante da privatização da Quimigal Adubos com integração das atividades de adubos e sementes da Sapec Agro, empresa que pertencia ao Grupo Sapec. Assim, esta empresa resultou de uma parceria de 50/50 entre o Grupo José de Mello e o Grupo Sapec. Dois anos mais tarde, a parte do Grupo Sapec foi comprada pelo Grupo José de Mello através de holding CUF, ficando assim o único acionista. Em 2009 foi adquirida pelo Grupo Fertiberia, passando a sua denominação social para ADP Fertilizantes, S.A. [7].

O pico de produção atingido pela CUF, deu-se nos anos 80, com integração de duas grandes empresas adubeiras em Portugal, concernentes aos grupos Quimigal e Sapec com grande destaque na comercialização e produção de fertilizantes da Europa, sobretudo na Península Ibérica [8].

Atualmente a ADP Fertilizantes produz desde adubos clássicos a adubos de carácter mais específico, sendo possível estes serem sólidos, líquidos claros, líquidos foliares ou bioestimuladores.

Os adubos clássicos são produtos que apresentam elevadas teores de elementos nutritivos, particularmente macronutrientes principais, como o azoto, fósforo e potássio, podendo ser estes elementares ou compostos. Atuam de forma essencialmente direta, tendo assim uma absorção dos nutrientes. Referem-se, por exemplo o Foskamónio, Fosfonitro, Nitrolusal, entre outros [7].

Com o passar dos anos foi necessário inovar e pesquisar novas matérias-primas e novas tecnologias de fabrico, dando origem assim a adubos mais direcionados/específicos e adaptados a todas as culturas e necessidades que permitem ao agricultor ter maior produção. Este têm na sua composição os macronutrientes primários (azoto, fósforo e potássio) bem como os macronutrientes secundários (cálcio, magnésio e enxofre) e os micronutrientes (ferro, manganês, zinco, cobre, boro, molibdénio, cloro e até matéria orgânica), dando origem a adubos com utilidade mais específica, que são os exemplos do Plusmaster, Nergetic e Amicote [7].

Além das suas raízes na produção e comercialização de produtos para a agricultura, a ADP Fertilizantes também tem raízes na produção e comercialização de produtos para a indústria química. Estes produtos por terem grande aplicabilidade em diversas outras indústrias, por essa razão possuem elevada pureza e qualidade.

Atualmente, a ADP Fertilizantes possui três Unidades Fabris, nomeadamente a Unidade Fabril de Adubos de Alverca (UFAA), onde se localiza a sede, a Unidade Fabril de Adubos do Lavradio (UFAL) e a SOPAC – Sociedade Produtora de Adubos Compostos, S.A., em Setúbal [7]. Sendo uma empresa inovadora e competitiva, na produção e comercialização de fertilizantes para a agricultura, é líder deste mercado em Portugal e Espanha com um volume total de vendas na ordem de 92%, exportando também para diversos países da Europa, África e Oceânia [7].

1.1.2. UFAL

A Unidade Fabril de Adubos do Lavradio (UFAL) tem localização dentro do parque industrial da Baía do Tejo, S.A., no Lavradio, estando esta bem situada junto ao rio Tejo, onde permite funcionar como entreposto de amoníaco (NH_3), sendo este proveniente de navios e expede por transporte rodoviário e/ou ferroviário [7].

A capacidade de armazenamento para o amoníaco é superior a 33000 m³, distribuída em diversos tanques na unidade fabril. O tanque principal detém a capacidade de 30000 m³ operado pela Alkion Terminal Lisbon, pertencente ao grupo Alkion Terminals, multinacional operadora de portos, e parceira da ADP Fertilizantes na movimentação de amoníaco [7].

Assim sendo, este armazenamento permite à UFAL a receção de navios de grande porte com grandes capacidades, provenientes de empresas portadoras de amoníaco pertencentes ao Grupo Fertiberia, com localização na Espanha e Argélia. Tem ainda transporte ferroviário com uma capacidade de transporte em torno de 4000 m³ de amoníaco semanal, com intuito de abastecer a UFAA, em Alverca, e a SOPAC – Sociedade Produtora de Adubos Compostos, em Setúbal, empresas pertencentes ao Grupo Fertiberia em Portugal, bem como a Bondalti, em Estarreja [7].

A UFAL produz ácido nítrico, soluções de nitrato de amónio, solução amoniacal a 24,5% e soluções azotadas, através das suas diversas fábricas.

1.2. Amoníaco e suas aplicações

O amoníaco (NH₃) é um gás incolor à temperatura ambiente, que tem como característica um odor muito intenso. Tem pontos de fusão e ebulição de -77,7 °C e -33,35°C, respetivamente, e é muito solúvel em água, pois a uma temperatura de 20°C e 1 atm, um volume de água dissolve 702 volumes de amoníaco, tem uma densidade menor (0,73 kg/m³) que a do ar (1,23 kg/m³) e é formado como resultado da decomposição da maioria dos materiais orgânicos nitrogenados [3,8].

Como se pode verificar, na Equação 1 (Haber-Bosch), a produção de amoníaco é uma reação exotérmica no sentido direto da reação e, assim, quanto menor for a temperatura no reator (compreendido entre 500°C e 600°C), maior será a produção de amoníaco. Na Figura 1 apresenta-se um exemplo de uma fábrica de larga escala.



Relativamente à pressão não se verifica o mesmo, visto que temos 1 mole de N₂ a reagir com 3 moles de H₂, dando origem a 2 moles de NH₃, pode-se impulsionar a reação no sentido direto aumentando a pressão no reator (cerca de 200 bar). A catalise deste processo pode ser feita com ferro, óxido de alumínio ou óxido de potássio [10].

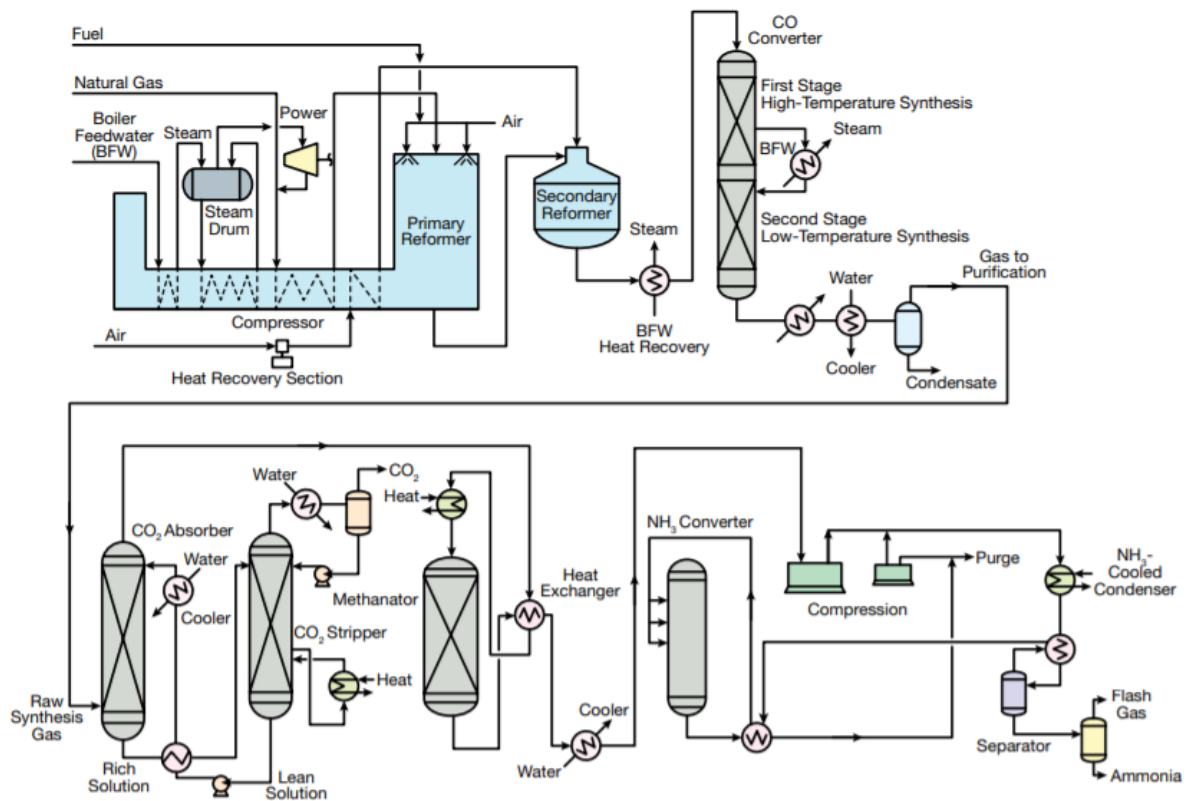


Figura 1: Exemplo de uma planta de produção de amoníaco em grande escala [11].

Cerca de 80% do amoníaco produzido tem como finalidade a indústria de fertilização, onde cerca de 48% deste é direcionado para a produção de ureia, 11% é direcionado à indústria do nitrato de amónio e 20% utilizado na produção de outros fertilizantes, como por exemplo sulfato de amónio, fosfato de amónia, entre outros [12]. Na Tabela 1 apresentam-se os diferentes usos do amoníaco:

Tabela 1: Utilização do amoníaco [12].

INDÚSTRIA	UTILIZAÇÃO
FERTILIZANTES	Produção de: <ul style="list-style-type: none"> • Ureia ((NH₂)₂CO) • Nitrato de amónio (NH₄NO₃) • Outros fertilizantes: sulfato de amónio, fosfato de amónio, fosfato diamónio, fosfato monoamónio
QUÍMICA	Síntese de: <ul style="list-style-type: none"> • Ácido nítrico (HNO₃) – Que é utilizado na fabricação de explosivos TNT, nitroglicerina que é também usado como vasodilatador • Hidrogenocarbonato de sódio, (NaHCO₃) • Carbonato de sódio (Na₂CO₃) • Cianeto de hidrogénio (HCN) • Hidrazina (N₂H₄) – Utilizado no sistema de propulsão dos foguetões
EXPLOSIVOS	<ul style="list-style-type: none"> • Nitrato de amónio (NH₄NO₃)
FIBRAS E PLÁSTICOS	<ul style="list-style-type: none"> • Nylon -[(CH₂)₄-CO-NH(CH₂)₆-NH-CO]- • Outras poliamidas
REFRIGERAÇÃO	Apesar do desuso, é/era usado: <ul style="list-style-type: none"> • Produção de gelo • Instalações de refrigeração em grande escala • Unidades de ar condicionado em edifícios e fábricas
FARMACÊUTICA	<ul style="list-style-type: none"> • Fabricação de drogas, como: <ul style="list-style-type: none"> ○ Sulfonamida ○ Nicotinamida ○ Tiamina
CELULOSE E PAPEL	<ul style="list-style-type: none"> • Sulfito de hidrogénio de amónio (NH₄HSO₃)
MINERAÇÃO E METALURGIA	<ul style="list-style-type: none"> • Nitretação (Bright anealing) • Extração de: <ul style="list-style-type: none"> ○ Zinco ○ Níquel
LIMPEZA	<ul style="list-style-type: none"> • Agente de limpeza

1.3. Amónia

A amónia, nome comercial para solução hidróxido de amónio (NH₄OH), um dos derivados do amoníaco com diversas utilidades, é incolor, com um odor sufocante, intenso e líquida à temperatura ambiente. Tem ponto de fusão e de ebulição de -57,5 °C (a 25%) e 37,7°C (a 32%) respetivamente. É encontrado na natureza na forma aquosa, conhecido também como aqua amónia, amónia líquida, solução amoniaca, entre outros. Industrialmente a concentração não pode ultrapassar os 25% (m/m) de NH₃, sendo este o limite máximo de concentração que pode ser transportado por via rodoviária e ferroviária [13].

A amónia é formada pela reação entre o amoníaco anidro (Equação 2), no estado gasoso, a água no estado líquido, sob pressão e temperatura controlados.



A amónia apresenta uma vasta panóplia de aplicações. No sector industrial pode ser utilizada na produção de tintas, fertilizantes, explosivos, sabão, detergentes, e está presente na produção de cosméticos, tratamento de efluentes, entre outros [12,14].

A diferença chave entre o amoníaco (Anexo I) e a amónia (Anexo II) é a diferença de estado físico. Enquanto o amoníaco se encontra no estado gasoso em condições de pressão e temperatura normais, a amónia encontra-se no estado líquido. O material utilizado para armazenar é diferente também, pois para o amoníaco os materiais têm de ser mais resistentes [16].

1.3.1. Impurezas na amónia

Como em todos os processos industriais, existe sempre geração de efluentes que têm de ser minimizados e/ou sujeitos a tratamentos ou então reintroduzidos no processo de produção, minimizando assim diversos custos inerentes [16].

Em 1892 H. von Strombeck, realizou diversos estudos onde determinou as principais impurezas presentes na amónia, sendo estas água, álcoois metílicos, etílico e isopropílico, acetona e dióxido de carbono na forma de carbonato de amónio. Foram encontrados também óleos, areias, óxidos de ferro e sulfureto de ferro, que podem ter tido origem durante o processo de liquefação ou no material dos recipientes (tanques, etc) [17].

Dependendo do processo utilizado na produção do amoníaco, as contaminações podem variar. No caso do processo que utiliza gás natural como matéria-prima, para produção de amoníaco sintético, estão presentes contaminações tais como enxofre, CO, CO₂, H₂, N₂ e H₂O proveniente da matéria-prima [18]. Dependendo das contaminações, existem diversos métodos para remoção das mesmas, nomeadamente para os resíduos sólidos, existem operações de separação mecânica, como sedimentação, centrifugação, filtração (ultra e microfiltração), entre outros [19].

Os principais contaminantes são provenientes essencialmente da produção e transporte de amoníaco, onde acaba por arrastar óleo lubrificante dos compressores, bombas, dos vasos e tubagens onde é armazenado, ficando assim retidos e misturados. Na produção de amónia é

de extrema necessidade a sua remoção devido à sua elevada pureza, sendo utilizado processos de filtração e coalescência para retirar os contaminantes [20].

1.4. Visão geral e tecnologia Pall (Filtração e Coalescência)

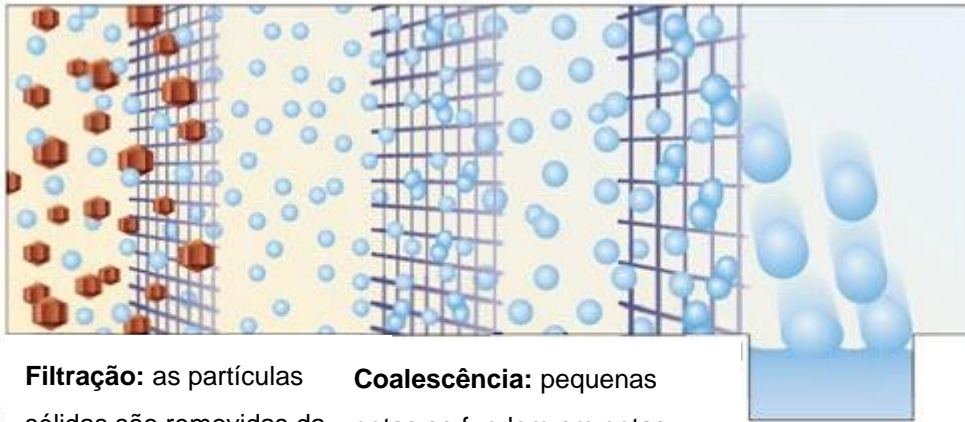
Ao longo deste período de estágio, deu-se a otimização do processo de filtração retirando óleos, ferrugem, entre outros desconhecidos presentes na solução de amoníaco por filtrar, com o intuito de reintegrar esta solução, com um grau de contaminação reduzido, no processo de produção do hidróxido de amónio, respeitando sempre os limites máximos da especificação da ADP permitidos para estes contaminantes (Anexo II).

O efluente amoniaco é proveniente de duas formas distintas, sendo através de cisternas e/ou proveniente de IBC, oriundo das fábricas de ácido nítrico, através das purgas dos evaporadores, que por sua vez já vem com contaminações (resíduos, óleos, ferros, etc). Isto acresce à necessidade ambiental o reaproveitamento e conseqüentemente o tratamento do mesmo, sendo necessário purgar e tratar, caso contrário dar-se-ia a contaminação do produto final. Com intuito de tornar o processo industrial mais sustentável, o reaproveitamento é feito com as purgas amoniacoas provenientes das fábricas de ácido nítrico do Lavradio e de Alverca para reintrodução na produção de solução amoniacoa pura. Este tratamento é feito utilizando o método de filtração e coalescência, onde a amónia contaminada passa por duas filtrações (com quatro filtros cada), dois pré-filtros e dois coalescedores (P&ID na Figura 10) [21].

O sistema de filtração, de acordo com a tecnologia Pall, consiste na filtração e coalescência. O primeiro passo é remover os contaminantes sólidos usando um filtro de cartucho, isto porque os sólidos podem aumentar a estabilidade de uma emulsão podendo obstruir o coalescedor, reduzindo assim a sua eficiência e vida útil [22].

A recomendação da empresa fornecedora da tecnologia, a Pall, é que a troca dos elementos coalescedores deve ser feita quando é atingida a pressão diferencial de 1 bar ou após um período máximo de 18 meses de utilização [22].

Durante o processo de coalescência, as gotículas a serem separadas da amónia são então capturadas pelo meio coalescedor de alto desempenho, movendo-se assim pelo meio coalescente (com uma porosidade progressivamente maiores) e são coalescidas para formar gotas sucessivamente maiores, sendo por fim possível separar por gravidade ou por separadores de fases na zona de sedimentação, como indicado ver na Figura 2 [22].



Filtração: as partículas sólidas são removidas da corrente fluida pelo filtro.

Coalescência: pequenas gotas se fundem em gotas maiores à medida que passam por várias camadas de meio filtrante no coalescedor

Separação: ação da gravidade faz com que as gotas grandes sejam separadas da corrente.

Figura 2: Tecnologia PALL – Filtração e Coalescência [22].

Os métodos de remoção de contaminantes por coalescência podem ser vistos na Figura 3 existem 3 métodos adequados ao diâmetro de partícula:

- **Impacto direto** – Normalmente 2 micrómetros e partículas de tamanho maior
- **Interceção** – Normalmente entre 0,1 e 0,6 micrómetros
- **Difusão** – Normalmente entre 0,1 micrómetros e partículas de tamanho menor

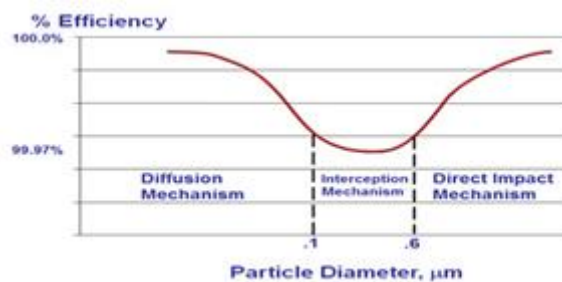


Figura 3: Métodos coalescentes [23].

Os filtros coalescentes devem fluir sempre do interior do elemento filtrante para o exterior, isto permite que as gotículas de óleo se acumulem nas fibras do elemento filtrante e se fundam em pontos de cruzamento para se tornarem gotas maiores à medida que se deslocam para a base do elemento filtrante [23].

1.5. Caracterização da problemática

O que antes era visto como uma necessidade ambiental de tratamento do efluente amoniacal, proveniente das fábricas de produção de ácido nítrico, mais concretamente dos evaporadores, agora é uma oportunidade de negócio englobada no processo de produção de solução amoniacal (amónia). Na Figura 8 encontra-se o processo de filtração de amónia. O reaproveitamento desta amónia permite uma economia significativa em todo o processo, desde a eliminação do resíduo em tratamento adequado como o aumento da produção de amónia. Agora surge uma nova problemática, que consiste na caracterização da concentração do RS e posterior eliminação ou redução da concentração do mesmo.

Assim sendo, pretende-se racionalizar a solução amoniacal tratada, através de processos de filtração e incorporar a mesma no ciclo de produção e otimizar o processo de maneira a obter o máximo benefício possível.

Os cerne dos objetivos específicos consistem:

- Otimização do intervalo do caudal do processo de filtração em que se pode operacionalizar tendo em conta os limites permitidos para o RS;
- Análise da concentração dos resíduos presentes na solução amoniacal contaminada;
- Monitorização da qualidade da solução amoniacal filtrada bem como do produto final.

1.6. Descrição dos processos de produção

1.6.1. Produção de ácido nítrico – Unidade 5800

A fábrica de ácido nítrico (HNO_3) é a mais complexa da UFAL e tem uma capacidade de produção diária de 600 toneladas e com uma concentração de 60% considerando um processo contínuo em regime 24 horas, implementado pela UHDE (empresa de engenharia química), em 1981. A sua utilização maioritária é a produção de fertilizantes, como se pode verificar na Figura 4.

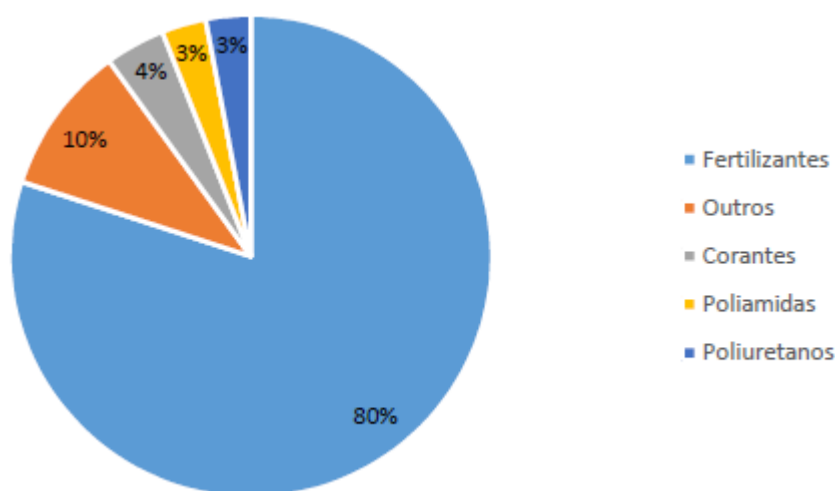


Figura 4: Utilidades do ácido nítrico [7].

O processo de produção de ácido nítrico está dividido em diversas fases, como se pode observar no esquema simplificado da Figura 5, onde se indicam os reagentes amoníaco líquido, ar comprimido e água desmineralizada. O processo inicia-se com a evaporação do amoníaco líquido que é depois misturado com ar atmosférico filtrado e comprimido que irá assim alimentar o reator com um catalisador, cuja composição é 90% Platina e 10% Ródio. É devido a esta evaporação do amoníaco que é necessário proceder a purgas e filtrar a amónia. Desta forma, verifica-se a formação de gases nitrosos a uma temperatura em torno dos 890 °C, e com esta energia calorífica, é feito um aproveitamento, gerando vapor a 25 bar, através da instalação de uma caldeira recuperativa a jusante do reator, sendo assim os custos energéticos reduzidos e utilizando apenas a caldeira auxiliar quando o processo de produção de ácido se encontra parado ou em fase de arranque [7].

Na fase secundária do processo realiza-se a absorção dos gases nitrosos em água, através de um sistema constituído por duas colunas de absorção, em que os gases e água

desmineralizada circulam em contracorrente permitindo assim obter um processo com rendimento de 99,5%. Para obter esta eficiência é necessário haver um arrefecimento com água de refrigeração. A execução desta fase é tida em especial atenção para que a concentração do ácido nítrico tenha uma concentração de 60% [7].

Como o rendimento do sistema de absorção não é de 100%, há alguns gases nitrosos (não absorvidos, gás de caudal) que têm de ser reduzidos por um processo de redução catalítica. Este processo consiste na mistura dos gases nitrosos residuais com amoníaco gasoso, e na presença do catalisador de Pentóxido-Vanádio, existe uma redução significativa, de 500 ppm para 200 ppm, reduzindo-se assim a azoto e água, restringindo os gases que são prejudiciais tanto às pessoas bem como ao meio ambiente [7].

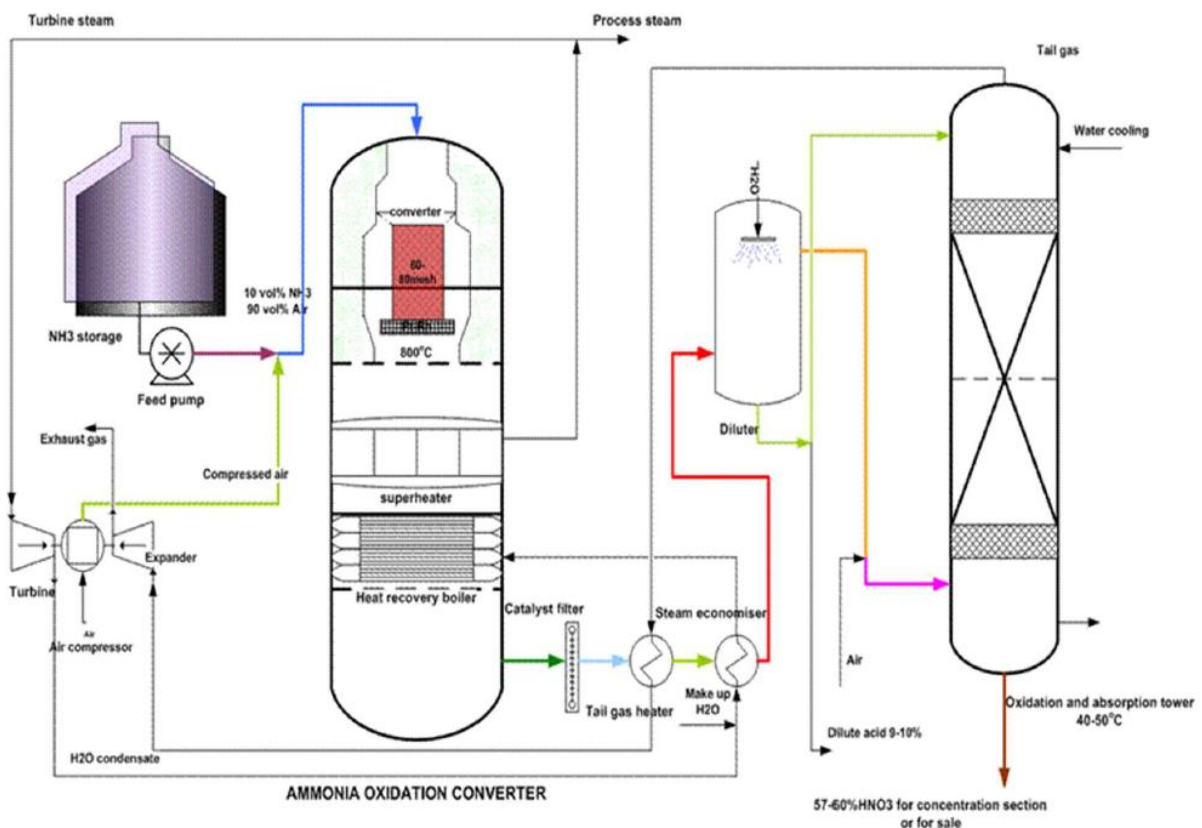
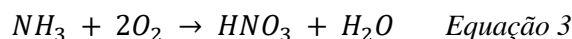


Figura 5: Esquema simplificado do processo de produção de ácido nítrico [7].

O grande avanço a nível tecnológico neste processo é a instalação do compressor de ar acoplado a duas turbinas, uma que funciona a vapor e outra a gás de cauda (TurboSet), sendo assim utilizados em turbinas separadas, e a energia produzida permite fazer rodar o

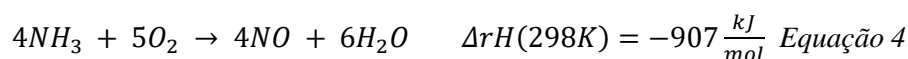
compressor de ar. O Turbo-set visto que utiliza gases produzidos pelo processo em vez de energia elétrica, permite assim uma elevada economia energética [7].

Atualmente o processo de produção do ácido nítrico tem como base a oxidação do amoníaco, cuja reação global se encontra representada na Equação 3:

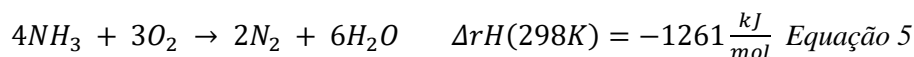


Estão envolvidas diversas reações na oxidação, nomeadamente:

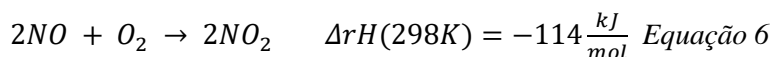
- Oxidação do amoníaco:



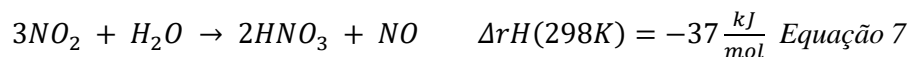
- Reação secundária do amoníaco:



- Oxidação de óxido nítrico em dióxido de nitrogénio:



- Absorção dos gases nitrosos em água:



Como se pode verificar na Equação 4 e na Equação 5, estas são as reações mais exotérmicas. A Equação 5 vai influenciar o rendimento da reação, pelo que as condições ótimas têm de ser respeitadas, nomeadamente a temperatura de 890 °C.

1.6.2. Produção de soluções de nitrato de amónio

A ADP Fertilizantes comercializa produtos de diferentes concentrações de nitrato de amónio (NH_4NO_3), sendo possível produzir estas na UFAL. Todas estas soluções têm como solução mãe a solução de nitrato de amónio a 90%, sendo esta produzida na Unidade 5900 da UFAL e pode ser utilizada como matéria-prima para adubos azotados e explosivos, bem como granulada para obtenção de adubo sólido [7].

A Unidade de produção 5900 foi implementada pela UHDE, em 1981, para produzir 450 ton/dia em regime de 24 horas de operação, de forma idêntica ao processo de ácido nítrico, onde tem como matérias-primas amoníaco gasoso e ácido nítrico a 60% líquido [7].

O processo (Figura 6) resume-se ao aquecimento do amoníaco e do ácido nítrico que são, posteriormente, misturados num reator que permite produzir uma solução de nitrato de amónio de cerca de 73%. Esta solução é concentrada a vácuo para ser armazenada a 90%. O vapor ainda gerado a altas temperaturas, é purificado antes de ser reintroduzido no processo. Para poder armazenar a solução nas condições ideais, com o intuito de manter a qualidade adequada, esta tem de se encontrar quente e a um pH básico [7].

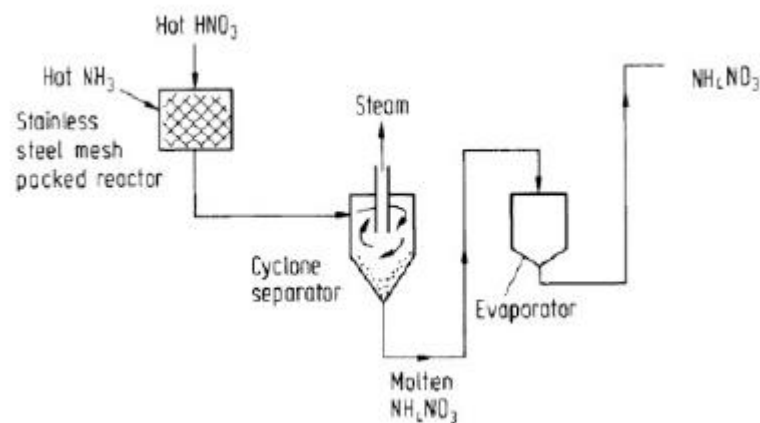


Figura 6: Processo simplificado de produção de solução de nitrato de amónio a 90% [7].

1.6.3. Solução amoniacal a 24,5%

A solução amoniacal, também designada comercialmente por Amónia e quimicamente por hidróxido de amónio (NH₄OH), produzida na unidade 800, possui propriedades alcalinas, formando sais com ácidos e decompondo os sais de bases fracas. Tem uma grande capacidade de desinfeção, permite a redução de NO_x em emissões gasosas, e é ainda uma fonte de azoto. Tem como aplicações principais a indústria têxtil, tinturaria, detergentes/desinfetantes e no tratamento de efluentes e gases [7].

Esta produção funciona em sistema semi-contínuo, com capacidade de produção até 20m³/h de amónia. Este processo é simples e ocorre com a mistura de amoníaco líquido e água desmineralizada num reator na proporção adequada para a concentração de 24,5% em amoníaco. Sendo esta reação exotérmica é necessário recorrer a um arrefecedor para baixar

a temperatura da solução até à temperatura ambiente, antes de ser armazenada para manter a qualidade, como é possível ver no esquema da Figura 7 [7].

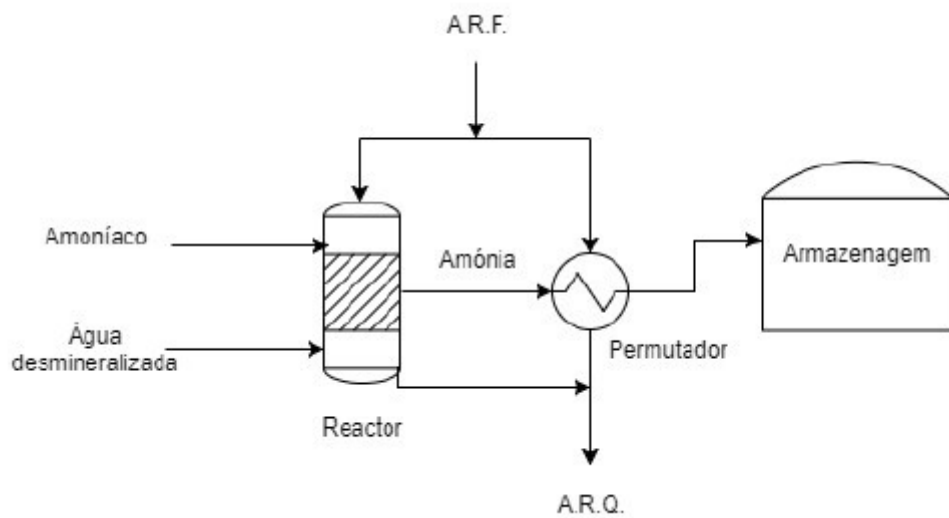


Figura 7: Esquema simplificado da produção de amónia [7].

Englobado no processo de produção de solução amoniacal encontra-se o processo de filtração da solução amoniacal impura, proveniente das purgas de ácido nítrico. Na Figura 8 encontra-se representado o P&ID do processo.

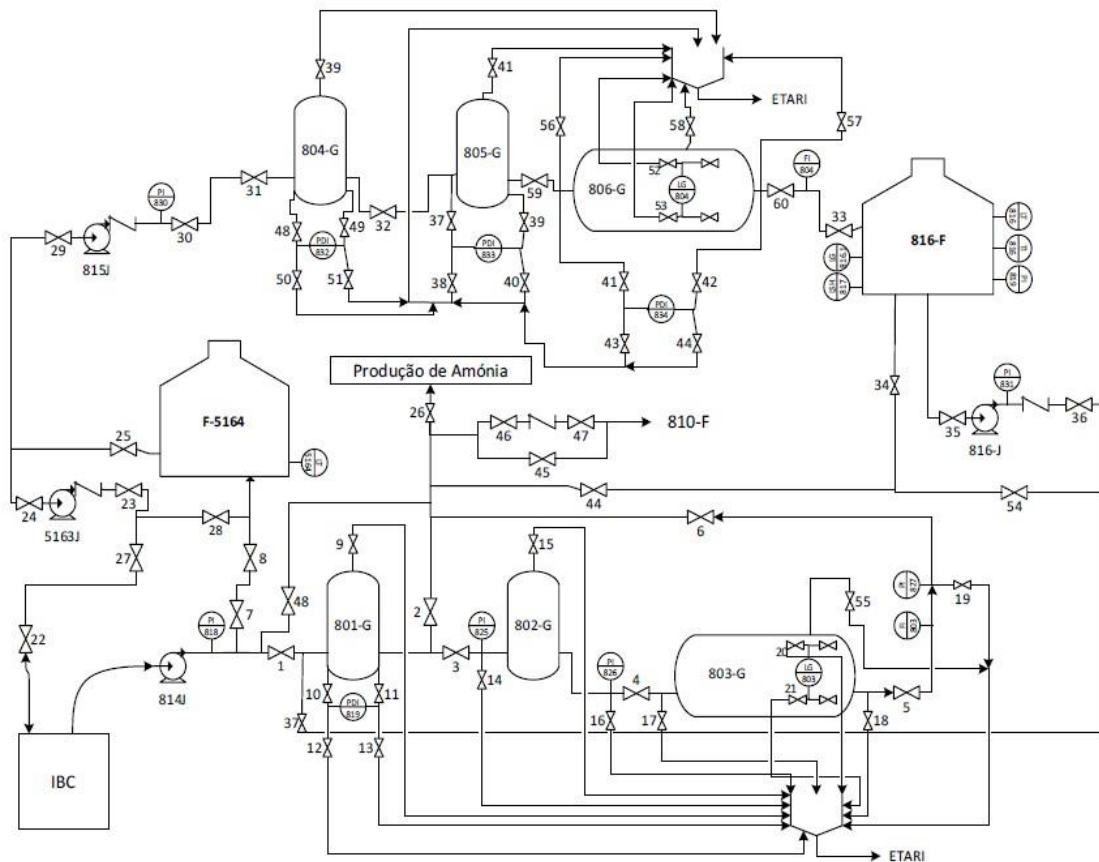


Figura 8: Esquema de filtração de amónia [21].

1.6.4. Produção de soluções azotadas

As soluções azotadas, também conhecidas como adubos líquidos de cobertura usados em sistemas de fertirrigação, como o nome designa, são soluções cujo macronutriente primário é o azoto. Como macronutriente secundário pode ter o enxofre e como micronutrientes o zinco ou molibdénio [7].

Este processo é feito em descontínuo, na Unidade 450, com lotes diários de 360 ton, misturando água desmineralizada, ureia e solução de nitrato de amónio, com as proporções adequadas para obter a percentagem de azoto pretendida, que podem variar entre 27%, 30% e 32%, e através de adição de soluções de sulfato de zinco, tiosulfato de amónio e zimactiv (produto comercial) obtém-se a adequada percentagem de zinco, enxofre e molibdénio nos produtos finais [7].

2. Metodologias Aplicadas

2.1. *Procedimentos iniciais*

Devido ao rigor procedimental praticado pela ADP Fertilizantes, existe um procedimento de acolhimento de estagiários, onde é explicado todo o funcionamento da empresa incluindo formação de segurança, o PEI (Plano de Emergência Interno), entre outros aspectos pertinentes.

Para uma melhor integração, é feito um acompanhamento das atividades onde é dada também autonomia para desempenharem as suas funções, tendo que fazer gestão da sua agenda e tarefas para que tudo seja funcional.

2.2. *Plano de atividades a realizar*

Para ser possível efetuar a racionalização de Solução Amoniacal tratada com incorporação da mesma no ciclo de Produção de Amónia, foi necessário traçar um plano de trabalho. Com o intuito de alcançar as tarefas pré-estabelecidas e no prazo pretendido foram estabelecidas em 3 fases.

Numa primeira fase começou-se por efetuar um estudo do processo de produção de Amónia, em particular sobre as condições de funcionamento de todas as correntes processuais e análise de estudos previamente elaborados, de forma a poder adquirir conhecimento aprofundado de todo o processo produtivo de amónia.

Paralelamente, numa segunda fase determinaram-se as concentrações de amoníaco nas soluções amoniacais em diversas fases do processo, nomeadamente quando são recebidas soluções amoniacais impuras, após passagem no sistema de filtração 1 (804-G e 805-G e coalescência 806-G), na saída do tanque 816-F, após passagem no sistema de filtração 2 (801-G e 802-G e coalescência 803-G), e nos tanques de expedição (811F e 815F) bem como armazenamento (810F, 812F e 813F) (Figura 8).

Para determinar a concentração de amoníaco foi utilizado o método de titulações ácido-base, tendo como titulante ácido sulfúrico (1 N), e o titulado composto por amostra de solução amoniacal com Vermelho de Metilo como indicador. Foi feita, também, a determinação do

resíduo seco das soluções amoniacais impuras supramencionadas a 105°C, utilizando cápsulas de platina e posteriormente na estufa a 105 ± 2°C no mínimo durante 30 minutos. Realizou-se, ainda, a determinação da concentração em ferro, óleo e cloretos, assim como alterações das condições processuais e determinação do intervalo ideal de funcionamento dos caudais.

Numa terceira fase foram elaborados uma análise e tratamento de dados bem como uma análise financeira sobre a mais-valia do processo de filtração.

2.3. Equipamentos

Os equipamentos utilizados no processo de filtração, que é englobado no processo de produção de solução amoniacal, são constituídos pela repetição dupla em série por quatro filtros de cartucho seguidos por pré-filtração e coalescedor, com as características indicadas na Tabela 2.

Tabela 2: Características dos elementos filtrantes.

Equipamentos	Identificação	Dimensões (L)	Nº Elementos	Gama de temperatura (°C)	Pressão de trabalho (bar)	Aplicação
Filtro de Cartucho	801-G/804-G	27,6	4	< 80	10	Partículas
Pré-Filtro de Cartucho	802-G/805-G	4,8	1	< 40	17,9	Partículas
Filtro de Coalescedor	803-G/806-G	35	1	< 50	6	Amoníaco + água + óleo

No processo de filtração encontram-se dois caudalímetros, um logo após a saída do coalescedor (806-G) e o outro logo após o segundo coalescedor (803-G), com as características apresentadas na Tabela 3.

Tabela 3: Características dos caudalímetros.

Identificação	Gama de leitura	Tipo	Fabricante
FT-803	0 – 20 L/min	Rotâmetro	Krohne
FT-804	0 – 20 L/min	Rotâmetro	Krohne

Os manômetros e os manômetros diferenciais têm um papel fundamental no controle do processo de filtração, pois vão indicar a evolução da colmatação dos filtros, sendo diretamente proporcional o aumento de pressão com o aumento da colmatação, tendo os manômetros as características indicadas nas Tabelas 4 e 5.

Tabela 4: Características dos manômetros.

Identificação	Gama de leitura	Tipo	Fabricante
PI – 818	0 – 10 bar	Manómetro bourdon	Rosemount - Emerson
PI – 825	0 – 10 bar	Manómetro bourdon	Rosemount – Emerson
PI – 826	0 – 10 bar	Manómetro bourdon	Rosemount – Emerson
PI – 827	0 – 10 bar	Manómetro bourdon	Rosemount – Emerson
PI – 830	0 – 10 bar	Manómetro bourdon	Rosemount – Emerson
PI – 831	0 – 10 bar	Manómetro bourdon	Rosemount - Emerson

Tabela 5: Características dos manômetros diferenciais.

Identificação	Gama de leitura	Fabricante
PDI – 819	0 – 6 bar	Rosemount – Emerson
PDI – 832	0 – 6 bar	Rosemount – Emerson
PDI – 833	0 – 6 bar	Rosemount – Emerson
PDI – 834	0 – 6 bar	Rosemount - Emerson

Os medidores de pressão hidrostática, que se encontram em dois tanques, nomeadamente o F-5164 e o 816-F, indicam o volume de solução amoniacal presente no tanque, e têm as características definidas na Tabela 6.

Tabela 6: Características dos medidores de pressão hidrostática.

Identificação	Gama de leitura	Tipo
LT-5164	0 – 6 m	Pressão Hidrostática
LT-816	0 – 5 m	Pressão Hidrostática

As bombas utilizadas em todo o processo de filtração são as descritas na Tabela 7.

Tabela 7: Característica das bombas.

Identificação	Tipo de bomba	Caudal	Potência	Fabricante
814J	Centrífuga	0,5 m ³ /h	1,3 kW	Grundfos
5163J	Centrífuga	50 m ³ /h	15 kW	Goulds Pumps
815J	Centrífuga	0,5 m ³ /h	1,3 kW	Grundfos
816J	Centrífuga	0,5 m ³ /h	1,3 kW	Grundfos

As características dos tanques podem ser visualizadas na Tabela 8.

Tabela 8: Característica dos tanques.

Identificação	Capacidade nominal / útil	Altura (mm)	Diâmetro (mm)
F-5164	300 m ³	6000	8000
816-F	50 m ³	5095	3400

2.4. Acompanhamento da racionalização da solução amoniacal tratada e incorporada no ciclo de produção da amônia

A solução amoniacal impura é proveniente de diversos pontos, mais concretamente através de cisterna e/ou IBC, dando início no processo no ponto IBC presente no P&ID (Figura 9). Posteriormente a solução amoniacal impura é recolhidas no IBC e podendo ser tratada de diversas formas, dependendo essencialmente do nível de contaminantes, onde o processo mais usual é o seguinte (Figura 10), sendo sempre possível diversas alternativas dependendo do que pretendemos.

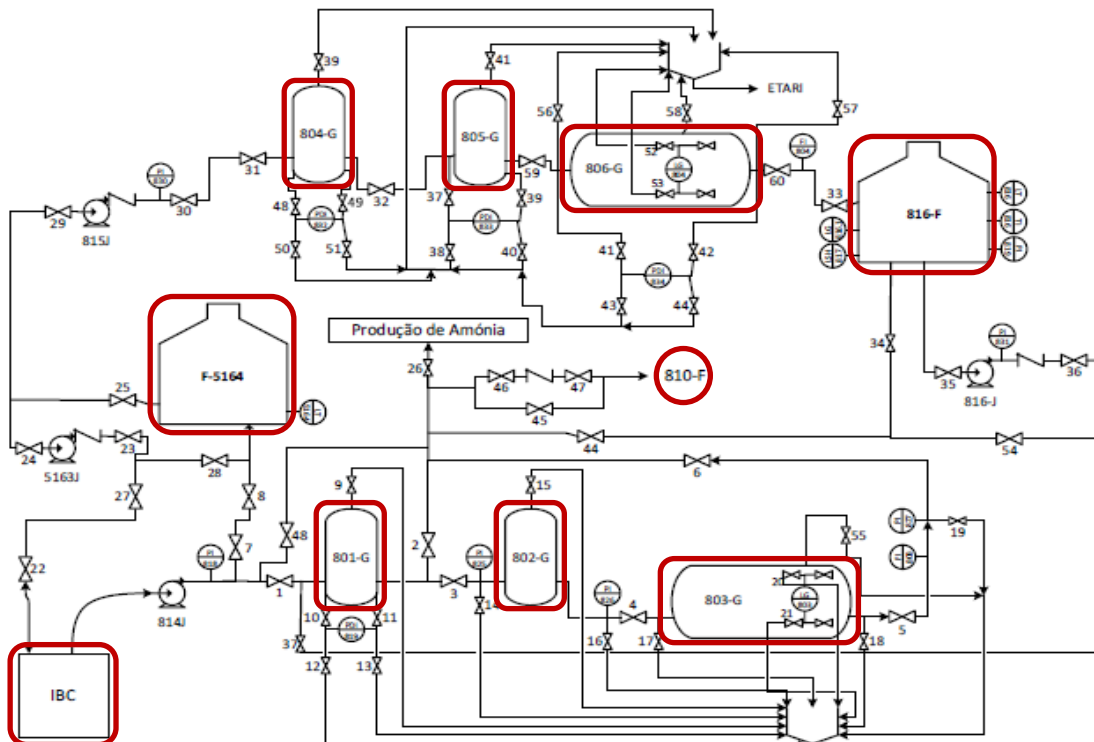


Figura 9: Localização das recolhas de amostras.

Na Figura 10 verifica-se o processo usual/preferencial, onde é filtrada e prossegue diretamente para incorporação na Produção de Amónia.

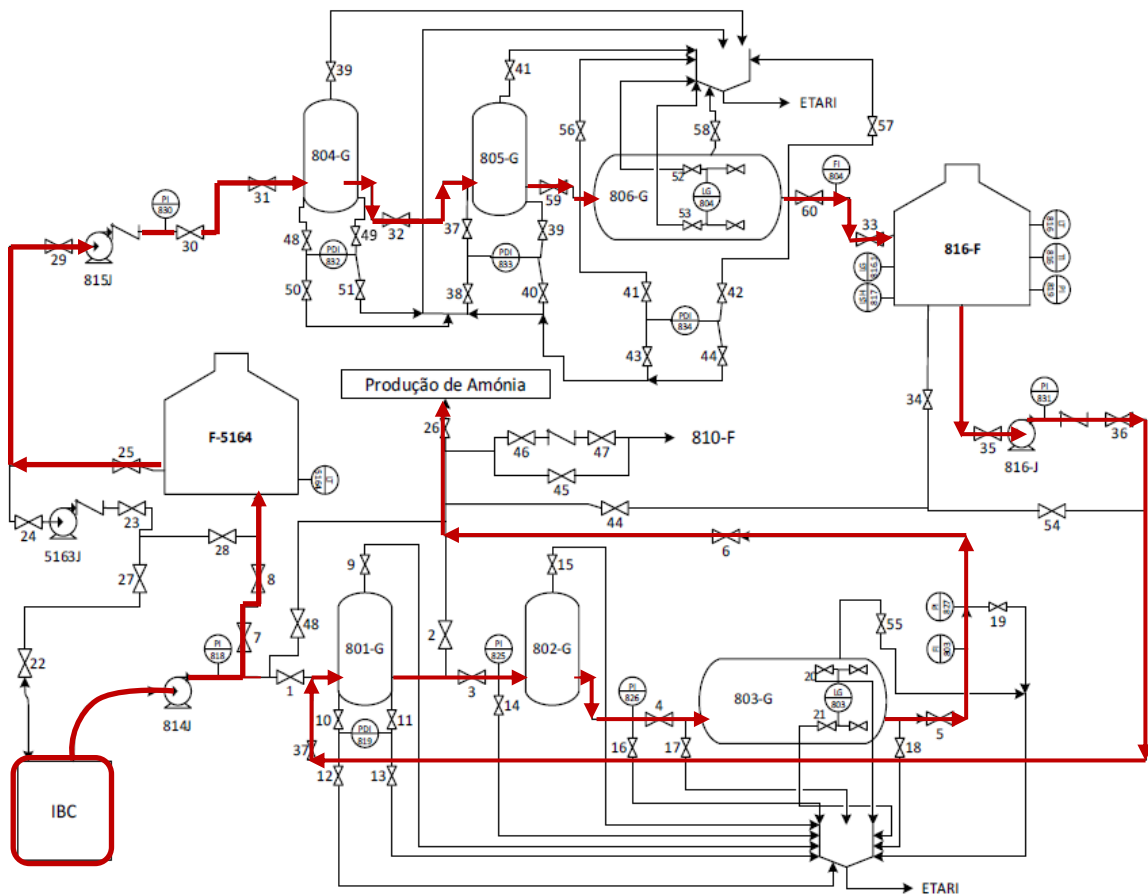


Figura 10: P&ID do sistema de armazenagem e filtração de Amónia impura [21].

Neste processo, a solução é direcionada do IBC para o tanque F-5164, onde posteriormente é sujeita a duas filtrações consecutivas (804-G e 805-G). Depois passa pelo sistema de coalescência (806-G) e seguidamente é armazenada no tanque (816-F). Procedese, então, a mais duas filtrações consecutivas (801-G e 802-G) (principalmente se estiver muito contaminada) e a mais um sistema de coalescência (803-G), e depois é incorporada na produção da Amónia, como se pode verificar no P&ID da Figura 10 assinalado a vermelho [21].

2.4.1. Processo de produção da solução amoniacal sem reintegrado

O processo de produção da amónia, apresentado na Figura 11, sem integração da amónia impura filtrada, consiste na injeção de amoníaco líquido e água desmineralizada no

reator, com caudais controlados. Estes entram no reator simultaneamente onde ocorre a reação de absorção com libertação de calor (Reação exotérmica) [24].

Para ser possível o armazenamento é necessário a amónia estar à temperatura adequada, e para tal passa pelo arrefecedor até se encontrar a uma temperatura aceitável, inferior a 25°C. Após a saída do arrefecedor é retirada uma amostra, num período de 2 em 2 horas, com intuito de garantir que está dentro dos parâmetros da especificação em termos de concentração de amoníaco. Caso não esteja é feito um ajuste. Posto isto, a amónia segue para os tanques de armazenagem e expedição [24].

Quando o produto já se encontra nos tanques de armazenagem final e de expedição é retirada uma amostra de amónia por tanque (Lote). Estas amostras são enviadas para o laboratório para verificação de conformidade. Se estiverem conformes, são colocadas placas de “produto conforme” e o produto pode ser expedido [24].

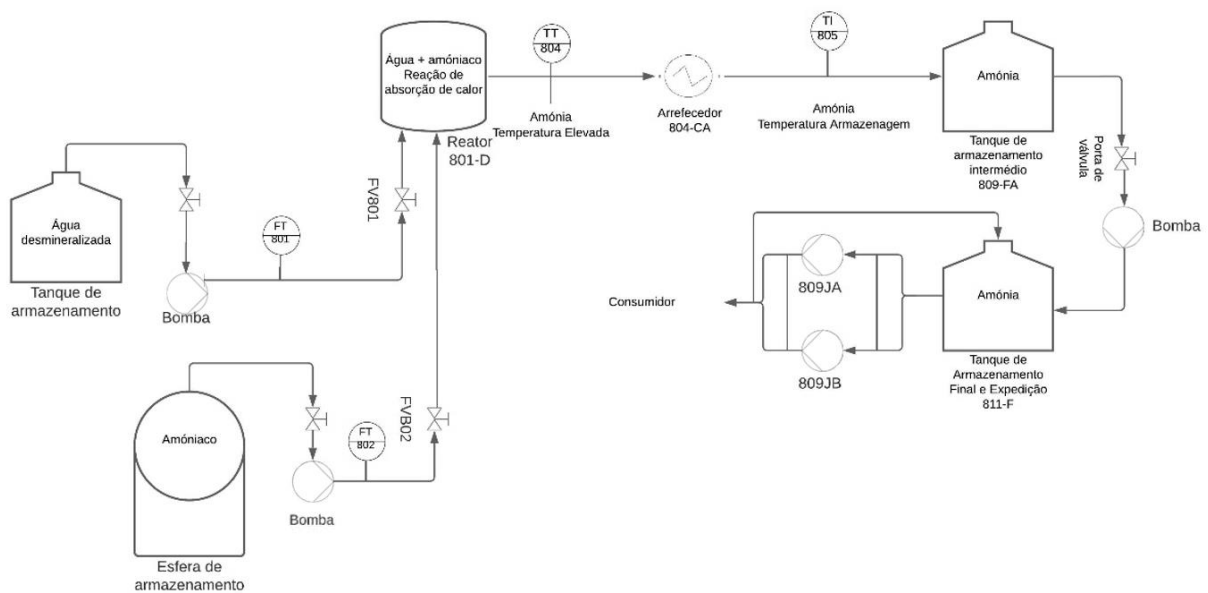


Figura 11: P&ID do sistema de produção de solução amoniacal pura, Lavradio [24].

2.4.2. Processo e Recolha de Amostras

2.4.2.1. Processo de filtração da solução amoniacal impura

O processo inicia-se com a receção das purgas amoniacais impuras, que podem ser recebidas via cisterna com bomba ou compressor ou através de IBC, para o tanque de armazenamento F-5164 ou diretamente para a produção (Figura 9). Dependendo do nível de contaminantes presentes na solução, temos duas possibilidades:

- ***Baixo nível de contaminantes:***

A amónia é filtrada através do 801-G e enviada diretamente para incorporação na produção de amónia. Esta solução normalmente tem origem IBC's retirados diretamente das purgas dos evaporadores das fábricas de ácido nítrico, como explicado anteriormente.

- ***Alto nível de contaminantes:***

O processo inicia-se no sistema de filtração 1 (SF1), onde é feito o primeiro controlo de caudal. A solução passa pelo filtro 804-G, pelo pré-filtro 805-G, pelo filtro 806-G (coalescedor) e é armazenada no tanque 816-F.

Quando a descarga da amónia impura está finalizada, sempre que necessário se retira a amónia impura do tanque F-5164 para o tanque 816-F, passando pelo filtro de perfil 804-G, pelo pré-filtro 805-G e pelo filtro 806-G.

Ainda dependendo do nível de contaminantes, a amónia armazenada no tanque 816-F pode ter dois rumos distintos:

- ***Nível de contaminantes ainda fora dos parâmetros aceitáveis:***

A amónia segue para o SF1, passa pelo filtro 801-G, pelo pré-filtro de perfil 802-G e pelo filtro 803-G (coalescedor) e para a produção de amónia, ficando no tanque 810-F.

Para ser possível a racionalização da solução amoniacal e incorporação da mesma no ciclo de produção da amónia será necessário realizar alterações das variáveis processuais de forma a verificar o comportamento da solução amoniacal contaminada, com intuito de perceber a concentração de resíduo seco e os seus constituintes bem como a concentração de amoníaco de cada amostra. Para tal, procedemos com a recolha de amostras em diversos pontos de todo o processo, para podermos acompanhar mais pormenorizadamente, os diversos pontos de recolha assinalados (Figura 9).

2.4.2.2. Amostra de solução amoniacal impura

O procedimento de recolha de amostras de amónia impura/filtrada nos diversos pontos do processo foi realizado da seguinte forma:

1. Ligaram-se a bomba 815J e esperou-se até o processo estabilizar. Posteriormente, purga-se o sistema pelas diferentes purgas instaladas no processo, ajustando o caudal, se necessário;
2. Efetuou-se registo dos valores de caudal (FI-803 e FI-804), os volumes dos tanques (F-5164, 816-F, 810-F), dos indicadores de pressão diferencial PDI's (PDI-819, PDI-832, PDI-833, PDI-834) e dos indicadores de pressão PI's (PI-818, PI-825, PI-826, PI-827, PI-829, PI-831), como se pode ver na Tabela III e Tabela VI no Anexo III. De referir que medem os PDI's medem a pressão diferencial entre 2 pontos do mesmo equipamento (Figura 13) e os PI's indicam a pressão nas tubagens, respetivamente, indicando indiretamente a possível colmatação dos filtros (Figura 12);
3. Recolhem-se as amostras de solução amoniacal nos diversos pontos de recolha, colocando-se em diferentes frascos com a devida identificação;



Figura 12: Filtros do 804-G.



Figura 13: Manómetro diferencial PDI-832.

2.4.2.3. Recolha de amostras

As várias amostras recolhidas foram procedentes de diversos pontos, nomeadamente do SF1 (à saída do 806-G), Tanque 816-F, SF2 (à saída do 803-G), tanque 810-F, como se pode ver na Figura 9, e em algumas situações excecionais do 801-G, 802-G, 804-G, 805-G, tanque 811-F, tanque 812-F, tanque 813-F e tanque 815-F. O objetivo destas recolhas foi verificar a evolução da concentração do RS em cada passo dos vários filtros e tanques e entender a dinâmica [21].

Em cada recolha feita, foi feito um levantamento de todos os parâmetros necessários, nomeadamente diferenciais de pressão (PDI-832, PDI-833, PDI-834 e PDI-819), indicadores de pressão (PI-825, PI-826, PI-827, PI-829, PI-831 e PI-818) e volumes (811-F, 812-F, 813-F, 5164-F e 815-F), para a compreensão dos vários fatores que influenciam direta ou indiretamente todo o sistema, com especial foco no resíduo seco.

Os diferenciais de pressão vão indicar-nos o estado de colmatção em que se encontram os filtros presentes no SF1 e SF2, sendo estes dois parâmetros diretamente proporcionais, segundo o fabricante, sendo o máximo recomendado 1 bar para ambos os filtros (Filtração e Coalescência). Na ADP Fertilizantes têm uma exigência maior e não passam dos 0,5 bar, para evitar passagem de RS para o passo seguinte [22].

2.5. *Parte Laboratorial*

2.5.1. Equipamentos Laboratoriais

No laboratório foram usados vários equipamentos, dando destaque para os presentes na Tabela 9.

Tabela 9: Característica dos equipamentos de laboratório.

Designação	Modelo/N.º Série	Marca
Balança Analítica Elétrica	MS204TS/00 / C107150297	Mettler – Toledo
Estufa	-	F.A.B.
Placa de aquecimento	-	LGH
Espectrofotómetro	-	Hitachi

2.5.2. Reagentes Laboratoriais

Na Tabela 10, encontram-se as soluções utilizadas na análise das amostras retiradas e as suas características:

Tabela 10: Característica dos reagentes/padrões.

Reagentes/Padrões	Pureza/[C]	Marca	Data Fabricação /Validade
Ácido Sulfúrico	1M	Fisher Chemical	F: 16/04/2019
Indicador vermelho de metilo	0,1%	Riedel-de-Haën	-
Ácido bórico	99,8%	Honeywell	F: 22/07/2019
Ácido Clorídrico	1N	PanReac AppliChem	V: 8/2022
Ácido Clorídrico	37%	PanReac AppliChem	V: 8/2022
Ácido Sulfúrico	100 g/dm ³	Fisher Chemical	F: 16/04/2019
Cloreto de Hidroxilamónio	99,5% 100 g/dm ³	PanReac AppliChem	V: 12/2022
Acetato de amónio	99% 300 g/dm ³	Fisher Scientific	F: 5/06/2020
Cloreto de 2,2-dipiridilo	99+% 10 g/dm ³	Acros Organics	-
Nitrato de Prata	N/10	Honeywell Fluka	-
n-hexano	95%	Panreac	Min Val.: 7/2012

2.5.3. Preparação das soluções

- **Ácido Bórico [25]**
 1. Dissolveram-se 20 gramas de ácido bórico em 1L de água desmineralizada
 2. Transferiu-se esta solução para um garrafão e armazenou-se
- **Indicador Vermelho de Metilo [25]**
 1. Dissolveram-se 0,1 gramas de vermelho de metilo em etanol a 95% (V/V)
 2. Transferiu-se para um erlenmeyer de 100 ml e perpez-se com etanol e homogeneizou-se
- **Ácido Sulfúrico**
 1. A solução já vem na concentração desejada do fornecedor.
- **Solução de Hidroxilamina 100 g/l [26]**
 1. Dissolveram-se 10 g de cloreto de hidroxilamónio em água destilada e perpez-se o volume de 100 mL.
- **Solução de Ácido Clorídrico aproximadamente 1N [26]**
 1. Mediram-se, numa proveta graduada, 8,4 mL de ácido clorídrico, $d=1,18$.
 2. Introduziu-se num balão de 100 mL e perpez-se o volume com água destilada e homogeneizou-se.
- **Solução de Acetato de Amónio a 300 g/dm³ [26]**
 1. Dissolveram-se 30 g de acetato de amónio em água destilada.
 2. Transferiu-se para um balão volumétrico de 100 mL e perpez-se o volume com água destilada.
- **Solução Clorídrica de 2,2-dipiridilo a 10 g/dm³ [26]**
 1. Dissolveu-se 1 g de 2,2-dipiridio em 10 cm³ da solução de ácido clorídrico 1 N.
 2. Transferiu-se para um balão volumétrico de 100 mL e perpez-se o volume com água destilada.
- **Solução de Nitrato de Prata 0,1 N [27]**
 1. Dissolveram-se 16,9 g de nitrato de prata (AgNO₃) em água destilada e perpez-se o volume de 1000 mL.
 2. A solução deve conservar-se num frasco escuro ao abrigo da luz.

2.6. Métodos e procedimentos

Os procedimentos laboratoriais e experimentais tiveram a sua origem através da adaptação da ISO 7108-1985, tendo como principais etapas as indicadas na Figura 14 [28]:

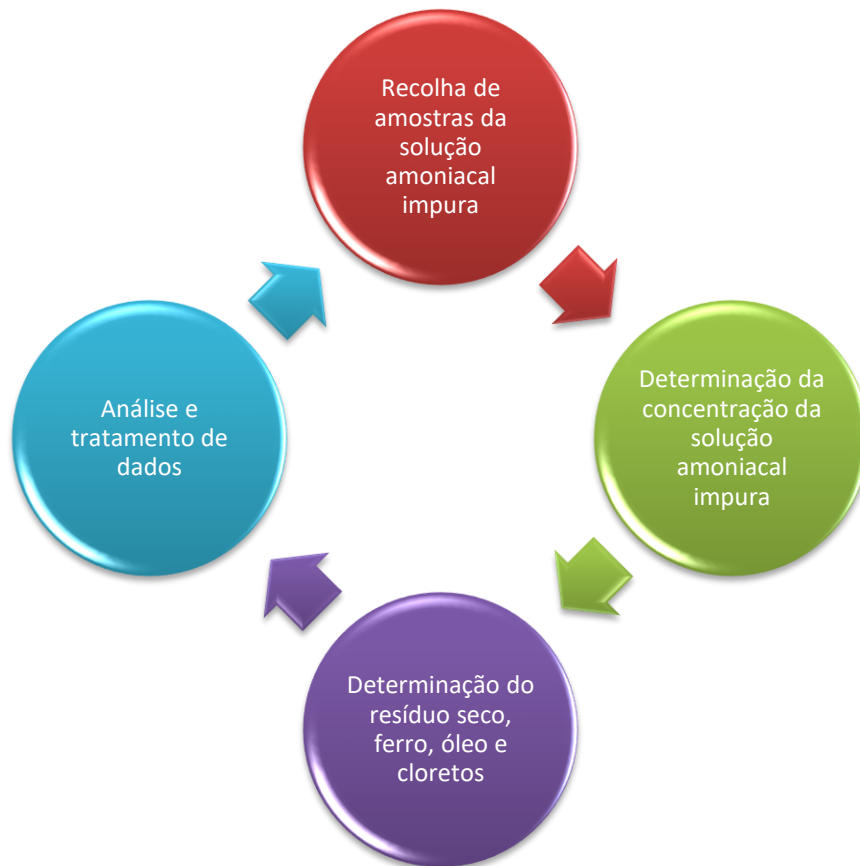


Figura 14: Esquema base das atividades a realizar em ordem sequencial.

O esquema presente na Figura 14 foi utilizado como base que deu origem a diversos pontos no decorrer do trabalho, nomeadamente a recolha de amostras da solução amoniacal impura, após filtração e nos tanques onde se procede pela determinação da concentração da solução amoniacal impura, seguido da determinação da concentração do RS, concentração em ferro, concentração em óleos e em alguns casos concentração em cloretos.

Por fim procede-se a uma análise de dados com intuito de entender como está o processo, e quando necessário procede-se a alterações e posteriormente todo o esquema se repete. Desta forma temos um esquema simples e eficiente.

2.6.1. Determinação da concentração de amoníaco em solução pelo método de titulação ácido-base

O procedimento laboratorial PO-UFAL-180, adaptado da ISO 7108-1985, utiliza-se para determinação da concentração de uma solução de amónia [28, 29].

Para determinação da concentração recorre-se ao método de titulação ácido-base com uma solução padrão de ácido sulfúrico na presença de um indicador, o vermelho de metilo, como se pode ver na Figura 15, e ácido bórico. O procedimento pormenorizado será descrito em seguida.

Procedimento de titulação ácido-base pormenorizado:

1. Tarou-se um Erlenmeyer com tampa de 250 mL numa balança analítica com precisão 0,05 g;
2. Adicionaram-se 50 mL de solução de ácido bórico e 5 gotas de vermelho de metilo;
3. Adicionou-se uma amostra de aproximadamente 2 g de amónia impura com uma pipeta de seringa de 10 mL, a tocar na solução de ácido bórico para evitar perdas – e registou-se o peso;
4. Tapou-se o erlenmeyer e agitou-se durante 30 segundos;
5. Adicionou-se água desmineralizada, com intuito de limpar as paredes e tampa do erlenmeyer;
6. Procedeu-se à titulação com ácido sulfúrico até que o indicador passe de amarelo a vermelho (Figura 15) – e registou-se o volume gasto de titulante.

A concentração de amónia é expressa em percentagem, de acordo com a seguinte equação:

$$\% \left(\frac{p}{p} \right) \text{NH}_3 = \frac{0,01703 \times V \times 100}{m}$$

↓

$$\% \text{NH}_3 = \frac{V \times f \times 1,703}{m}$$

Equação 8

Legenda:

m – Massa, em g, da porção de amostra a analisar

f – Fator de correção

V – Volume da solução volumétrica padrão de ácido sulfúrico utilizada na titulação (mL)

0,017032 – Massa de amónia correspondente a 100 mL de solução de ácido sulfúrico,
Concentração (H₂SO₄) = 2 mol/L



Figura 15: Titulação da solução amoniacal com ácido sulfúrico.

2.6.2. Determinação da concentração do resíduo seco (RS) usando cápsulas de platina

Para proceder à determinação de resíduo seco utilizou-se o método gravimétrico através da evaporação da solução de amónia impura, através de cápsulas de platina (Figura 16). Este método é limitado à concentração máxima de 35% m/m de solução amoniacal [29].

Segundo o protocolo PO-UFAL-091, que foi adaptado da ISO 7108-1985, procedeu-se da seguinte forma:

- 1- Pesou-se, com uma precisão de 0,0001 g, uma cápsula de platina, previamente seca a 105 ± 2 °C na estufa e arrefecida num exsiccador;
- 2- Mediram-se 100 mL de amostra numa proveta e transferiu-se uma porção para a cápsula de platina;
- 3- Colocou-se a cápsula em banho-maria numa *hotte* bem ventilada;
- 4- Deixou-se evaporar a amostra adicionando aos poucos o restante volume da proveta;

- 5- Deixou-se levar à secura;
- 6- Lavou-se a proveta duas vezes com 10 mL de água destilada, recolhendo o líquido de lavagem na cápsula;
- 7- Evaporou-se até à secura;
- 8- Retirou-se a cápsula do banho e colocou-se na estufa a 105 ± 2 °C, pelo menos 30 min;
- 9- Deixou-se arrefecer a cápsula num exsiccador e pesou-se com precisão de 0,0001 g.

$$\text{Resíduo Seco (mg/kg)} = \frac{(m_2 - m_1) \cdot 10^6}{\rho \cdot V} \quad \text{Equação 9}$$

onde:

m1 – Massa de cápsula vazia (g)

m2 – Massa de cápsula com resíduo (g)

ρ – Densidade da amostra (g/mL)

V – Volume da amostra (mL)



Figura 16: Resíduo seco em cápsulas de platina.

2.6.3. Determinação do teor de ferro em ácido

Procedemos à determinação do ferro com o intuito de perceber que percentagem do resíduo seco corresponde a ferro, de acordo com o método descrito em PO-UFAL-114. Neste método, a presença de ferro é indicada por uma coloração vermelha (Figura 17). Para determinar o teor de ferro é necessário proceder-se da seguinte forma [26]:

- 1 – Pesaram-se cerca de 100 g de uma toma de análise, com uma precisão de 0,01 g.
- 2 – Colocou-se o copo na placa de aquecimento e deixou-se evaporar até à secura.
- 3 – Deixou-se arrefecer e adicionaram-se 2 mL de ácido clorídrico 38% e 5 mL de água destilada.
- 4 – Evaporou-se novamente, adicionaram-se 2 mL de ácido clorídrico a 38% e 25 mL de água destilada e aqueceu-se para facilitar a dissolução.
- 5 – Passou-se quantitativamente para um balão volumétrico de 100 mL.
- 6 – Perfez-se o volume do balão com água destilada, agitou-se (caso houvesse impurezas em suspensão filtrar com filtro seco).

7 – Transferiu-se parte da alíquota desta solução contendo entre 50 e 500 µg de ferro para um balão volumétrico de 100 mL.

8 – Diluiu-se até cerca de 50 mL e adicionou-se sucessivamente 2 mL de ácido clorídrico 1 N, 2 mL da solução de cloreto de hidroxilamônio e, após 5 min, 5 mL da solução de acetato de amônio e 1 mL de solução 2,2-dipiridilo.

9 – Perfez-se o volume com água destilada e agitou-se. Deixou-se repousar cerca de 10 minutos.

10 – Transferiu-se parte da solução para a célula de absorção de 1cm e mediu-se a absorvância da solução, no espectrofotômetro, a um comprimento de onda de 522 nm como está descrito no procedimento PO-UFAL-044.

11 – Realizou-se um ensaio em branco, usando água destilada e procedendo como é descrito no ponto 8.

O teor de ferro é expresso da seguinte forma:

$$Fe (mg/kg) = \frac{m1 .100}{V.m} \text{ Equação 10}$$

onde:

m – Massa da toma para análise, em g

m1 – massa de ferro encontrada na parte alíquota correspondente à solução para análise, em g

V – Volume da parte alíquota da solução, em mL



Figura 17: Determinação de ferro, positivo.

2.6.4. Determinação do teor de óleos e resíduo seco

Foi necessário procedermos à determinação do teor de óleo presente na solução amoniacal impura, através do método descrito em PO-UFAL-040. Determina o Teor de Óleos e Resíduo Seco em Amoníaco Líquido, que para além do teor de óleos, determina também o resíduo seco [30].

Este método tem como princípios a separação do óleo do restante resíduo seco, por meio de extração líquido-líquido e a decantação, onde se utilizam solventes (hexano e ácido clorídrico), seguindo os seguintes passos:

2.6.4.1. Preparação dos copos para o óleo e resíduo seco

1. Procedeu-se à identificação dos copos com B (Branco), 1, 2, 3 para o resíduo seco e B*, 1*, 2*, 3* para os óleos.
2. Colocaram-se os copos a evaporar numa placa de aquecimento durante aproximadamente 1 h, seguido de mais 1 h na estufa a uma temperatura de 105 °C;
3. Deixou-se no exsiccador durante 30 min a 1 h;
4. Pesaram-se e registaram-se as massas (Anexo III, Tabela IV).

2.6.4.2. Determinação

Os reagentes utilizados são de grau de pureza pró-análise e a água utilizada é desmineralizada.

Para a evaporação da solução amoniacal impura, procedeu-se da seguinte forma:

1. Colocou-se um copo com 200 g de solução amoniacal impura, dos diversos pontos, a evaporar;
2. Evaporou-se o líquido, não levando totalmente à secura e deixou-se arrefecer à temperatura ambiente;
3. Prepararam-se as ampolas de decantação, onde se colocou uma pequena quantidade de solvente hexano e 5 gotas de indicador vermelho de metilo 0,01%;
4. Lavaram-se os copos da solução amoniacal evaporada com aproximadamente 10 mL de hexano, para extração do óleo e adicionou-se à ampola;
5. Repetiu-se o passo 4, mas com 10 mL de ácido clorídrico 37%, para remover todo o resíduo seco e algum óleo que tenha restado nas paredes dos copos e colocou-se na ampola. Agitaram-se vigorosamente as ampolas, para proceder à extração líquido-líquido, e deixaram-se a decantar durante a noite.
6. Recolheu-se cada fase de cada ensaio para um copo identificado, um para o óleo e outro para o resíduo seco;
7. Colocaram-se os copos na placa de aquecimento, para evaporação até à secura e, posteriormente, na estufa durante 1 h. Foram seguidamente arrefecidos no exsiccador durante 30 minutos a 1h;
8. Depois de já terem arrefecido procedeu-se à pesagem e registaram-se os valores (Anexo III, Tabela IV)

Obs.: A preparação da ampola de decantação do ensaio em branco inicia-se no passo 3, e no passo 4 e 5 deitou-se diretamente na ampola tanto o hexano como o ácido clorídrico.

Para procedermos à expressão dos resultados usou-se a Equação 11:

Teor em Óleo/Resíduo Seco dado por:

$$C_{O/RS} = \frac{[(Pf - Pi) - EB] \cdot 1000}{0,2} \text{ Equação 11}$$

onde

$C_{O/RS}$ – Concentração de Óleo/Resíduo Seco, (mg/kg)

Pf – Peso final, (g)

Pi – Peso inicial, (g)

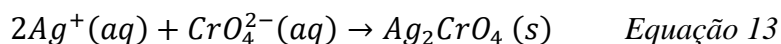
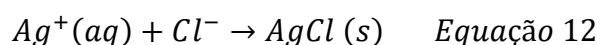
EB – Ensaio em branco (Pf – Pi), (g)

2.6.5. Determinação do Teor de Cloretos de uma Água pelo Método de Mohr

Foi necessário procedermos à determinação do teor de cloretos da solução amoniacal presente no tanque 816-F. Para tal, adaptámos o método descrito em PO-UFAL-035. Para ser possível utilizar esta metodologia foi necessário proceder à evaporação de todo o amoníaco presente na amostra, restando apenas água [27].

Este método tem como princípio a precipitação do ião cloro pelo catião prata em presença de um cromato alcalino. O aparecimento de um precipitado cor de tijolo de cromato de prata indica o fim da reação.

As reações envolvidas são:



Para que o cromato de prata atue como indicador, é necessário que o ião Ag^+ precipite completamente o ião Cl^- e só depois se dá a formação do cromato de prata.

Para minimizar o erro devido à solubilidade do cromato de prata deve fazer-se um ensaio em branco com água destilada.

2.6.5.1. Preparação das amostras

Se a água não estiver límpida deve filtrar-se. Verificar se o valor de pH da água em estudo está compreendido entre 6,5 e 10,5. Se não estiver, e conforme os casos, deve adicionar-se a solução de hidróxido de sódio 0,1 N ou a solução de ácido sulfúrico 0,1 N, até que a água permaneça incolor em presença da solução de fenolftaleína.

2.6.5.2. Determinação do teor em Cloretos

Para a evaporação da solução amoniacal impura, procedeu-se da seguinte forma:

1. Preparou-se um copo com 100 mL de solução amoniacal;
2. Evaporou-se o líquido, não levando totalmente à secura e deixou-se arrefecer à temperatura ambiente;
3. Seguidamente fez-se 100 mL com água destilada;
4. Fez-se a verificação do pH e ajuste caso necessário;
5. Transferiu-se para um balão Erlenmeyer e adicionaram-se 3 gotas de solução de cromato de potássio 5%;
6. Titulou-se com uma solução de nitrato de prata 0,1 N até a mudança do indicador para cor de tijolo;

Se o teor de cloretos for inferior a 35,5 mg/mL utilizar a solução de nitrato de prata 0,02 N. No caso de o teor em cloretos ser muito elevado, isto é, superior a 200 mg/mL, efetua-se uma diluição de 50% e respetivo ajuste na fórmula.

2.6.5.3. Ensaio em branco

1. Pipetaram-se 100 mL de água destilada e estabeleceu-se o ensaio em branco, operando-se como é descrito anteriormente no ponto 2.6.5.2;
2. Registou-se o volume de nitrato de prata gasto na titulação.

Para procedermos à expressão dos resultados usaram-se as equações 14 a 17. A Equação 14 permite determinar o teor em cloretos, em mg/L:

$$\text{Teor em cloretos (mg Cl/L)} = \frac{(V_1 - V_2) \cdot N \cdot 35,5 \cdot 1000}{V} \quad \text{Equação 14}$$

sendo:

V – o volume da toma de água/amónia a analisar, expresso em mL

V₁ – o volume da solução AgNO₃ gasto na solução, expresso em mL

N – a normalidade da solução de AgNO₃

V₂ – volume de solução de AgNO₃ gasto no ensaio em branco, expresso em mL, 0,1 mL

Para determinar o teor em cloretos, em mg/kg, considera-se a Equação 15:

$$m \text{ (kg)} = \frac{V \cdot d}{1000} \quad \text{Equação 15}$$

e efetuando os cálculos necessários, obtém-se a Equação 16:

$$\text{Teor em cloretos (mg Cl/kg)} = \frac{(V1-V2) \cdot 3,55}{\frac{V.d}{1000}} \quad \text{Equação 16}$$

2.7. Identificação dos perigos

2.7.1. Perigos associados ao Amoníaco [31]

- Elementos de rotulagem do GHS (Globally Harmonized System)



Gás sob pressão

Toxicidade
Aguda

Corrosivo

Perigoso para o
ambiente

- **Frases de perigo**

H280 – Contém gás sob pressão: pode explodir sob ação do calor;

H331 – Tóxico se inalado;

H314 – Provoca queimadura severa à pele e dano aos olhos;

H318 – Provoca lesões oculares graves;

H335 – Provoca irritação das vias respiratórias;

H400 – Muito tóxico para os organismos aquáticos.

- **Frases de precaução**

Geral:

P103 – Leia o rótulo antes de utilizar o produto;

Prevenção:

P210 – Mantenha afastado do calor/faísca/chama aberta/superfícies quentes;

P271 – Utilize apenas ao ar livre ou em locais bem ventilados;

P280 – Use luvas de proteção/roupa de proteção/proteção ocular/proteção facial;

P273 – Evite a libertação para o meio ambiente.

Resposta à emergência:

P377 – Vazamento de gás com chamas: Não apague, a menos que se possa conter o vazamento com segurança;

P304 + P340 – Em caso de inalação: Remova a pessoa para local ventilado e a mantenha em repouso numa posição que não dificulte a respiração;

P305 + P351 + P338 – Em caso de contacto com os olhos: Enxague cuidadosamente com água durante vários minutos. No caso de uso de lentes de contacto, remova-as, se for fácil. Continuar a enxaguar;

P312 – Caso sinta indisposição, contacte um centro de informação toxicológica/médico.

Armazenamento:

P410 + P403 – Mantenha ao abrigo da luz solar. Armazenar em local bem ventilado.

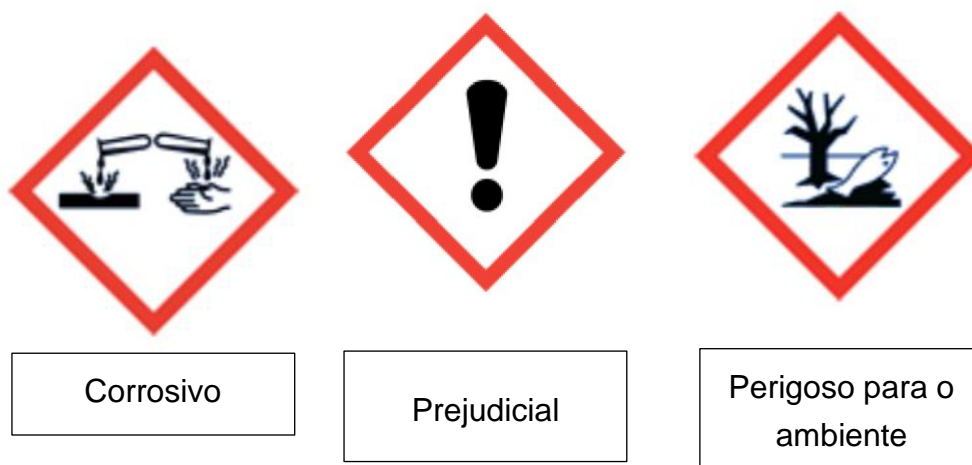
Disposição:

P501 – Descarte o conteúdo/recipiente em local apropriado conforme legislação vigente.

- **Outros perigos que não resultam em uma classificação:**

O gás de amoníaco pode ser sufocante e de extrema irritação para os olhos e trato respiratório.

2.7.2. Perigos associados à Amónia [32]



- **Frases de perigo:**

H302 – Nocivo por ingestão;

H335 – Provoca irritação das vias respiratórias;

H400 – Muito tóxico para os organismos aquáticos.

- **Frases de precaução:**

Prevenção:

P273 – Evitar a libertação para o ambiente;

P280 – Usar luvas de proteção/vestuário de proteção/proteção ocular/proteção facial.

Resposta à emergência:

P305 + P351 + P338 – Se entrar em contacto com os olhos enxaguar cuidadosamente com água durante vários minutos. Se usar lentes de contacto, retire-as se for possível. Continuar a enxaguar.

P310 – Contacte um centro de informação antivenenos ou um médico.

Armazenamento:

P403 + P223 – Armazenar em local bem ventilado. Manter o recipiente bem fechado.

2.7.3. Perigos associados ao Ácido Clorídrico [33]



- **Frases de perigo:**

H290 – Pode ser corrosivo para os metais

H314 – Provoca queimaduras na pele e lesões oculares graves

H335 – Pode provocar irritação das vias respiratórias

- **Frases de precaução:**

Prevenção:

P280 – Usar luvas de proteção/vestuário de proteção/proteção ocular/proteção facial

Resposta à emergência:

P303 + P361 + P353 – SE ENTRAR EM CONTACTO COM A PELE (ou o cabelo): Retirar imediatamente toda a roupa contaminada. Enxaguar a pele com água [ou tomar um duche]

P304 + P340 – EM CASO DE INALAÇÃO: retirar a pessoa para uma zona ao ar livre e mantê-la numa posição que não dificulte a respiração

P305+P351+P338 – SE ENTRAR EM CONTACTO COM OS OLHOS: Enxaguar cuidadosamente com água durante vários minutos. Se usar lentes de contacto, retire-as, se tal lhe for possível. Continuar a enxaguar

P310 – Contacte imediatamente um CENTRO DE INFORMAÇÃO ANTIVENENOS/médico

2.7.4. Perigos associados ao ácido sulfúrico [34]



Corrosivo



Prejudicial

- **Frases de perigo:**

H314 – Provoca queimaduras na pele e lesões oculares graves

H335 – Pode provocar irritação das vias respiratórias.

- **Frases de precaução:**

Prevenção:

P260 – Não respirar as poeiras/fumos/gases/névoas/vapores/aerossóis

P264 – Lavar rosto, mãos, e qualquer área da pele exposta cuidadosamente após manuseamento.

P271 – Utilizar apenas ao ar livre ou em locais bem ventilados.

P280 – Usar luvas de proteção/vestuário de proteção/proteção ocular/proteção facial.

Resposta à emergência:

P310 – Contacte imediatamente um CENTRO DE INFORMAÇÃO ANTIVENENOS/médico

P340 – Retirar a pessoa para uma zona ao ar livre e mantê-la numa posição que não dificulte a respiração.

P361 – Retirar imediatamente toda a roupa contaminada.

P363 – Lavar a roupa contaminada antes de a voltar a usar.

P305 + P351 + P338 – SE ENTRAR EM CONTACTO COM OS OLHOS: Enxaguar cuidadosamente com água durante vários minutos. Se usar lentes de contacto, retire-as, se tal lhe for possível. Continuar a enxaguar.

P301 + P330 + P331 – EM CASO DE INGESTÃO: Enxaguar a boca. Não provocar vômito.

Armazenamento:

P403 + P223 – Armazenar em local bem ventilado. Manter o recipiente bem fechado.

2.7.5. Perigos associados à solução clorídrica de 2,2-dipiridilo [35]



Toxico

- **Frases de perigo**

H301 + H311 – Toxico por ingestão/contacto com a pele.

- **Frases de precaução**

Prevenção:

P260 – Não respirar as poeiras/fumos/gases/névoas/vapores/aerossóis.

P280 – Usar luvas de proteção/vestuário de proteção/proteção ocular/proteção facial.

Resposta à emergência:

P302 + P352 – Nocivo por ingestão. Lavar abundantemente com água.

P308 + 310 – Em caso de exposição ou suspeita de exposição: Contacte imediatamente um CENTRO DE INFORMAÇÃO ANTIVENENOS/médico

2.7.6. Perigos associados ao Acetato de Amónio [36]

Não é uma substância ou mistura perigosa de acordo com o regulamento (EC) No 1272/2008

Resposta à emergência:

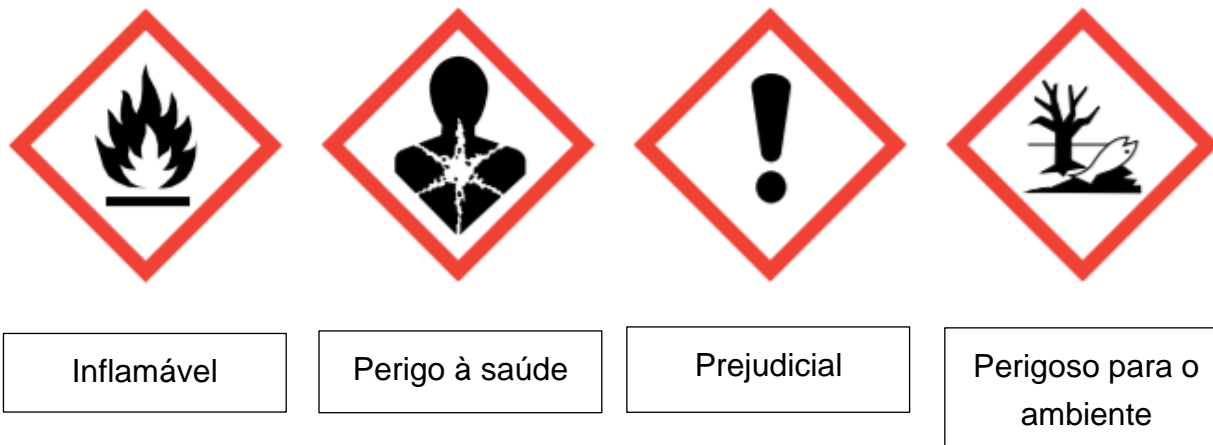
P304+P340 – EM CASO DE INALAÇÃO: retirar a pessoa para uma zona ao ar livre e mantê-la numa posição que não dificulte a respiração

P303+P361+P353 – SE ENTRAR EM CONTACTO COM A PELE (ou o cabelo): retirar imediatamente toda a roupa contaminada. Enxaguar a pele com água [ou tomar um duche].

P305+P351+P338 – SE ENTRAR EM CONTACTO COM OS OLHOS: enxaguar cuidadosamente com água durante vários minutos. Se usar lentes de contacto, retire-as, se tal lhe for possível. Continuar a enxaguar.

P301+P312+P330 – EM CASO DE INGESTÃO: caso sinta indisposição, contacte um CENTRO DE INFORMAÇÃO ANTIVENENOS/médico. Beber água (dois copos no máximo).

2.7.7. Perigos associados ao n-hexano [37]



- **Frases de perigo**

H225 – Líquido e vapor facilmente inflamáveis.

H304 – Pode ser mortal por ingestão e penetração nas vias respiratórias.

H315 – Provoca irritação cutânea.

H336 – Pode provocar sonolência ou vertigens.

H361 – Suspeito de afetar a fertilidade ou o nascituro.

H373 – Pode afetar os órgãos após exposição prolongada ou repetida.

H411 – Muito tóxico para os organismos aquáticos com efeitos duradouros.

- **Frases de precaução**

Prevenção:

P210 – Manter afastado do calor, superfícies quentes, faísca, chama aberta e outras fontes de ignição. Não fumar.

P240 – Ligação à terra/equipotencial do recipiente e do equipamento recetor.

P273 – Evitar a libertação para o ambiente.

Resposta à emergência:

P301 + P330 + P331 – EM CASO DE INGESTÃO: enxaguar a boca. NÃO provocar o vômito.

P302 + P352 – SE ENTRAR EM CONTACTO COM A PELE: lavar abundantemente com água

2.7.8. Perigos associados ao nitrato de prata [38]



Corrosivo



Perigoso para o ambiente

• **Frases de perigo:**

H290 – Pode ser corrosivo para os metais

H315 – Provoca irritação cutânea.

H319 – Provoca irritação ocular grave

H410 – Muito tóxico para os organismos aquáticos com efeitos duradouros.

Prevenção:

P234 – Conservar unicamente no recipiente de origem.

P273 – Evitar a libertação para o ambiente.

P280 – Usar luvas de proteção/proteção ocular/proteção facial.

Resposta à emergência:

P302 + P352 – SE ENTRAR EM CONTACTO COM A PELE: Lavar abundantemente com sabonete e água.

P305 + P351 P338 – SE ENTRAR EM CONTACTO COM OS OLHOS: Enxaguar cuidadosamente com água durante vários minutos. Se usar lentes de contacto, retire-as, se tal lhe for possível. Continuar a enxaguar.

P308 + P313 – EM CASO DE exposição ou suspeita de exposição: Consulte um médico.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Com este capítulo pretende-se tratar e discutir os resultados que foram obtidos ao longo deste trabalho experimental. É de recordar que o objetivo principal é o estudo e análise do processo de aproveitamento de amónia impura tratada e incorporação da mesma no ciclo de produção para implementar melhorias no processo e redução de custos. Para tal procedeu-se à recolha de amostras em diversos pontos do processo, para determinação da concentração de ferros, óleos e resíduo seco, medição da pressão, caudal e volumes, como descrito já anteriormente.

A medição da pressão, em diversos pontos estratégicos, tem como intuito a indicação da colmatção dos elementos filtrantes dos diferentes filtros, pois quando estes encontram-se colmatados, geram uma diferença de pressão positiva. Já os caudais e volumes indicam-nos após a análise da informação, a que gama de caudais se pode operar, tendo em conta a capacidade de retenção dos filtros a cada caudal e a sua eficiência. Desta análise sairá o RS residual que ficará na solução final e determinar que quantidade de amónia filtrada se pode introduzir em um *batch* de produção.

As análises ao ferro e ao óleo têm como intuito entender que percentagem do RS representa os referidos anteriormente, sendo o restante RS considerado desconhecido.

3.1. *Análises Laboratoriais*

Nas análises laboratoriais começou-se por determinar a concentração de amónia numa solução de ácido bórico, através do método de titulação, referido anteriormente, tendo como titulante o ácido sulfúrico e, através do volume de titulante gasto, recorreu-se à Equação 8 e calculou-se a concentração do amoníaco em solução. O intuito é saber que quantidade de amónia filtrada se pode usar para inserir na produção de amónia pura, fazendo depois um ajuste (com amoníaco e/ou água desmineralizada) para manter dentro da especificação permitida pela ADP Fertilizantes (24,1%-24,9%) (Anexo III, Tabela I).

Os fatores de correção do ácido sulfúrico variaram da forma indicada nos períodos presentes na Tabela 11.

Tabela 11: Fatores de correção do ácido sulfúrico.

Dados	Períodos	
	28/04/2021 – 5/07/2021	5/07/2021 – 27/07/2021
f(H ₂ SO ₄)	1,0026	1,0029

As concentrações em percentagem (Tabela I, Anexo III), os volumes e bem como os valores das massas estão presentes no Anexo III. Após a obtenção das concentrações em percentagem utilizou-se a Tabela da Densidade da amónia em função da Temperatura e da Concentração presente no Anexo IV, para obter a densidade respetiva que se encontra no Anexo III, Tabela I.

Para concentrações inferiores a 20% (p/p) foi necessário fazer uma extrapolação (Equação 18). Os resultados obtidos encontram-se na Figura 18 [39]:

$$P1(x) = Y0 + \frac{y1-y0}{x1-x0} (x - x0) \quad \text{Equação 17}$$

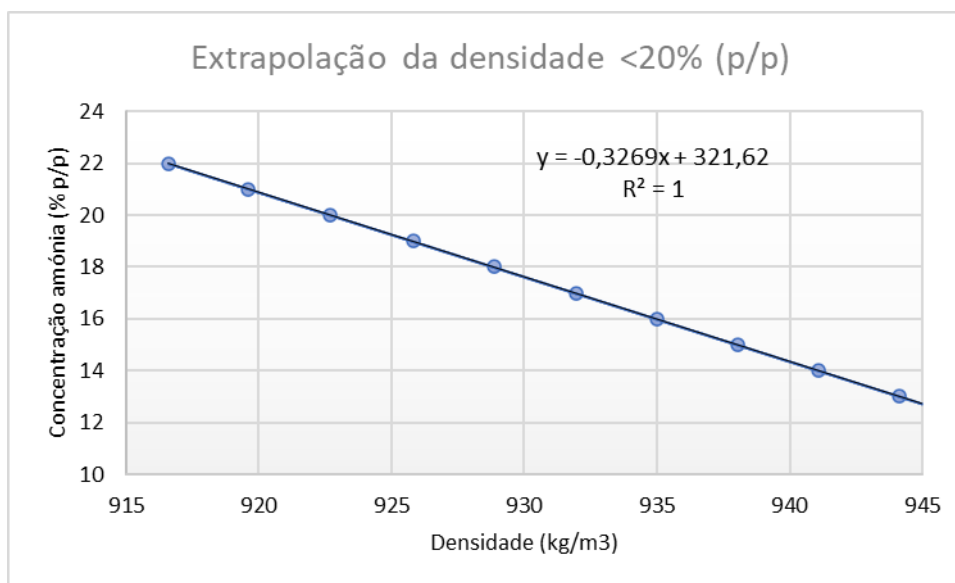


Figura 18: Extrapolação para concentrações inferiores a 20% (p/p) NH₃.

Como se pode ver na Figura 19, para concentrações superiores a 20% tende a ser valores tabelados (Tabela IX e Tabela X no Anexo IV), a relação entre a concentração e a

densidade tende a ser linear, pelo que poderíamos ter usado a equação da regressão linear para cálculo da concentração.

Como se pode verificar na Figura 18 e Figura 19, a densidade é inversamente proporcional à concentração de amónia, isto deve-se ao facto de a densidade do amoníaco ser inferior à densidade da água. Determinar a densidade da amónia é fundamental tanto para a produção da amónia, para termos noção teoricamente de que quantidades se pode colocar de água e amoníaco, para totalizar os 24,1% - 24,9% de amoníaco tanto para a quantificação da concentração do RS, através da Equação 9.

A determinação do resíduo seco (RS) é fundamental, pois a concentração do RS é crucial manter-se dentro dos parâmetros limite (≤ 10 mg/kg) definidos pela ADP Fertilizantes (Especificações no Anexo II), o que vai influenciar a quantidade de amónia filtrada que se vai racionalizar.

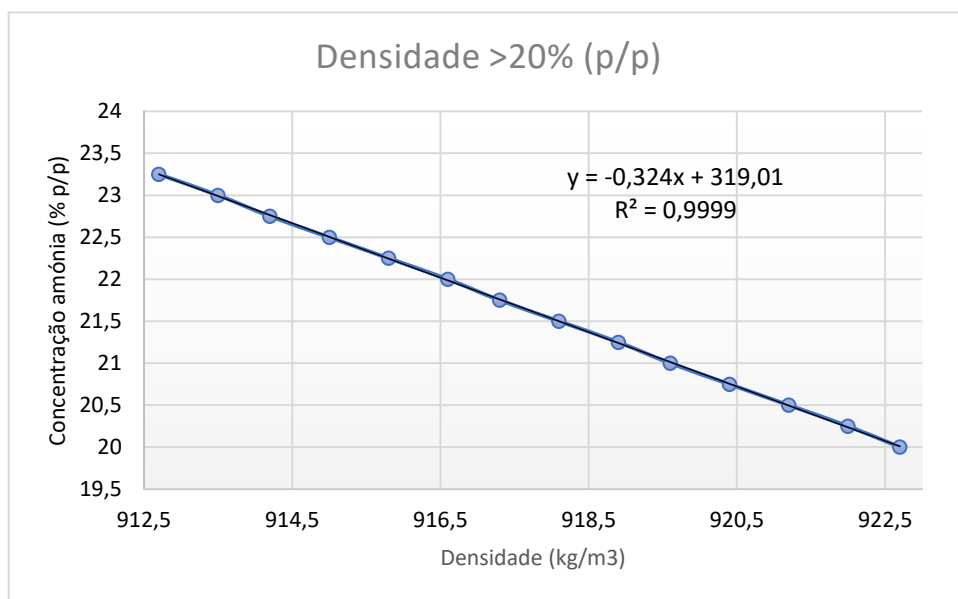


Figura 19: Gráfico da concentração de amónia em função da densidade.

Para a determinação a concentração do RS é fundamental saber a densidade da amostra Equação 9, tendo-se obtido os valores presentes na Tabela I, no Anexo III.

Na Figura 20 se pode verificar a influência das receções de amónia impura (ponto verde) na concentração do RS, totalizando 3 receções de cargas por cisterna no tanque F-5164 durante este estudo. Na primeira receção com um aumento de 10,7 m³ aproximadamente, houve a diminuição da concentração do RS, o que nos indica que a carga veio com uma concentração de RS (ferro, óleo, etc) mais reduzida do que a se encontrava dentro do tanque, já na segunda receção, em torno de 11,1 m³ verifica-se um aumento gradual da concentração do RS, onde continuou ligeiramente após a terceira receção, em torno de 8,3 m³, e mais tarde uma gradual decadência.

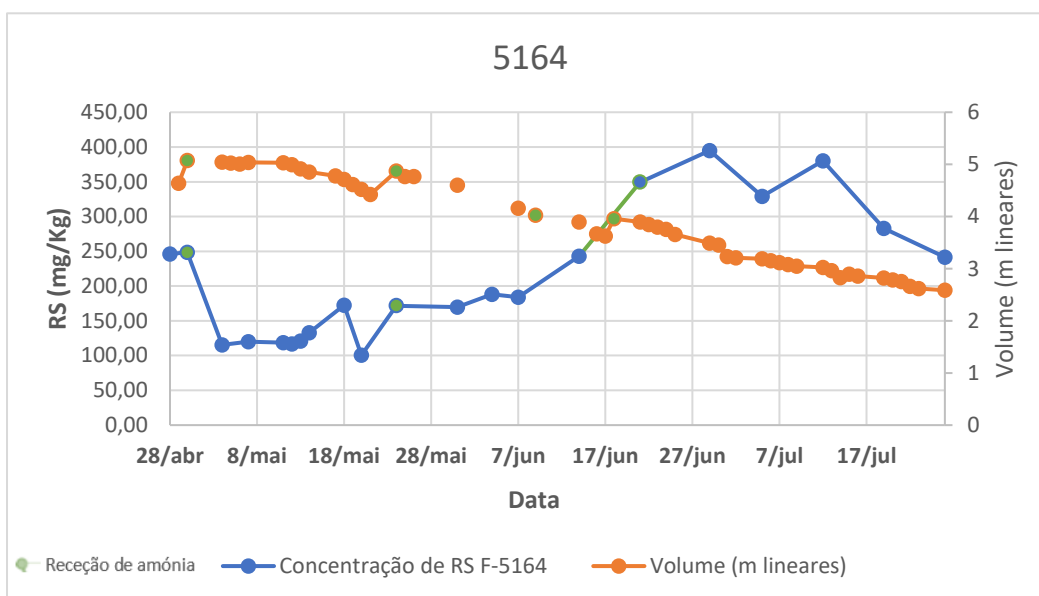


Figura 20: Evolução do RS ao longo do tempo com indicação das receções no tanque F-5164.

Isto também pode estar interligado com o volume, as partículas sólidas e dissolvidas bem como óleos presentes no tanque e variação da temperatura ambiente. Na descarga de amónia, há agitação do líquido dentro do tanque, o que faz com que as partículas que estão sedimentadas levantem, e o óleo que fica no topo do tanque fique disperso. Esta situação vai fazer com que o processo vá tendo oscilações ao longo do tempo, fazendo assim também variar os parâmetros por vezes de maneira inconsistente. Em relação à temperatura ambiente, quando se dá a diminuição da mesma, pode diminuir a solubilidade na solução amoniaca,

fazendo assim precipitar compostos que depois são aspirados pela bomba e conseqüentemente aumento da concentração do RS.

Estudos prévios, segundo D.C. Miguel [1], indicam que a quantidade de RS é proporcional ao caudal da amónia a ser filtrada, após análise dos dados da Tabela I, isto não é algo linear como se propunha anteriormente segundo D.C. Miguel (2020) [1], como se pode ver na Figura 21. Isto muito provavelmente deve-se ao desconhecimento dos contaminantes presentes na amónia impura pelo que nos leva a tirar conclusões precipitadas no trabalho anterior, por isso vamos aprofundar neste trabalho para justificar esta situação [1].

Dando sequência ao processo a solução proveniente do tanque F-5164 passa primeiro pelo processo denominado SF1, (Figura 21). Ao contrário do que se concluíra segundo D.C. Miguel (2020) [1], não vemos uma relação muito significativa entre caudal de amónia impura e concentração do RS, isto porque existem diversas variáveis que têm influência sobre o processo, nomeadamente turbulência gerada no tanque na receção, efeito da temperatura na solubilidade, sedimentação, entre outros [1].

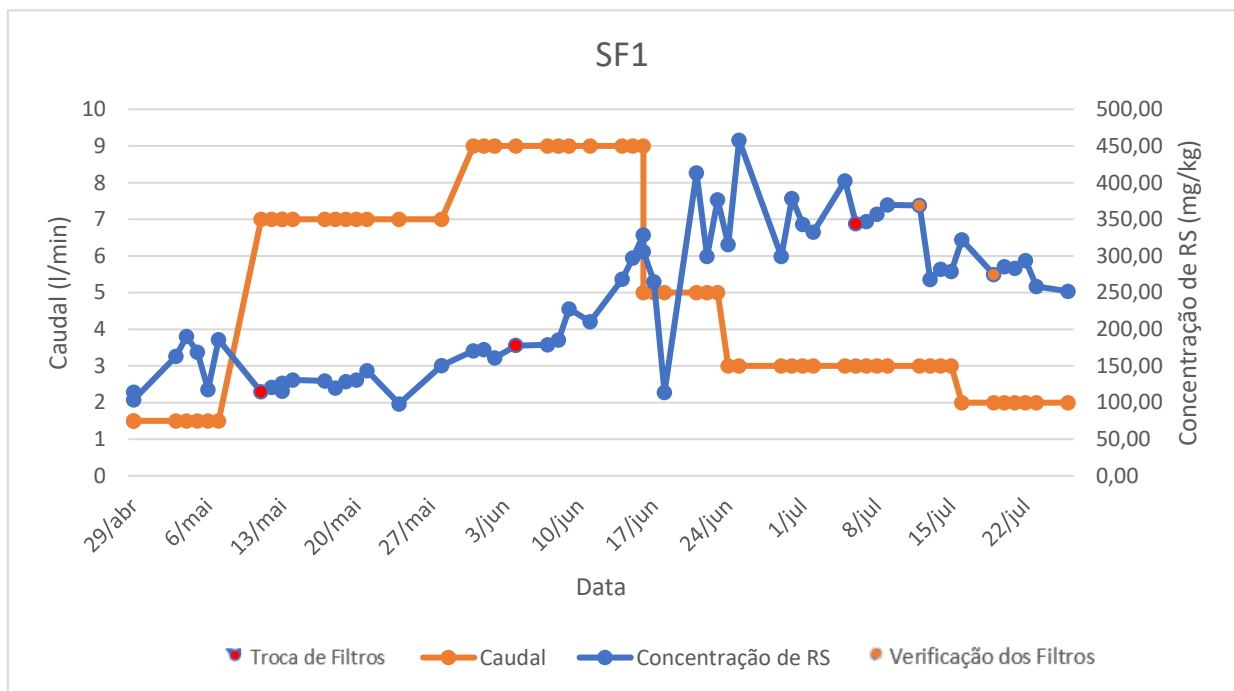


Figura 21: Evolução do RS ao longo do tempo com indicação das mudanças de filtros.

Na primeira alteração do caudal (aumento) e mudança do coalescedor, não se verifica um aumento da concentração do RS, pelo contrário, houve uma ligeira diminuição da sua concentração e depois mantém-se ligeiramente estável. Este facto pode dever-se à receção de amónia impura no tanque F-5164, que por sua vez fez diminuir a concentração do RS. Contudo, como os filtros se encontravam muito colmatados, o que pode indicar mais tarde termos verificado aumento gradual desta variável, muito provavelmente estavam a libertar partículas, o que fez com que o padrão do SF1 não seguisse o padrão do F-5164, aumentando ligeiramente a concentração do RS.

Após a segunda alteração de caudal, temos em torno de 6 dias com estabilização concentração do RS, mas quando houve alteração dos filtros, mantendo o mesmo caudal, começa-se a verificar um aumento significativo da concentração do RS no tanque F-5164, fazendo-se acompanhar também o SF1. Como se pode ver na Figura 22, não se verifica um valor de pressão significativo (tendo um máximo de diferença de 0,1 bar no dia 2 de junho) no dia em que se fez a mudança dos filtros (4 de junho), nem nos dias anteriores (PDI-832 corresponde à pressão do 804-G), como seria suposto segundo o fabricante, tendo-se verificado que os filtros se encontram muito colmatados, com tom de castanho, que nos indica presença de ferro oxidado, como se pode ver na Figura 23. Não fazendo verificação dos filtros, começa a haver arraste de partículas, levando a concentração o RS aumentar a jusante.

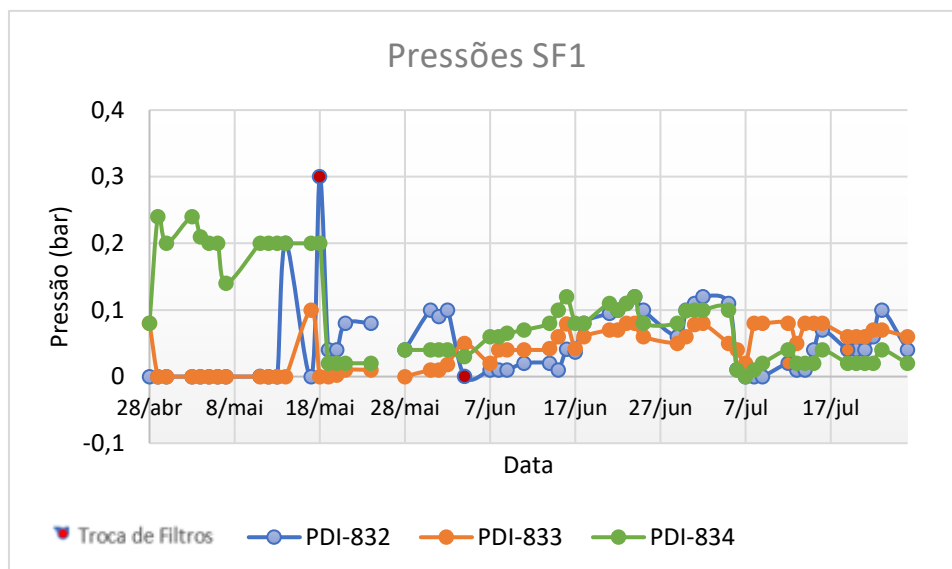


Figura 22: Acompanhamento das pressões referentes ao SF1.

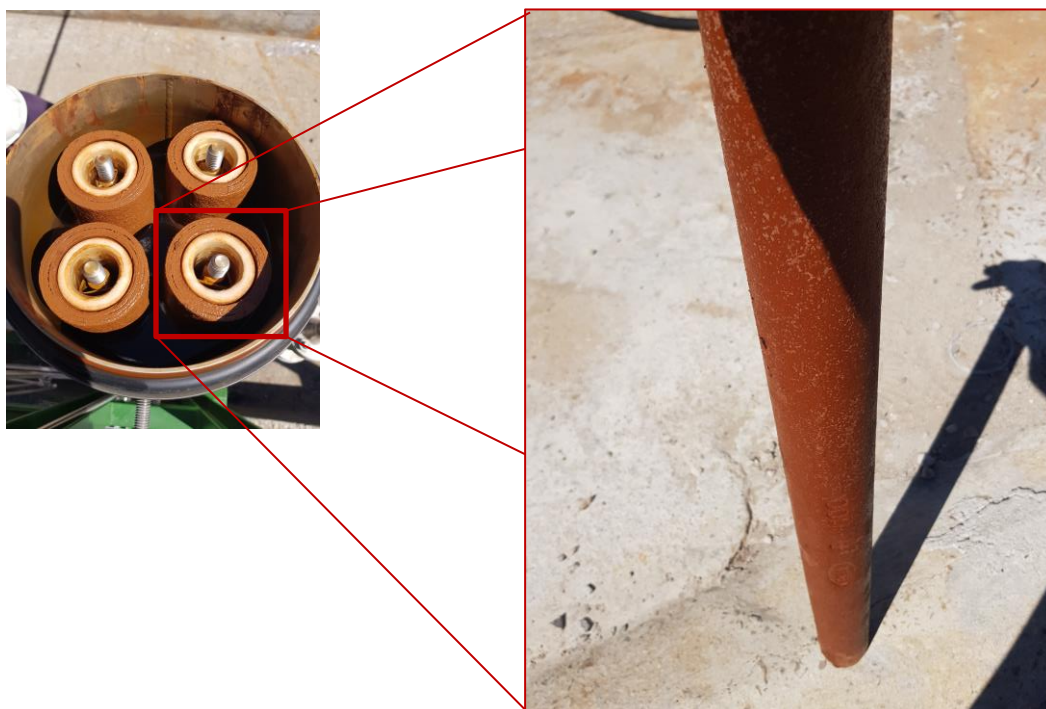


Figura 23: Filtros colmatados (804-G).

Como se pode verificar na Figura 24, o pré-filtro na mudança de filtros ocorrida no dia 4 de junho encontrava-se solidificado, o que nos indica que já tinha excedido o seu limite e estava saturado, e a pressão no dia da alteração mais uma vez não se encontrava a valores que se justificasse mudar (0,03 bar), teoricamente (em torno de 1 bar), originando assim uma filtração ineficiente.



Figura 24: Filtro solidificado (805-G).

Logo após a redução do caudal no dia 16 de junho e recepção de amónia impura (no tanque F-5164) no dia 18 do mesmo mês, tendo havido agitação acentuada da solução dentro do tanque, fazendo com que as partículas no fundo levantassem, verificou-se uma diminuição a concentração do RS do SF1 no dia 18 de junho (sexta-feira). Durante o fim de semana as partículas, não havendo movimentação, vão-se depositando sendo depois aspiradas pela bomba para o SF1 o que depois levou ao aumento considerável da concentração do RS tanto no tanque F-5164 bem como no final do processo denominado de SF1.

Posteriormente verifica-se uma oscilação da concentração do RS nos 7 dias seguintes. A partir do dia 29 de junho, pode-se ver que, quer no tanque F-5164 quer no SF1, a concentração do RS começa a diminuir. Passando a haver uma relação proporcional entre os dois pontos do processo.

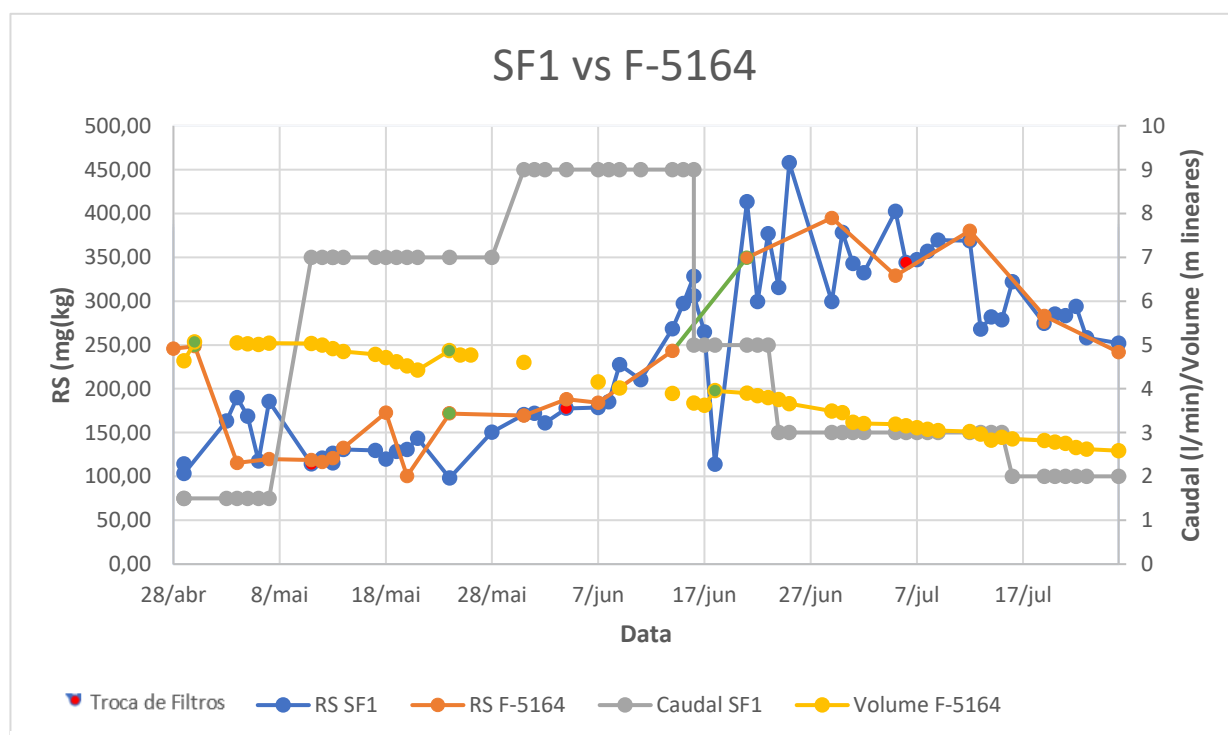


Figura 25: Cruzamento de dados da concentração de RS, Caudal e Volume entre SF1 e F-5164.

Como se pode ver no cruzamento de dados na Figura 25, há uma diferença muito acentuada entre as oscilações da concentração do RS após o F-5164 e após o processo SF1. Depois das mudanças de filtros não se vê alterações de imediato, o que nos deixa com duas possibilidades, ou o sistema de filtração não é eficiente ou a concentração do RS que se obtém

não é constituído por partículas solidas (ferro, etc), e por isso não ficam retidas nos filtros, havendo passagem nos mesmos.

Na mudança dos filtros feita no dia 6 de julho verifica-se a mesma situação, um diferencial de pressão de 0,01 bar e os filtros encontravam-se colmatados como é possível visualizar na Figura 26.

Dado esta sistemática referente às pressões foi necessário confirmar se o problema não seria dos manómetros, pelo que foi feita uma verificação por parte da manutenção, e verificou-se que de facto estavam funcionais, sem qualquer anomalia.



Figura 26: Colmatção dos filtros 804-G.

Apesar do fornecedor dos equipamentos/filtros recomendar um diferencial de pressão máximo de 1 bar, garantindo uma eficiência de filtração em torno de 99,999%, não foi possível verificar isso na prática, pois não se obteve valores de diferencial perto de 1 bar como se pode ver na Tabela III, Anexo III. A concentração de RS aumentou gradativamente com o passar do tempo e o diferencial manteve-se estagnado, como se pode verificar na Figura 22.

Se calcularmos a eficiência de filtração entre o tanque F-5164 e o processo SF1 obtemos os valores presentes na Figura 27 obtida através dos dados da Tabela II, Anexo III.

Concluimos também que a eficiência média do processo SF1 (Figura 27) é de -4,81%, o que volta a pôr em causa o que foi mencionado anteriormente, ou seja, a eficiência do equipamento, o controlo sobre os filtros e troca dos mesmos indica-nos que poderá existir uma acumulação de contaminantes nos elementos filtrantes que podem se libertar, assim como alguns contaminantes não serão retidos pelos filtros. Com estes resultados aconselha-se uma

substituição regular dos filtros, de forma que os filtros não colmatem e não haja libertação de contaminantes após o processo de filtração SF1.

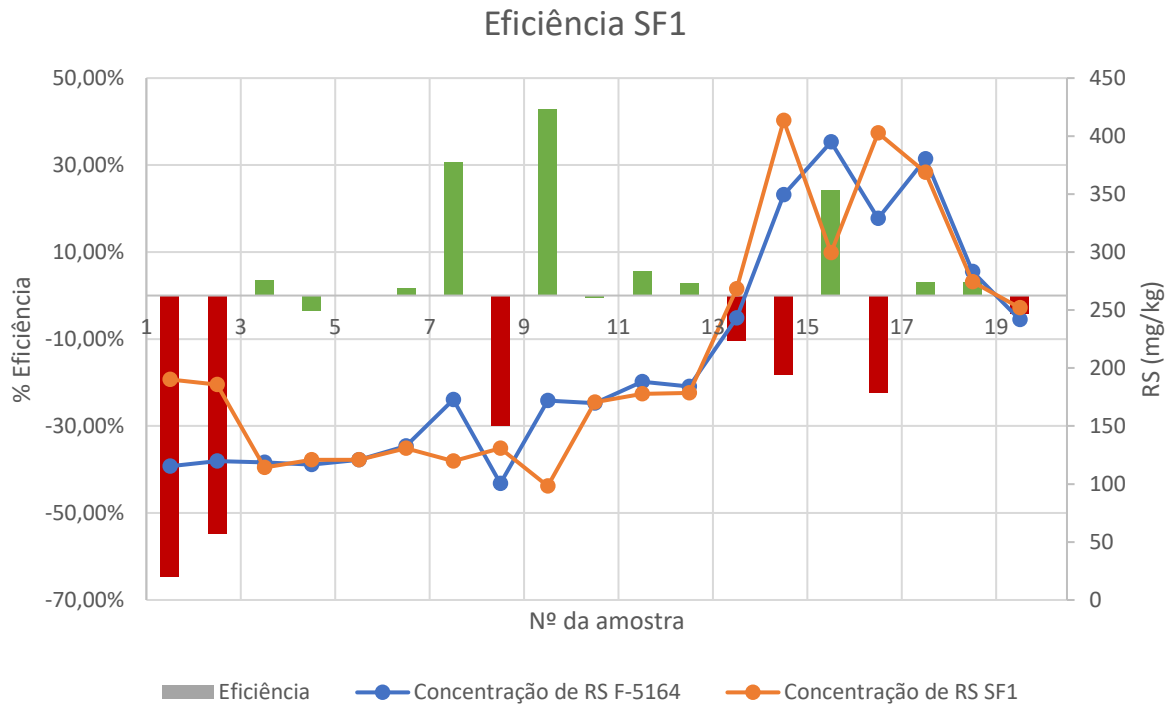


Figura 27:Eficiência referente ao SF1.

Na Figura 28 conseguimos ver que o tanque 816-F segue o padrão já antes referido. Há de facto uma proporcionalidade da concentração do RS, com exceção de alguns pontos, que podem ser considerados *outliers* ou erros do operador, uma vez que estamos a trabalhar na indústria e com um sistema muito dinâmico, podendo haver contaminações nos referidos processos.

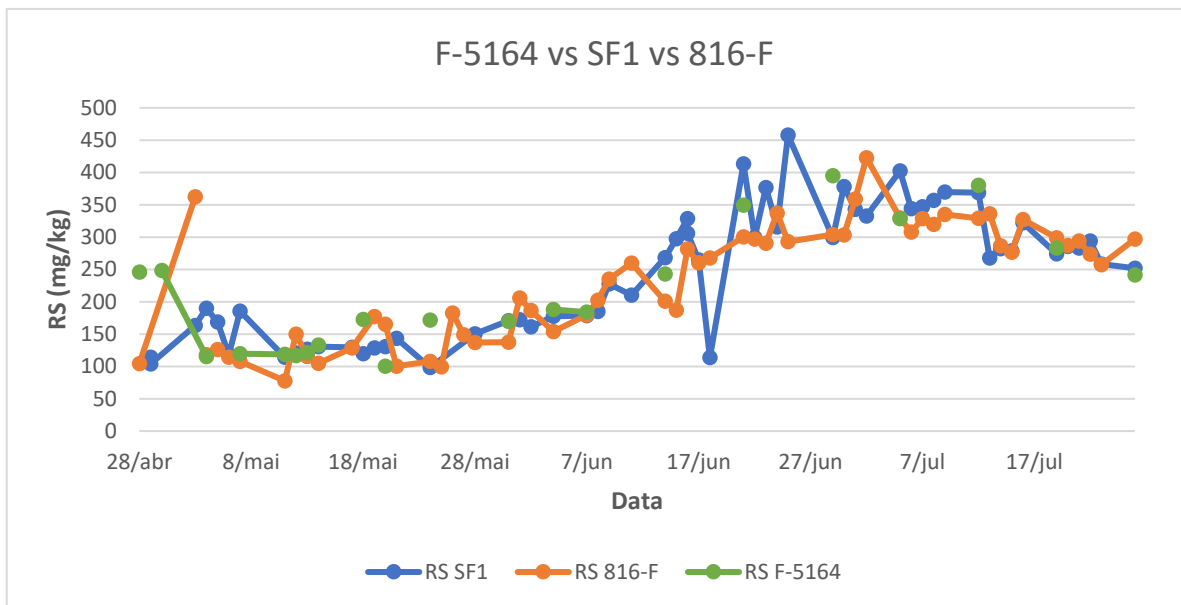


Figura 28: Cruzamento de dados de RS F-5164, RS SF1 e concentração do RS do tanque.

Como se pode verificar na Figura 29, sendo PI e não PDI, no dia anterior à mudança do filtro (dia 17 de maio) verificamos um diferencial de pressão de zero no coalescedor (PI-826 subtraído o PI-827), que teoricamente não teríamos de mudar. Contudo, como se pode ver na Figura 31, já se encontrava muito sujo (óleo e partículas).

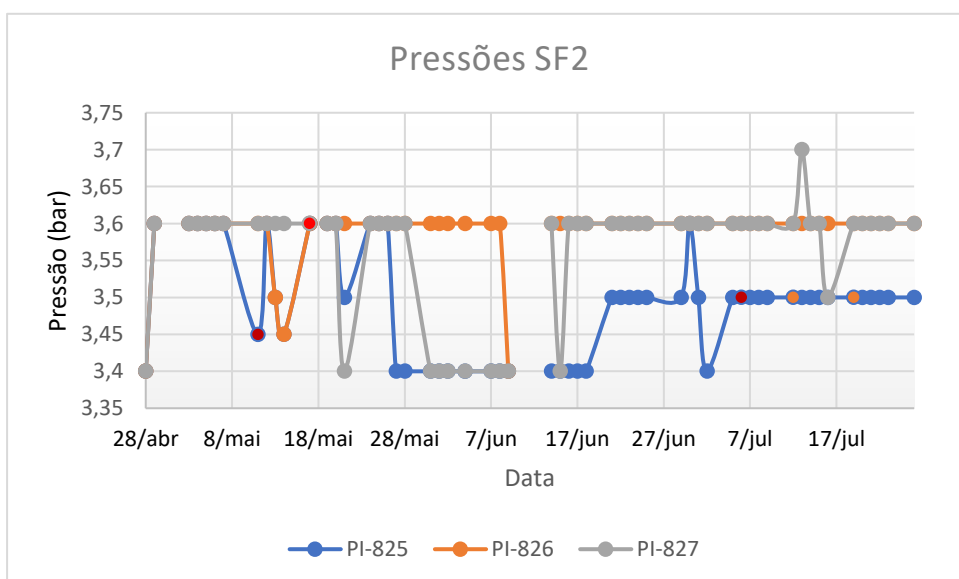


Figura 29: Acompanhamento das pressões referentes ao SF2.

Como já foi referido anteriormente, vemos o mesmo género de “padrão” do processo SF1 a repetir-se no processo SF2 com algumas oscilações, como se pode ver na Figura 30.

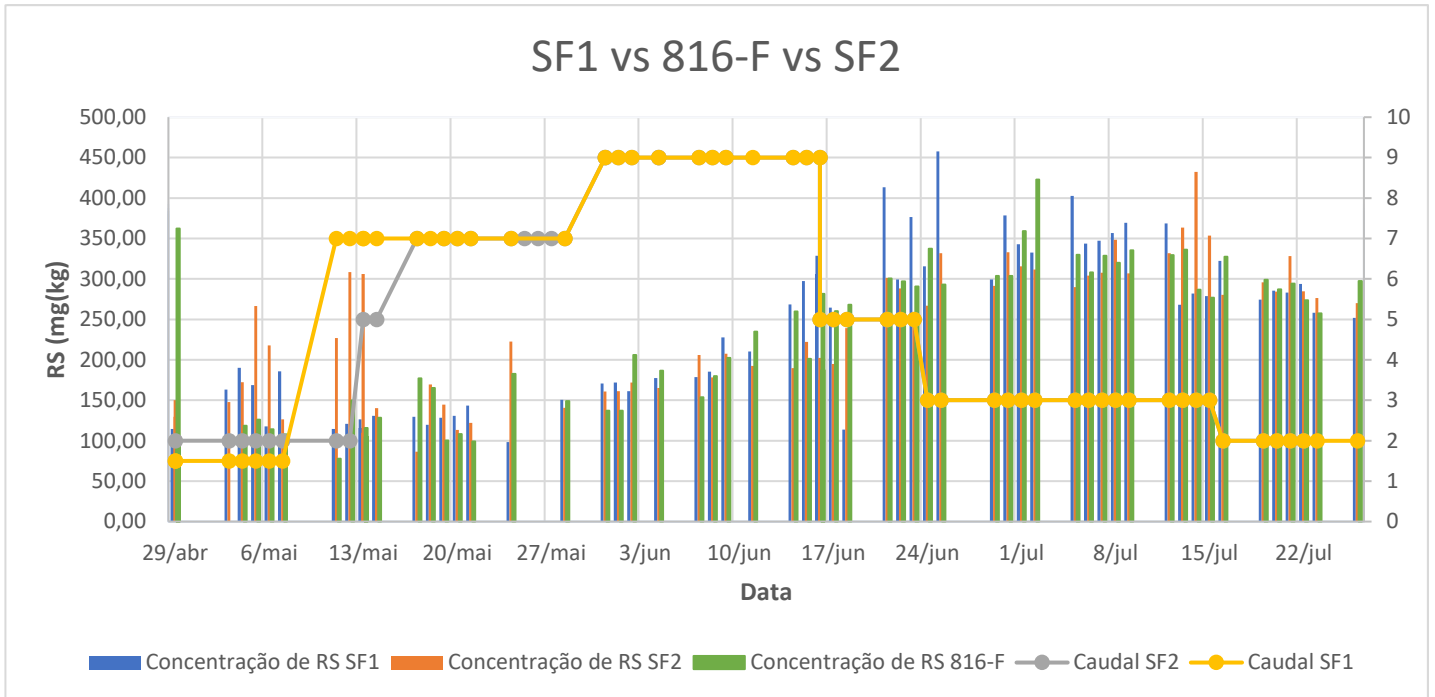


Figura 30: Cruzamento de dados entre SF1, 816-F e SF2.

Na Figura 31 podemos verificar que o coalescedor já se encontra em estado avançado de utilidade.



Figura 31: Coalescedor 803-G colmatado.

Um outro fator que pode estar a ocorrer nos filtros é a existência de um *bypass* e por esta razão em momento algum se verificou um diferencial de 1 bar. Uma possibilidade é um defeito na fabricação dos filtros, como se pode ver na Figura 32, a parte interna do filtro encontrava-se solta.



Figura 32: Filtros com defeito.

Na Figura 33, apresenta uma eficiência tendencialmente negativa, sendo a eficiência média de -14%, o que nos indica que o SF2 é praticamente ineficaz, contrariando o estudo anterior de D.C. Miguel (2020) [1]. A eficiência obtida neste processo de filtração demonstra que está a ocorrer colmatação dos filtros, com libertação de RS após o processo. Desta forma, conclui-se que será necessário um acompanhamento cuidadoso do processo, com substituição regular de todos os filtros do processo de forma regular e com periodicidade constante, mesmo quando os manómetros e diferenciais de pressão não apresentam valores para colmatação.

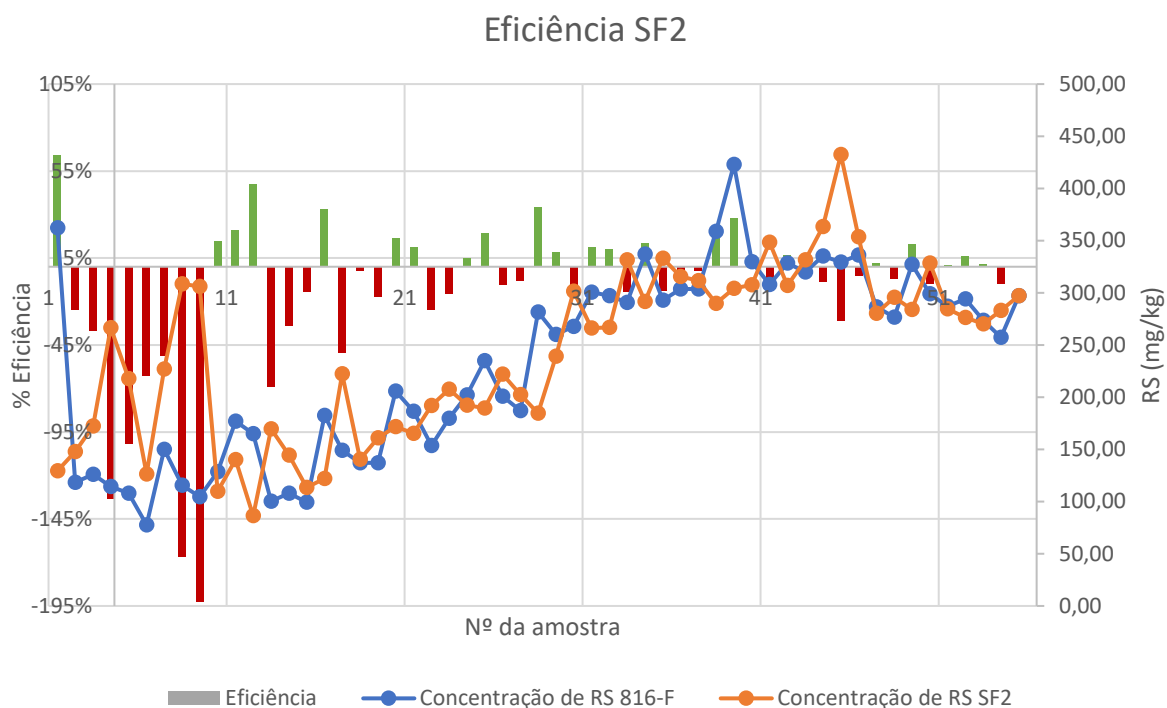


Figura 33: Eficiência referente ao SF2.

Na Figura 34 se pode verificar um aumento da concentração do RS, isto deve-se ao facto de poder haver acumulação de RS no 816-F, devido ao já referido dos filtros colmatarem demasiadamente rápido, sem indicação da mesma.

Além da irregularidade relativa à concentração de RS entre tanques, a Figura 34 indica-nos também que havia a necessidade de fazer a limpeza interna dos tanques (concentração do RS no tanque 810-F em diversos pontos era superior ao 816-F), que foi feita no mês de julho e de facto encontrava-se muito precipitado em diversos tanques, nomeadamente no 810-F. Devido ao facto dos tanques F-5164 e 816-F conterem grandes volumes de amónia impura, não foi possível proceder à limpeza interna dos mesmos, estando estas previstas a longo prazo.

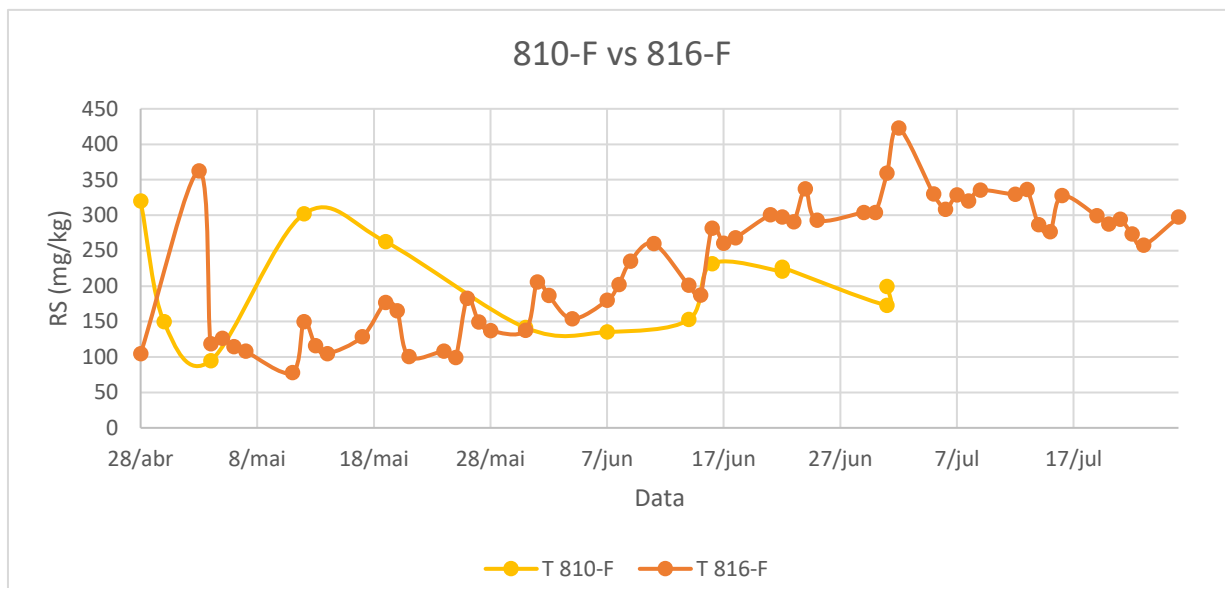


Figura 34: Comparação de RS entre tanques consecutivos (810-F e 816-F).

No decorrer do processo de recolha de amostras e, iniciando o processo todas as manhãs e parando o processo ao fim do dia (funciona entre as 8h e as 24h de cada dia), observou-se que havia uma acumulação de resíduo dentro do sistema durante a noite, nomeadamente no 806-G, que é visível na Figura 35, pelo que se começou a fazer uma purga inicial (PI) para um frasco, para recolha do concentrado, com o intuito de determinar que contaminantes, que passaram pelos filtros e coalescedor, estão presentes.



Figura 35: Nível do 806-G antes do purgado.

Posto isto procedemos à determinação da concentração de RS e de que parte do RS representa ser óleos e ferro e os restantes constituintes do RS onde obtivemos os seguintes dados presentes Figura 36 (Anexo III).

Como se pode verificar (Figura 36), a quantidade de óleo presente nas purgas iniciais não é significativa. Tendo em conta a quantidade de resíduo seco, a quantidade máxima de óleo representa cerca de 0,52% do RS total. O ferro presente, apesar de ser significativamente mais elevado que os óleos, ainda assim apenas representa no máximo 5,7%.

Verifica-se também, na Figura 36, que existe um erro associado à metodologia utilizada. Pela metodologia tradicional da determinação da concentração do RS (PO-UFAL-091) obtém-se um determinado valor, enquanto pela metodologia da quantificação dos óleos (PO-UFAL-040), que por sua vez também permite obter a concentração do RS, se verifica uma ligeira discrepância, com pouca relevância para a análise necessária para este trabalho.

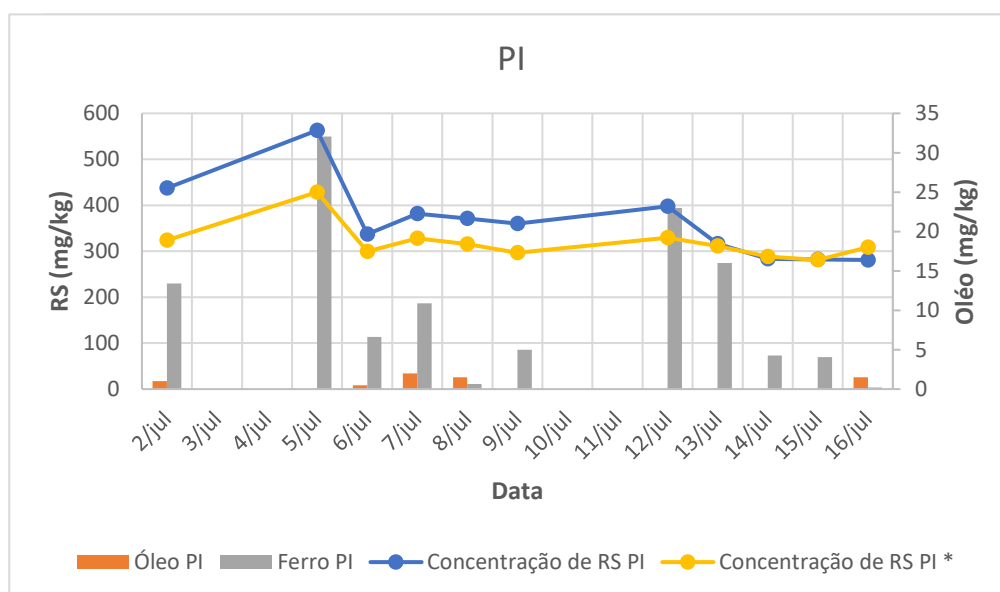


Figura 36: Quantificação da concentração de RS, concentração de RS* (método dos óleos), Óleos e ferro nas PI.

Com estas purgas iniciais percebemos que de facto, há ferro que passa pelos filtros e pré-filtro, o que nos indica que o sistema não é totalmente eficiente para a situações conhecidas até agora, e uma das razões para que tal ocorre é o ferro estar sob a forma de cloreto férrico ($FeCl_3$)(Figura 38), que dá a coloração amarela que se verifica nas amostras (Figura 37).

Como foi possível determinar, segundo o procedimento PO-UFAL-115, há cloretos presentes na amónia impura, e segundo a carta de solubilidades, ambas as formas de ferro, Fe^{2+} e Fe^{3+} , são solúveis no cloreto [40].

É de ressaltar que, devido aos contaminantes analisados que apresentam coloração amarela, evidencia-se a interferência nos valores de ferro obtido, pois o espectrofotómetro deteta valores superiores ao esperado para o ferro, por isso significa que há um contaminante aqui presente, que não fica retido nos filtros, visto parecer estar em solução.

Este facto deve-se, muito provavelmente, ao desconhecimento da caracterização do RS. Como se verificou temos no máximo 8,09% (amostra nº 189) de ferro (sem subtração da coloração amarela) numa purga inicial em 396,5 mg/kg de concentração de RS (através do método PO-UFAL-040). Quanto ao óleo, temos no máximo 0,98% (amostra nº 201) (através do método PO-UFAL-040), sendo o restante desconhecido. Mais tarde ao fazer a análise dos cloretos na amostra desconhecida, obtida através da concentração das purgas iniciais, obtivemos uma concentração de cloretos de 1,7 kg/L. Temos, portanto, uma concentração de cloretos bastante elevada.

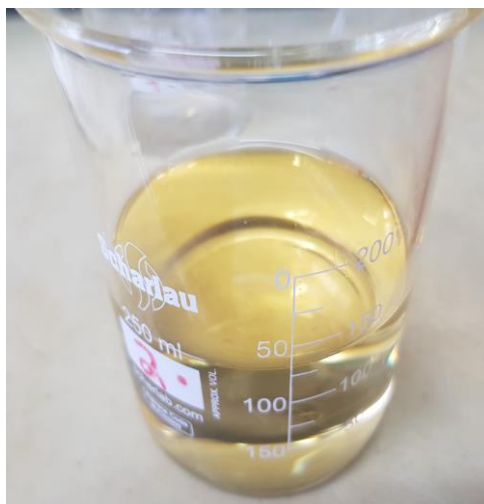


Figura 37: Solução proveniente das purgas iniciais.



Figura 38: Cloreto de ferro III.

Com o intuito de perceber que contaminante está presente na amónia impura, além dos já previamente determinados, decidiu-se retirar todo o ferro presente nas amostras das purgas iniciais. Para tal, procedeu-se à evaporação das purgas iniciais, havendo assim saturação de

ferro em solução e conseqüente precipitação do mesmo, devido à redução da solubilidade. Procedendo-se posteriormente a separação por decantação, seguida de filtração. Assim obtivemos a solução amarela desconhecida (Figura 39 Direita) e uma solução de ferro (Figura 39 Esquerda).



Figura 39: Esquerda: Ferro Direita: Solução Desconhecida.

Para garantir que, de facto, o ferro foi todo removido no processo de decantação e filtração, procedeu-se ao teste de ferro (Figura 40), de acordo com o procedimento PO-UFAL-114, que deu negativo (ausência de coloração vermelha).

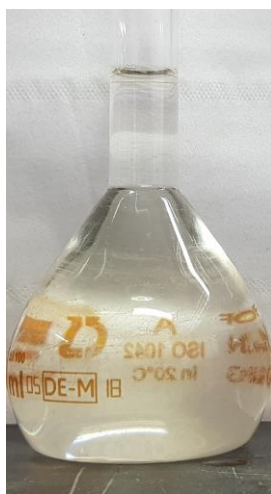


Figura 40: Teste de ferro feito a solução filtrada proveniente das PI.

Com o intuito de entender de que contaminante se trata e como se comporta perante diversos testes, nomeadamente determinação de ferro, óleo, pH, amónia, polaridade, cloretos, reação com ácido e com base fortes, dando origem as seguintes características:

- **pH:** Básico
- **Amónia:** Negativo
- **Ferro:** Negativo
- **Óleo:** Negativo
- **Polaridade:** Polar
- **Cloretos:** 1,7 kg/l
- **Reação com ácido forte:** Negativo (sem precipitado)
- **Reação com base forte:** Negativo (sem precipitado)

Ao adição de nitrato de prata (AgNO_3) à substância amarela (Figura 41, n.º 1) origina um precipitado esbranquiçado (Figura 41, n.º 2) e, após filtração, obtém-se uma substância límpida à vista desarmada (Figura 41, n.º 3). Esta reação é a comumente visualizada quando, de acordo com o protocolo PO-UFAL-115, se determina o teor de cloretos em ácido, o que nos indica que a coloração amarela é proveniente da presença dos cloretos na amónia, que não são retidos pelos filtros usados na filtração da amónia.

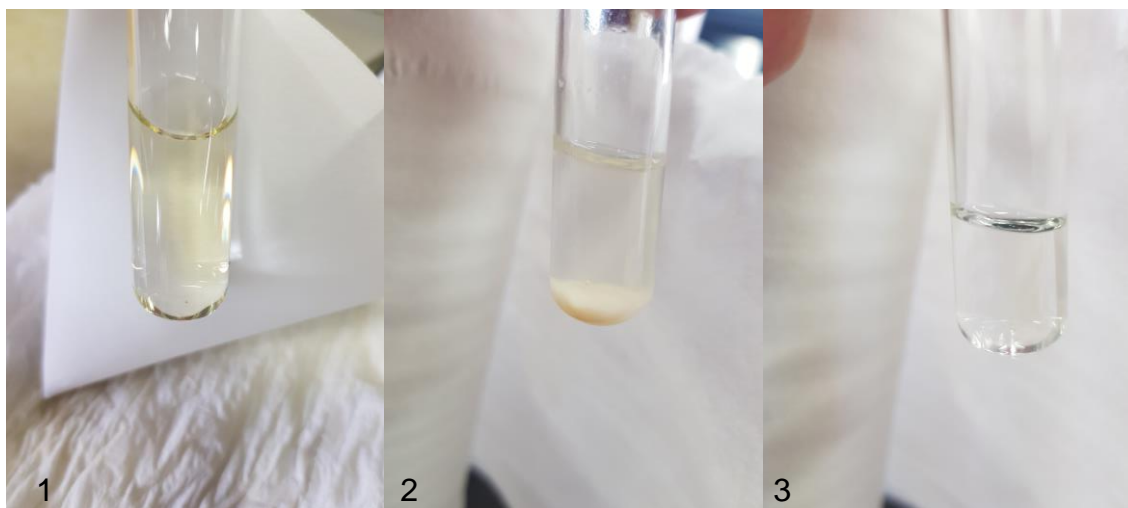


Figura 41: Reação da substância desconhecida com nitrato de prata.

Como já se verificou nas purgas iniciais, no SF1 (Figura 42) verifica-se a mesma situação, ou seja, existem quantidades de ferro e de óleos relativamente baixas. Obteve-se no máximo 0,65% (percentagem correspondente à concentração máxima de ferro) de ferro e 0,54% (percentagem correspondente à concentração máxima de óleo) de óleo. A discrepância de RS continua a ser visível.

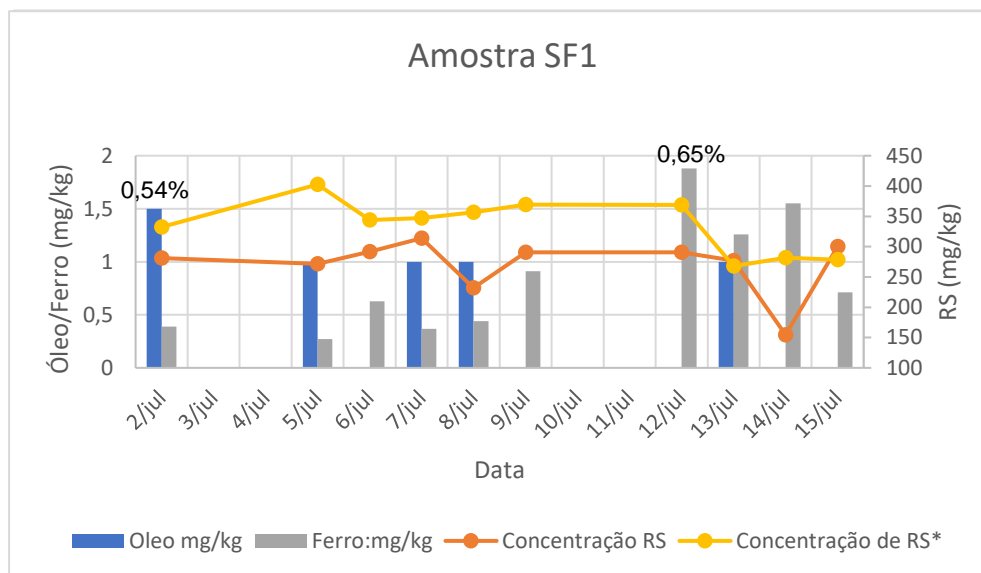
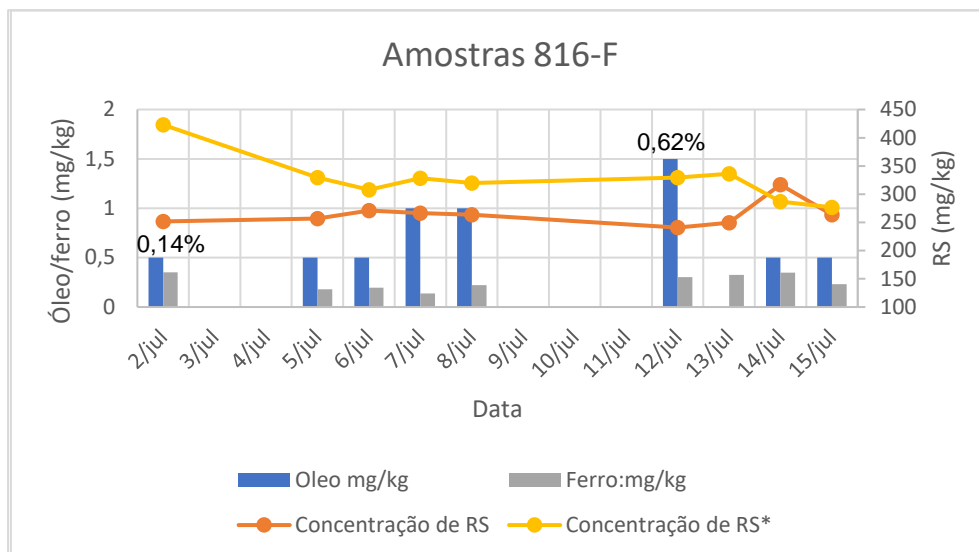


Figura 42: Quantificação de RS * (método dos óleos), óleos e ferro no SF1.

Na Figura 43 pode observar-se o mesmo padrão previamente mencionado. Temos um máximo de cerca de 0,14% (percentagem correspondente à concentração máxima de ferro) de ferro e 0,62% de óleos (percentagem correspondente à concentração máxima de óleos).



*Figura 43: Quantificação de RS * (método dos óleos), óleos e ferro no T 816-F.*

Na Figura 44 verifica-se um máximo de 0,98% (percentagem correspondente à concentração máxima de óleo) de óleo e 0,98% (percentagem correspondente à concentração máxima de ferro) de ferro. Com o intuito de perceber que quantidade de ferro realmente existe em cada amostra, procedemos à subtração da tonalidade amarela interferente na coloração vermelha do teste ao ferro. Devido ao tempo de armazenamento em prateleira das amostras não poder ser muito longo, não foi possível fazer esta subtração do interferente de cor amarela, pelo que o procedimento referido anteriormente teve de ser realizado a posteriori.

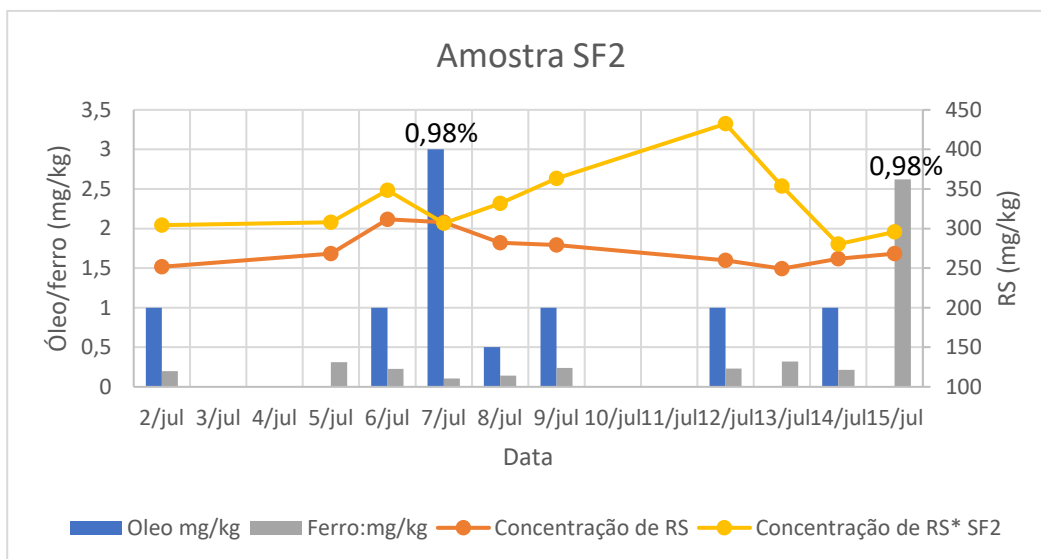


Figura 44: Quantificação de RS * (método dos óleos), Óleos e ferro no SF2.

Na tabela 12 a quantidade de ferro presente na amostra, já antes mencionada, sofre uma interferência de coloração amarela na leitura do espectrofotômetro. Assim a concentração obtida de ferro está a sofrer interferências devido á presença da substância desconhecida havendo uma concentração inferior de ferro relativamente ao valor obtido. Dando destaque à amostra 235, presente na Tabela 12, o que inicialmente era 0,33 mg/kg de ferro na verdade é 0,006 mg/kg de ferro, representando 98,2% (0,324 mg/kg) a substância desconhecida.

Com o intuito de aprimorar o processo, é conveniente entender melhor a composição mais detalhada do RS da amónia filtrada, e posteriormente efetuar alterações ao processo, deixando assim de ficar limitado à quantidade de amónia filtrada para incorporação da mesma na produção de amónia, aumento o rendimento do processo de filtração de amónia e reduzindo o custo de produção da amónia pura.

Tabela 12: Subtração da coloração amarela ao ferro.

Nº	Data	Origem	Ferro – Subs.						
			RS (mg/kg)	Concentração (%)	Densidade (kg/m ³)	Ferro (mg/kg)	Subs. Amarela (mg/kg)	Amarela (mg/kg)	%
235	19/07	Amostra SF2	328,37	19,99	922,73	0,33	0,324	0,006	98,2
236	20/07	Purga Iniciação	290,08	19,62	923,87	2,87	2,64	0,23	92,0
242	21/07	Amostra 816 F	294,09	20,39	921,5	0,3578	0,293	0,0648	81,9
243	21/07	Amostra SF2	276,45	20,1	922,4	0,2128	0,19436	0,01844	91,3
244	22/07	Purga Iniciação	271,36	20,44	921,3	2,808	1,018	1,79	36,3
245	22/07	Amostra SF1	293,86	20,17	922,2	0,3548	0,19744	0,15736	55,6
246	22/07	Amostra 816 F	273,54	20,47	921,25	0,327	0,2252	0,1018	68,9
247	22/07	Amostra SF2	270,12	20,3	921,8	0,2344	0,18818	0,04622	80,3
248	23/07	Purga Iniciação	263,83	20,54	921,04	5,646	0,5862	5,0598	10,4
249	23/07	Amostra SF1	258,25	20,36	921,59	3,522	0,17276	3,34924	4,9
250	23/07	Amostra 816 F	257,46	20,26	920,54	0,19744	0,1234	0,07404	62,5
251	23/07	Amostra SF2	283,02	20,16	922,21	0,256	0,17276	0,08324	67,5

252	26/07	Purga Iniciação	292,84	20,22	922,02	30,42	0,0618	30,3582	0,2
253	26/07	Amostra F 5164	241,74	20,07	922,48	1,7924	0,16966	1,62274	9,5
254	26/07	Amostra SF1	251,85	20,49	921,19	0,2066	0,09564	0,11096	46,3
255	26/07	Amostra 816 F	297,20	20,25	921,93	0,1882	0,11722	0,07098	62,3
256	26/07	Amostra SF2	297,22	20,26	921,89	0,1604	0,12648	0,03392	78,9
257	27/07	Purga Iniciação	296,95	20	922,7	17,862	0,1234	17,7386	0,7

Para melhor entender que percentagem representa numa determinada amostra em cloretos, procedemos à análise de quatro amostras provenientes do tanque 816-F, onde foi necessário proceder a uma adaptação do protocolo bem como da fórmula para ser possível comparar valores de RS com cloretos, nomeadamente evaporar toda a amónia presente em solução, ficando apenas água (visto ser um protocolo para determinar cloretos em águas) e para ser possível comparar valores adaptou-se a formula, em vez de mg/l para mg/kg, obtendo assim os dados presentes na Tabela 13.

Apesar do pequeno número de amostras, a Tabela 13, mostra-nos que mesmo já tendo valores de ferro, óleo e cloretos, ainda permanece grande parte da composição do RS desconhecida, tendo no máximo em torno de 39% de cloretos, ficando assim com mais de 50% da composição desconhecida.

Para um melhor epilogar foram feitas análises aos cloretos para termos ideia de que percentagem do RS representa ser cloretos no tanque 816-F, como vemos na Tabela 13, onde obteve-se um máximo de aproximadamente 39%, que representa 99,50 mg/kg, tendo de ferro 7,4% que representa 0,074 mg/kg, o que nos indica que desconhecemos aproximadamente 54% do RS.

Tabela 13: Dados referentes aos cloretos.

Nº	Data	Origem	RS (mg/kg)	%	Densidade (kg/m ³)	AgNO ₃ (mL)	Cloretos (mg/L)	Cloretos (mg/kg)	%
242	21/07	Amostra 816 F	294,09	20,39	921,5	1,84	61,77	67,03	22,79
246	22/07	Amostra 816 F	273,54	20,47	921,25	2,56	87,33	94,80	34,66
250	23/07	Amostra 816 F	257,46	20,26	920,54	2,68	91,59	99,50	38,65
255	26/07	Amostra 816 F	297,20	20,25	921,93	2,16	73,13	79,32	26,69

Numa avaliação de modo grosseiro, temos duas restrições quanto à quantidade de filtrado que se pode colocar num *batch* (100 toneladas), nomeadamente a concentração do RS e a concentração em NH₃, que tem de estar compreendida entre 24,1 e 24,9% (assumiu-se 25% para obtenção dos valores presentes na Tabela VIII, no Anexo III). Na Figura 45 (Tabela VIII, Anexo III) verifica-se que há sempre mais vantagem quando temos a concentração do RS do filtrado em torno da concentração do RS máximo possível (ou inferior), 10 mg/kg, ficando apenas assim com a restrição da concentração em amoníaco. Como se pode ver na Figura 45, se tivermos uma concentração de RS igual ou inferior a 10 mg/kg (Ponto N.º 2), com uma concentração de 20% em NH₃ (filtrado), temos de garantir apenas cerca de 6,25 m³ de NH₃ com cerca de 93,75 m³ de filtrado e não há gasto de água desmineralizada, o que nos dá o lucro máximo possível nesta situação hipotética de 100 toneladas (preço por metro cúbico na Tabela VII, Anexo III).

O custo de produção, inclui tudo (operários, eletricidade, filtros, etc) exceto a água desmineralizada e o amoníaco que são reagentes oscilatórios dependentes da concentração de RS e da concentração a que o filtrado se encontra. Na Tabela VIII, o custo de tratamento refere-se ao valor que custaria tratar a amónia impura, que neste caso foi incorporada no

processo. Este valor de tratamento refere-se ao valor de saneamento praticado pela Águas do Sado.

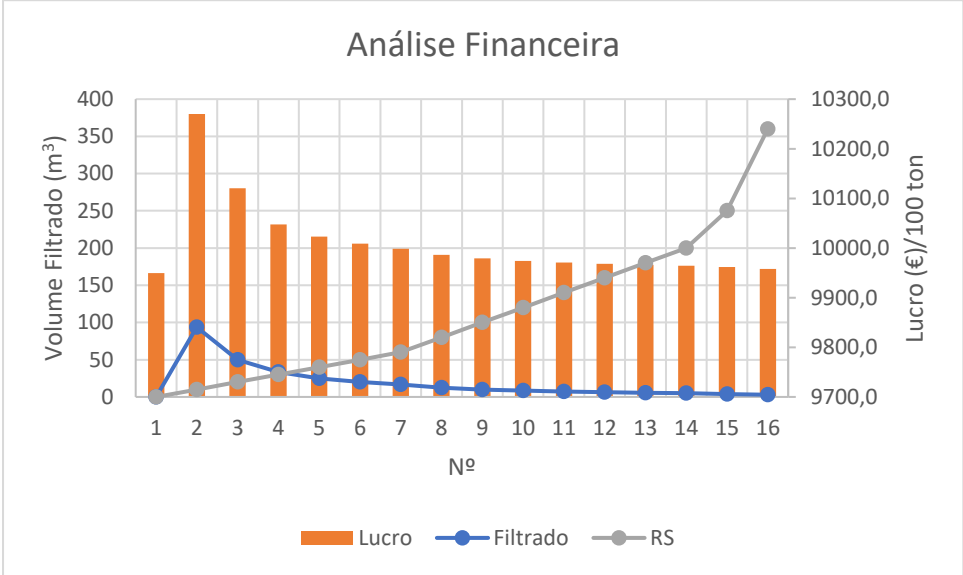


Figura 45: Análise Financeira.

4. Conclusões e perspectivas futuras

Neste capítulo pretende-se elucidar algumas conclusões bem como perspectivas futuras e sugestões para melhorias ao processo atual.

A filtração tem uma eficiência reduzida em ambos os sistemas (SF1 e SF2). Contudo, verifica-se que de facto retém partículas nomeadamente de ferro, originário da oxidação dos equipamentos. Constata-se, ainda, que a porosidade dos elementos filtrantes não aparenta ser problemática (10 μm), o que inicialmente foi problemático foram os diferenciais de pressão, que não indicavam corretamente a colmatação dos elementos filtrantes. Deste modo, estes elementos não eram substituídos, o que fez com que ficassem saturados e por sua vez sendo ineficaz.

Esta passagem de partículas, por sua vez, pode dar-se através de um *bypass* existente devido a defeitos dos filtros, como se pode verificar na Figura 32, ou no dimensionamento do sistema de filtração e talvez por esta razão não se verificam diferenciais de pressão coerentes com a colmatação dos elementos filtrantes, o que explica a concentração de RS que aparece a jusante.

Com a troca dos elementos filtrantes e verificações semanais dos mesmos, verificou-se a jusante, nomeadamente no SF2, menor quantidade de partículas presentes nos elementos filtrantes, os valores detetados deve-se ao resíduo presente ainda no tanque 816-F.

Como se pode ver nos dados recolhidos ao longo deste trabalho, verificou-se que não há, ao contrário do que se pensava, nas condições testadas neste trabalho, uma relação proporcional entre caudal da amónia filtrada e a concentração do RS. Isto muito provavelmente deve-se ao facto do desconhecimento da caracterização do RS.

Comparando a Figura 42 com a Figura 44, pode-se verificar uma redução da concentração do ferro presente na amónia filtrada. Na Figura 43, referente ao tanque 816-F, verificamos que há uma acumulação de partículas solidas, nomeadamente de ferro, havendo existência de picos, isto verifica-se porque não há maneira de homogeneizar os tanques, pelo que se verifica este efeito cumulativo dependente da dinâmica dos tanques.

Assim, concluímos que há necessidade de fazer um acompanhamento pormenorizado principalmente nos SF, monitorizando a concentração do RS, para depois ter ideia de que quantidade de amónia filtrada se pode inserir no processo sem exceder a concentração máxima de RS permitida (10 mg/kg). A monitorização das pressões e a verificação a olho nu dos elementos filtrantes é fundamental porque, como já verificamos, não há relação acentuada, entre os diferenciais de pressão e a colmatação dos elementos filtrantes. A avaliação do equipamento filtrante é importante, para entender se não há um defeito de origem do dimensionamento, que leva a um *bypass* e conseqüente não indicação dos diferenciais de pressão correspondentes à colmatação.

4.1. *Perspetivas Futuras*

Com um intuito de otimizar todo o processo e tendo em mente a redução acentuada do RS para que a racionalização da amónia não esteja dependente deste, mas sim da concentração final desejada, um custo a curto prazo, mas com benefícios a longo prazo. Deste modo consegue-se uma redução de custos considerável (menos água, menos amoníaco, tratamento que seria feito à amónia). Para o meio ambiente é um passo fundamental para caminhar para um futuro mais verde.

Para a redução significativa da concentração do RS, nomeadamente no que compete aos cloretos, visto representar grande percentagem da concentração do RS, presentes na amónia seria recomendado por exemplo um tratamento após o SF1 ou mesmo o SF2, onde teríamos um sistema de osmose inversa, visto ser um processo comumente usado para uma maior redução de sólidos dissolvidos (TDS) e sais, com rendimentos entre 90-95%, o que inclui o cloreto na água. Para fazer um controlo destes sais presentes na amónia, poder-se-ia, por exemplo, controlar a condutividade (metodologia já existente na empresa).

Outra possibilidade seria utilizar filtros de troca iónica, que consistem em pérolas de resina que são quimicamente carregadas para trocar iões com sais contendo cloreto, através do processo de absorção nas pérolas de resina. Posteriormente o cloreto pode ser facilmente removido e usado para a aplicação de águas residuais industriais ou irrigação [41].

Uma opção menos viável a nível económico, seria utilizar uma coluna de destilação, o que iria deixar o processo mais dispendioso, mas não deixa de ser uma possibilidade. Desta forma obteríamos uma solução amoniacal com grau de pureza mais elevado e com uma concentração superior.

Para saber que alterações poderiam ser feitas ao processo, teríamos de fazer uma avaliação custo/benefício das várias opções supracitadas.

Com o intuito de identificar os constituintes presentes no RS seria recomendado proceder a uma espectroscopia de absorção atômica como análise instrumental, para perceber que metais se encontram na amónia filtrada. Se as quantidades continuarem a ser incoerentes com a quantidade de RS, se pode proceder a uma cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) ou cromatografia gasosa com o intuito de perceber se há compostos orgânicos presentes na amostra [43 - 45].

De qualquer modo a racionalização da solução amoniacal na situação em que se encontra, com sistema de filtração, fazendo uma avaliação económica, temos um saldo positivo, pois reduzimos os custos de tratamento da amónia contaminada, reduzimos a quantidade de água desmineralizada gasta bem como a quantidade de amoníaco utilizado, acrescentando custo energético, custos com operários e equipamento, o custo ficará em torno de 4€/ton de produto.

5. Bibliografia

- [1] D. C. Miguel, "RECICLAGEM DAS PURGAS AMONIACAIS DAS FÁBRICAS DE ÁCIDO NÍTRICO NA PRODUÇÃO DE AMÓNIA," Setúbal, 2020.
- [2] Autoridade de Segurança Alimentar e Económica, Abril 2007. [Online]. Available: <https://www.asae.gov.pt/seguranca-alimentar/riscos-quimicos/nitratos.aspx>. [Acedido em Agosto 2021].
- [3] J. Garcia, "Estudo do Comportamento Ambiental do Azoto em Zonas de Intensa Actividade Pecuária," Universidade de Evora, Evora, 2010.
- [4] Jacob , A. Moulijn et al., *Chemical Process Technology, Second Edition. Catalysis Engineering*, Wiley: United Kingdom, 2013.
- [5] A. A. Nair e F. Yu, "Quantification of Atmospheric Ammonia Concentrations: A review of Its Measurement and Modeling," 13 Outubro 2020. [Online]. Available: <https://www3.epa.gov/ttn/catc/dir1/ammonia.pdf>. [Acedido em 17 Maio 2021].
- [6] ADP Fertilizantes, "História do Grupo ADP," 27 Abril 2021. [Online]. Available: <https://www.adp-fertilizantes.pt/pt/corporativo/hist%C3%B3ria/>.
- [7] H. A. Carapinha, "Melhoria de Processo Produtivo - Caso da ADP-Fertilizantes, S.A.," pp. 1-79, Outubro 2017.
- [8] J. M. Sadica, Alfredo da Silva e a CUF - Liderança, Empreendedorismo e Compromisso, Princípia, Cascais: Princípia Editora, Lda., 2020.

- [9] E. P. Felix e A. A. Cardoso, "Amônia (NH₃) Atmosferica: Fontes, Transformação, Sorvedouros e Métodos de Análise," 02 Junho 2003.
- [10] D. Ribeiro, "Processo de Haber-Bosch," *Ciência Elementar*, vol. 1, nº 1, pp. 1-2, 2013.
- [11] V. Pattabathula e J. Richardson, "The Global Home of Chemical Engineers," Setembro 2016. [Online].
Available: <https://www.iche.org/sites/default/files/cep/20160969.pdf>.
[Acedido em 14 Setembro 2021].
- [12] A. Marcu, F. Genoese, A. Renda, J. Wierzchowicz, S. Roth, F. Infelise, G. Luchetta, L. Galantoni, W. Stoefs, J. Timini e F. Simonelli, "Composition and Drivers of Energy Prices and Costs in Energy Intensive Industries: The Case of Ceramics, Flat Glass and Chemical Industries," pp. 19-20, 2014.
- [13] Agricultural Marketing Service, "Materials Database Compiled," 15 February 2001.
- [14] "Active Thermochemical Tables," Argonne - National Laboratory, [Online].
Available: https://atct.anl.gov/Thermochemical%20Data/version%201.122/species/?species_number=1003. [Acedido em 16 Agosto 2021].
- [15] New Jersey Department of Health, "New Jersey," July 2011. [Online]. Available: <https://www.nj.gov/health/eoh/rtkweb/documents/fs/0103.pdf>.
[Acedido em 17 Agosto 2021].
- [16] Michael J. Sanger e M. Danner, "Aqueous Ammonia or Ammonium Hydroxide? Identifying a Base as Strong or Weak," *Journal of Chemical Education - ACS Publications*, vol. 87, nº 11, pp. 1213-1216, 2010.
- [17] E. C. McKelvy, et al., "Scientific Papers of the Bureau of Standards, Part of Vol 18. Composition, purification, and certain constants of ammonia," printing office, Washington, 1923.
- [18] U. E. P. Agency. [Online]. Available: <https://www3.epa.gov/ttnchie1/ap42/ch08/>

final/c08s01.pdf. [Acedido em 18 Agosto 2021].

- [19] *J. Rodrigues, “Operações de separação mecânica,” Filtração, 2016/2017.*
- [20] *Tanner Industries, Inc., “Customer Manual - Anhydrous Ammonia,” [Online]. Available: <https://www.tannerind.com/PDF/blue-anhy-amm.pdf>. [Acedido em 04 Maio 2021].*
- [21] *ADP Fertilizantes, Manual de Operação: Sistema de Amónia Impura, Lavradio: ADP Fertilizantes, 2021.*
- [22] *Pall Corporation, “Coalescer Systems,” Pall Corporation, [Online]. Available: <https://shop.pall.com/us/en/aerospace/coalescer-systems-zidgri78llc>. [Acedido em 3 Maio 2021].*
- [23] *Parker, “What You Need to Know About Coalescing Filtration,” [Online]. Available: <http://blog.parker.com/what-you-need-to-know-about-coalescing-filtration>. [Acedido em 3 Maio 2021].*
- [24] *ADP Fertilizantes, “Manual de Operação da Fábrica de Amónia,” [Online]. [Acedido em 06 Maio 2021].*
- [25] *A. Fertilizantes, “Determinação da concentração de uma solução de Amónia – Método Titrimétrico”. Patente PO-UFAL-180, 17 Abril 2009.*
- [26] *ADP Fertilizantes, “Determinação do Teor de Ferro em Ácido Nítrico,” 04 Setembro 2006.*
- [27] *ADP Fertilizantes, “Determinação do Teor de Cloretos de uma Água pelo Método de Mohr,” 11 Março 2003.*
- [28] *“Ammonia solution for industrial use - Determination of ammonia content – Titrimetric method,” June 1985.*
- [29] *ADP Fertilizantes, S.A, Determinação do Resíduo Seco na Amónia a 105°C (PO-UFAL-180) Laboratório/Ambiente, Lavradio, 2008.*

- [30] ADP Fertilizantes, *Determinação do Teor de Óleos e Resíduo Seco em Amoníaco Líquido*, 4 Novembro 2002.
- [31] Messer Gases, “Ficha de informações de segurança de produtos químicos (FISPQ),” 18 Abril 2019. [Online]. Available: <https://www.messer-br.com/wp-content/uploads/bsk-pdf-manager/2019/08/AMONIA-ANIDRA.pdf>. [Acedido em 13 Maio 2021].
- [32] SIGMA-ALDRICH, “Ficha de dados de segurança,” 01 Janeiro 2010. [Online]. Available: <https://sites.ffclrp.usp.br/cipa/fispq/Hidroxido%20de%20amonio.pdf>. [Acedido em 14 Maio 2021].
- [33] Thermo Fisher Scientific, “Ficha de Dados de Segurança - Ácido Clorídrico,” 31 Dezembro 2009. [Online]. Available: <https://www.fishersci.co.uk/store/msds?partNumber=10053023&productDescription=500ML+Hydrochloric+acid%2C+37%25%2C+Certified+AR+for+analysis%2C+d%3D1.18&countryCode=GB&language=en>. [Acedido em 06 Setembro 2021].
- [34] ThermoFisher SCIENTIFIC, “Safety Data Sheet,” 23 Junho 2009. [Online]. Available: <https://www.fishersci.com/store/msds?partNumber=AC424525000&productDescription=SULFURIC+ACID+ACS+500ML&vendorId=VN00033901&countryCode=US&language=en>. [Acedido em 07 Setembro 2021].
- [35] Merck, “Safety Data Sheet,” 07 Agosto 2017. [Online]. Available: https://www.merckmillipore.com/PT/en/product/msds/MDA_CHEM-103098?Origin=PDP. [Acedido em 07 Setembro 2021].
- [36] Merck, “Safety Data Sheet for Ammonium acetate,” 03 Abril 2021. [Online]. Available: https://www.merckmillipore.com/PT/en/product/msds/MDA_CHEM-101116?ReferrerURL=https%3A%2F%2Fwww.google.com%2F. [Acedido em 07 Setembro 2021].
- [37] Roth, “Carl Roth,” 22 Outubro 2019. [Online].

Available: <https://www.carlroth.com/medias/SDB-T908-PT-PT.pdf?context=bWFzdGVyfHNIY3VyaXR5RGF0YXNoZWV0c3wyODg4Njd8YXBwbGljYXRpb24vcGRmfHNIY3VyaXR5RGF0YXNoZWV0cy9oYWQvaGE1Lzg5OTc0Nzc1MTUyOTQucGRmfDEyZTk0YTg2ZGNI NmNmN2Y2MWFkNTkwNTFkNDQ0YWQzMThlOTA5NTcwYTY0NTUzYmE0YjVm>. [Acedido em Setembro 2021].

[38] Merck Millipore, "Merck," 27 Março 2021. [Online].

Available: https://www.merckmillipore.com/PT/en/product/msds/MDA_CHEM-101512?ReferrerURL=https%3A%2F%2Fwww.google.com%2F.

[Acedido em Setembro 2021].

[39] S. Pilling, "Universidade do Vale do Paraíba - São José dos Campos - SP,".

Available: https://www1.univap.br/spilling/CN/CN_Capt4.pdf.

[Acedido em 23 Setembro 2021].

[40] Merck - Sigma Aldrich, "Solubility Rules | Solubility of Common Ionic Compounds,"

[Online]. Available: <https://www.sigmaaldrich.com/PT/en/technical-documents/technical-article/materials-science-and-engineering/solid-state-synthesis/solubility-rules-solubility-of-common-ionic-compounds>. [Acedido em 2021 Outubro 06].

[41] Pure Aqua, INC., "Remoção de Cloretos da Água," [Online].

Available: <https://pt.pureaqua.com/remocao-de-cloretos-da-agua/>.

[Acedido em 8 Outubro 2021].

[42] Mettler Toledo, "Análise de Traços de Metais: Preparação de Padrões e Amostras,"

[Online]. Available: https://www.mt.com/br/pt/home/applications/Laboratory_weighing/trace_metal_analysis.html. [Acedido em 13 Outubro 2021].

[43] GASIN - Grupo Air Products, "Laboratórios de análises - Aplicações," [Online].

Available: <http://www.gasin.com/Industries/Analytical-Laboratories/analytical-lab-applications/product-list/gas-chromatography-gc-analytical->

laboratories.aspx?itemId=E04BB35D53DE44E8B751BA27B577AC43.

[Acedido em 13 Outubro 2021].

[44] *Universidade da Madeira, "HPLC - Cromatografia líquida de alta eficiência," [Online].*

Available: <http://www3.uma.pt/jcmarques/docs/qaii/QAI14HPLC2007JCM.pdf>.

[Acedido em 13 Outubro 2021].

[45] *"Águas do Sado - Tarifários 2021," [Online].*

Available: <https://www.aguasdosado.pt/pages/10?locale=pt>.

[Acedido em 13 Outubro 2021].

[46] *OCI, "q2 2021 Results Report," 2 Agosto 2021. [Online].*

Available: https://www.oci.nl/media/1952/oci-nv-q2-2021-results-report_vf.pdf.

[Acedido em 12 Outubro 2021].

[47] *K-PATENTS - PROCESS INSTRUMENTS, "Liquid Ammonia NH₃, Ammonium Hydroxide NH₄OH," 04 Abril 2006.*

[48] *P. Seruga, M. Krzywonos, J. Pyzanowska, A. Urbanowska, H. Pwalak-Kruczek e L. Niedzwiecki, "Removal of Ammonia from the Municipal Waste Treatment Effluents using Natural Minerals," 9 Outubro 2019. [Online].*

Available: <https://www.mdpi.com/1420-3049/24/20/3633/pdf>.

[Acedido em 17 Maio 2021].

[49] *CAMEO Chemicals, "National Library of Medicine," PubChem, [Online].*

Available: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/source/hsdb/162>.

[Acedido em 27 Abril 2021].

[50] *P. Corporation, "Profile II Polypropylene Filters," Absolute rated depth filters with excellent chemical compatibility and long service life, pp. 1-2.*

Anexo I



ESPECIFICAÇÃO DE PRODUTO	Cod.: EP – 002 - 2278 Edição: 4 Data: Março / 2017 Pág.: 1 / 1
AMONÍACO ANIDRO	

1 - Designação Comercial: AMONÍACO ANIDRO
--

2 - Apresentação: <ul style="list-style-type: none">• A granel em navios ou cisternas.• Embalado em contentores e garrafas

3 – Composição Química / Propriedades Físicas:	
Amoníaco (NH ₃ , %)	99.50 (Mín.)
Óleo (mg/Kg)	10 (Máx.)
Água (H ₂ O, %)	0.50 (Máx.)

QUALIDADE E AMBIENTE	Elaborado: QA	Aprovado: ADMINISTRAÇÃO
----------------------	------------------	----------------------------

Anexo II



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

1 - Designação Comercial:

AMÓNIA 24.5%

2 - Apresentação:

- Em cisternas.
- GRG's 1000L

3 – Composição Química / Propriedades Físicas:

	Nominal	Máx./Mín.
Amoníaco (NH ₃ , %)	24.5	24.9 / 24.1
Massa volúmica a 20 °C (g / cm ³)	0.909	0.910 – 0.907
Resíduo Seco a 105 °C (mg / Kg)	-	10 (Máx.)

Aspecto:

- Límpido e incolor

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

Anexo III

Tabela I: Dados referentes às amostras.

Nº	Data	Origem	RS mg/kg	Concentração %	Densidade kg/m³	FI803 l/min	FI804 l/min
4	28/04/2021	Amostra F 5164	245,95	18,55	927		
2	28/04/2021	Amostra 816 F	104,53	18,40	928,00		
1	28/04/2021	Amostra 810 F	319,74	16,86	932,2		
3	29/04/2021	Amostra SF1	114,35	18,59	927		1,5
5	29/04/2021	Amostra SF1	103,56	18,46	927,32		1,5
6	29/04/2021	Amostra SF2	149,95	18,4	927,3	2	
7	30/04/2021	Amostra Cisterna AI	217,25	22,2	915,8		
8	30/04/2021	Amostra 810 F	149,46	17,7	930		
9	30/04/2021	Amostra F 5164	248,38	19	926		
10	03/05/2021	Amostra SF1	163,11	21	919,6		1,5
11	03/05/2021	Amostra 816 F	362,11	18,3	927,94		
12	03/05/2021	Amostra SF2	129,41	18,46	927,3	2	
13	04/05/2021	Amostra 810 F	94,73	18,01	928,86		
14	04/05/2021	Amostra 812 F	134,99	24,1	911,19		
15	04/05/2021	Amostra SF1	190,01	20,82	920,4		1,5
16	04/05/2021	Amostra 816 F	118,4	18,02	928,86		
17	04/05/2021	Amostra SF2	147,79	18,48	927,3	2	
18	04/05/2021	Amostra F 5164	115,43	18,7	926,7		
19	05/05/2021	Amostra 811	2,2	24,51	909		
20	05/05/2021	Amostra SF1	168,83	19,6	923,9		1,5

Nº	Data	Origem	RS mg/kg	Concentração %	Densidade kg/m³	FI803 l/min	FI804 l/min
21	05/05/2021	Amostra 816 F	126,17	18,51	927,29		
22	05/05/2021	Amostra SF2	172,49	18,41	927,6	2	
23	06/05/2021	Amostra SF1	117,57	18,57	927,1		1,5
24	06/05/2021	Amostra SF2	266,42	18,57	927,1	2	
25	06/05/2021	Amostra 816 F	114,29	18,45	927,47		
26	07/05/2021	Amostra SF1	185,63	18,73	926,61		1,5
27	07/05/2021	Amostra 816 F	107,91	18,75	926,7		
28	07/05/2021	Amostra SF2	217,9	18,5	927	2	
29	07/05/2021	Amostra 815 F		24,48			
30	07/05/2021	Amostra F 5164	119,85	18,86	926,21		
31	11/05/2021	Amostra F 5164	118,66	18,7	926,7		
32	11/05/2021	Amostra SF2	126,25	18,7	926,7	2	
33	11/05/2021	Amostra 816 F	77,7	18,72	926,64		
34	11/05/2021	Amostra SF1	114,35	18,6	927		7
35	11/05/2021	Amostra T815 F	9,8	23,9	910,73		
36	11/05/2021	Amostra T812 F	90,34	17,69	929,82		
37	11/05/2021	Amostra T813 F	228,8	20,16	922,2		
38	11/05/2021	Amostra T811 F	4,4	23,9	908,43		
39	12/05/2021	Amostra 810 F	301,7	18,29	927,97		
40	12/05/2021	Amostra SF1	120,82	18,58	927,07		7
41	12/05/2021	Amostra SF2	226,98	18,49	927,35	2	
42	12/05/2021	Amostra F 5164	116,61	18,89	926,12		

Nº	Data	Origem	RS mg/kg	Concentração %	Densidade kg/m³	FI803 l/min	FI804 l/min
43	12/05/2021	Amostra 816 F	149,88	18,47	927,41		
44	13/05/2021	Amostra SF1	126,35	18,88	926,1		7
45	13/05/2021	Amostra 816 F	115,59	18,52	927,26		
46	13/05/2021	Amostra SF2	308,525	18,59	927,04	5	
47	13/05/2021	Amostra F 5164	120,91	18,83	926,3		
48	13/05/2021	Amostra SF1	115,59	19	925,7		7
49	14/05/2021	Amostra SF1	130,66	18,9	926,09		7
50	14/05/2021	Amostra 816 F	104,58	18,44	927,51		
51	14/05/2021	Amostra SF2	306,23	18,49	927,35	5	
52	14/05/2021	Amostra F 5164	132,8	18,88	926,15		
53	17/05/2021	Amostra 816 F	128,4	18,66	926,83		
54	17/05/2021	Amostra SF1	129,67	19,11	925,44		7
55	17/05/2021	Amostra SF2	109,82	18,66	928,83	7	
56	18/05/2021	Amostra F 5164	172,71	18,81	926,37		
57	18/05/2021	Amostra SF1	119,69	18,47	927,4		7
58	19/05/2021	Amostra 816 F	176,92	18,61	926,98		
59	19/05/2021	Amostra SF1	128,45	18,79	926,43		7
60	19/05/2021	Amostra SF2	140,25	18,63	926,92	7	
61	19/05/2021	Amostra 810 F	262,51	18,48	927,38		
62	19/05/2021	Amostra T813 F	85,71	24,12	910,03		
63	20/05/2021	Amostra SF1	130,68	18,96	925,9		7
64	20/05/2021	Amostra SF2	86,39	18,94	925,97	7	

Nº	Data	Origem	RS mg/kg	Concentração %	Densidade kg/m³	FI803 l/min	FI804 l/min
65	20/05/2021	Amostra 816 F	165	18,58	927,03		
66	20/05/2021	Amostra F 5164	100,49	19,09	925,5		
67	21/05/2021	Amostra SF1	143,6	18,86	926,21		7
68	21/05/2021	Amostra 816 F	100,4	18,85	926,24		
69	21/05/2021	Amostra SF2	169,53	18,9	926,1	7	
70	24/05/2021	Amostra SF1	98,25	22,2	915,98		7
71	24/05/2021	Amostra SF2	144,63	18,76	926,52	7	
72	24/05/2021	Amostra 816 F	107,99	18,94	925,97		
73	24/05/2021	Amostra F 5164	171,82	19,13	925,38		
74	25/05/2021	Amostra 816 F	99,28	18,81	926,37		
75	25/05/2021	Amostra SF2	113,37	18,86	926,21	7	
76	26/05/2021	Amostra 816 F	182,53	18,97	925,87		
77	26/05/2021	Amostra SF2	121,95	18,74	926,58	7	
78	26/05/2021	Alkion		6,5	924,55		
79	27/05/2021	Amostra 816 F	149,06	19	925,78		
80	27/05/2021	Amostra SF2	222,4	18,9	924,1	7	
81	28/05/2021	Amostra SF1	150,34	19,4	923,81		7
82	28/05/2021	Amostra 816 F	137,16	18,95	925,93		
83	28/05/2021	Amostra SF2	140,49	19,15	925,32	7	
84	31/05/2021	Amostra SF1	170,62	19,57	924,02		9
85	31/05/2021	Amostra SF2	160,99	19,1	925,5	9	
86	31/05/2021	Amostra 816 F	137,27	19,2	925,16		

Nº	Data	Origem	RS mg/kg	Concentração %	Densidade kg/m³	FI803 l/min	FI804 l/min
87	31/05/2021	Amostra F 5164	169,66	19,14	925,35		
88	31/05/2021	Amostra 810 F	141,33	6,5	926,92		
89	31/05/2021	Amostra 801-G	160,1	19,38	924,6		
90	31/05/2021	Amostra 802-G	208,81	19,49	924,43		
91	31/05/2021	Amostra SF2	161,12	19,32	924,8	9	
92	01/06/2021	Amostra SF1	172,08	19,58	923,99		9
93	01/06/2021	Amostra 816 F	205,85	19,89	923,04		
94	01/06/2021	Amostra 801-G	143,52	18,7	926,7		
95	01/06/2021	Amostra 802-G	192,54	19,41	924,5		
96	01/06/2021	Amostra SF2	171,93	19,32	924,79	9	
97	02/06/2021	Amostra SF1	161,13	19,35	924,7		9
98	02/06/2021	Amostra SF2	165,35	19,17	925,26	9	
99	02/06/2021	Amostra 816 F	186,55	20,24	922		
100	02/06/2021	Amostra 801-G	151,38	19,32	924,8		
101	02/06/2021	Amostra 802-G	187,03	19,25	925,01		
102	04/06/2021	Amostra F 5164	188,13	19,29	924,89		
103	04/06/2021	Amostra 801-G	206,44	19,2	925,16		
104	04/06/2021	Amostra 802-G	161,45	19,71	922,92		
105	04/06/2021	Amostra SF2	205,87	19,93	923,59	9	
106	04/06/2021	Amostra SF1	177,6	19,79	923,35		9
107	04/06/2021	Amostra 816 F	153,75	19,7	923,62		
108	04/06/2021	Amostra SF2	178,22	19,01	925,75	9	

Nº	Data	Origem	RS mg/kg	Concentração %	Densidade kg/m³	FI803 l/min	FI804 l/min
109	07/06/2021	Amostra F 5164	184	19,63	923,84		
110	07/06/2021	Amostra 816 F	179,73	19,71	923,59		
111	07/06/2021	Amostra SF1	178,65	19,71	923,59		9
112	07/06/2021	Amostra SF2	207,68	19,41	924,52	9	
113	07/06/2021	Amostra 810 F	135,14	19,25	925,01		
114	07/06/2021	Amostra T812 F	184,53	23,99	910,4		
115	08/06/2021	Amostra SF1	185,19	19,79	923,35		9
116	08/06/2021	Amostra 816 F	202,23	19,34	924,73		
117	08/06/2021	Amostra SF2	192,47	19,32	924,79	9	
118	09/06/2021	Amostra SF1	227,67	20,1	922,39		9
119	09/06/2021	Amostra SF2	189,55	19,84	923,19	9	
120	09/06/2021	Amostra 816 F	234,95	19,71	923,6		
121	11/06/2021	Amostra SF1	210,23	19,96	922,82		9
122	11/06/2021	Amostra 816 F	259,9	19,77	923,41		
123	14/06/2021	Amostra F 5164	243,1	20,35	921,62		
124	14/06/2021	Amostra SF1	268,38	23,2	912,88		9
125	14/06/2021	Amostra 816 F	201,06	19,21	925,13		
126	14/06/2021	Amostra SF2	222,13	19,94	922,88	9	
127	14/06/2021	Amostra 810 F	152,6	19,59	923,96		
128	15/06/2021	Amostra SF1	297,24	20,3	921,78		9
129	15/06/2021	Amostra 816 F	187,25	19,62	923,87		
130	15/06/2021	Amostra SF2	202,34	19,52	924,18	9	

Nº	Data	Origem	RS mg/kg	Concentração %	Densidade kg/m³	FI803 l/min	FI804 l/min
131	16/06/2021	Amostra SF1	328,46	20,06	922,52		9
132	16/06/2021	Amostra 816 F	281,69	19,89	923,04		
133	16/06/2021	Amostra SF2	174,58	20,15	922,24	9	
134	16/06/2021	Amostra SF1	306,1	20,45	921,3		5
135	16/06/2021	Amostra SF2	194,95	19,81	923,29	5	
136	17/06/2021	Amostra SF1	264,64	20,23	921,99		5
137	17/06/2021	Amostra 816 F	260,22	20,13	922,3		
138	17/06/2021	Amostra SF2	239,26	19,67	923,72	5	
139	17/06/2021	Amostra 804-G	341,83	20,39	921,5		
140	17/06/2021	Amostra 805-G	305,92	20,29	921,81		
141	17/06/2021	Amostra 801-G	314,66	19,33	924,76		
142	17/06/2021	Amostra 802-G	232,76	19,69	923,66		
143	16/06/2021	Amostra 810 F	231,48	19,41	924,52		
144	16/06/2021	Amostra 812 F	41,15	24,2	909,78		
145	18/06/2021	Amostra 801-G	309,76	19,82	923,25		
146	18/06/2021	Amostra 802-G	255,83	20,07	922,48		
147	18/06/2021	Amostra SF2	301,39	20,09	922,42	5	
148	18/06/2021	Amostra 804-G	306,68	19,98	922,76		
149	18/06/2021	Amostra 805-G	369,93	20,3	921,78		
150	18/06/2021	Amostra SF1	113,92	23,2	912,88		5
151	18/06/2021	Amostra 816 F	267,9	20,27	921,95		
152	21/06/2021	Amostra F 5164	349,47	20,42	921,41		

Nº	Data	Origem	RS mg/kg	Concentração %	Densidade kg/m³	FI803 l/min	FI804 l/min
153	21/06/2021	Amostra SF1	413,37	20,33	921,68		5
154	21/06/2021	Amostra SF2	288,41	20,12	922,33	5	
155	21/06/2021	Amostra 816 F	300,56	20,37	921,56		
156	21/06/2021	Amostra SF2	244,25	20,5	921,16	5	
157	22/06/2021	Amostra SF1	299,54	20,43	921,38		5
158	22/06/2021	Amostra 816 F	297,12	20,16	922,2		
159	22/06/2021	Amostra SF2	266,99	20,42	921,41	5	
160	22/06/2021	Amostra 810 F	220,95	19,8	923,32		
161	22/06/2021	Amostra 810 F	226,24	19,63	923,84		
162	23/06/2021	Amostra SF1	376,72	20,52	921,1		5
163	23/06/2021	Amostra 816 F	290,64	20,2	922,1		
164	23/06/2021	Amostra SF2	331,71	20,08	922,45	5	
165	24/06/2021	Amostra SF1	315,69	20,29	921,8		3
166	24/06/2021	Amostra 816 F	337,2	20,12	922,33		
167	24/06/2021	Amostra SF2	291,6	20,07	922,48	3	
168	25/06/2021	Amostra SF1	457,85	20,33	921,68		3
169	25/06/2021	Amostra 816 F	292,9	20,29	921,8		
170	25/06/2021	Amostra SF2	333	20,25	921,93	3	
171	29/06/2021	Amostra SF1	299,32	20,19	922,11		3
172	29/06/2021	Amostra 816 F	303,8	20,32	921,71		
173	29/06/2021	Amostra SF2	315,6	20,23	921,99	3	
174	29/06/2021	Amostra F 5164	394,88	20,3	921,78		

Nº	Data	Origem	RS mg/kg	Concentração %	Densidade kg/m³	FI803 l/min	FI804 l/min
175	30/06/2021	Purga Iniciação	337,53	20,41	921,44		
176	30/06/2021	Amostra SF1	378,4	20,13	922,3		3
177	30/06/2021	Amostra 816 F	303,62	20,15	922,24		
178	30/06/2021	Amostra SF2	311,5	20,45	921,31	3	
179	01/07/2021	Purga Iniciação	366,41	20,45	921,31		
180	01/07/2021	Amostra 810 F	172,9	19,12	925,41		
181	01/07/2021	Amostra 810 F	199,46	18,34	927,47		
182	01/07/2021	Amostra SF1	342,92	20,4	921,47		3
183	01/07/2021	Amostra 816 F	359	20,22	922		
184	01/07/2021	Amostra SF2	289,75	20,38	921,53	3	
185	02/07/2021	Purga Iniciação	437,38	20,41	921,44		
186	02/07/2021	Amostra SF1	332,43	20,71	920,51		3
187	02/07/2021	Amostra 816 F	422,99	20,22	922,02		
188	02/07/2021	Amostra SF2	304,18	20,7	920,54	3	
189	05/07/2021	Purga Iniciação	562,97	20,27	921,87		
190	05/07/2021	Amostra F 5164	328,88	20,47	921,25		
191	05/07/2021	Amostra SF1	402,6	20,4	921,47		3
192	05/07/2021	Amostra 816 F	329,68	20,19	922,11		
193	05/07/2021	Amostra SF2	307,76	19,98	922,76	3	
194	06/07/2021	Purga Iniciação	337,42	20,33	921,68		
195	06/07/2021	Amostra SF1	343,82	20,22	922,02		3
196	06/07/2021	Amostra 816 F	307,96	20,18	922,15		

Nº	Data	Origem	RS mg/kg	Concentração %	Densidade kg/m³	FI803 l/min	FI804 l/min
197	06/07/2021	Amostra SF2	348,31	20,35	921,6	3	
198	07/07/2021	Purga Iniciação	381,99	20,39	921,5		
199	07/07/2021	Amostra SF1	347,15	20,29	921,8		3
200	07/07/2021	Amostra 816 F	328,53	20,14	922,27		
201	07/07/2021	Amostra SF2	306,91	20,2	922,1	3	
202	08/07/2021	Purga Iniciação	371,09	20,37	921,6		
203	08/07/2021	Amostra SF1	356,79	20,2	922,1		3
204	08/07/2021	Amostra 816 F	319,85	20,12	922,3		
205	08/07/2021	Amostra SF2	331,71	20,07	922,48	3	
206	09/07/2021	Purga Iniciação	360,13	20,26	921,9		
207	09/07/2021	Amostra SF1	369,53	19,8	925,53		3
208	09/07/2021	Amostra 816 F	335,25	20,3	921,7		
209	09/07/2021	Amostra SF2	363,56	19,53	924,15	3	
210	12/07/2021	Purga Iniciação	397,79	20,02	922,64		
211	12/07/2021	Amostra F 5164	380,24	19,88	923,1		
212	12/07/2021	Amostra SF1	368,72	20,2	922,1		3
213	12/07/2021	Amostra 816 F	329,36	19,9	923		
214	12/07/2021	Amostra SF2	432,37	20,73	920,5	3	
215	13/07/2021	Purga Iniciação	316,29	19,84	923,19		
216	13/07/2021	Amostra SF1	267,93	20,29	921,89		3
217	13/07/2021	Amostra 816 F	336,14	20,15	922,24		
218	13/07/2021	Amostra SF2	353,52	20,18	922,15	3	

Nº	Data	Origem	RS mg/kg	Concentração %	Densidade kg/m³	FI803 l/min	FI804 l/min
219	14/07/2021	Purga Iniciação	283,55	19,58	923,99		
220	14/07/2021	Amostra SF1	281,87	20,09	922,42		3
221	14/07/2021	Amostra 816 F	286,61	19,38	924,61		
222	14/07/2021	Amostra SF2	280,33	19,61	923,9	3	
223	15/07/2021	Purga Iniciação	281,75	19,96	922,82		
224	15/07/2021	Amostra SF1	278,61	20,09	922,42		3
225	15/07/2021	Amostra 816 F	276,64	20,3	921,78		
226	15/07/2021	Amostra SF2	295,75	19,88	923,07	3	
227	16/07/2021	Purga Iniciação	281,00	20,34	921,7		
228	16/07/2021	Amostra SF1	322,20	20,29	921,8		2
229	16/07/2021	Amostra 816 F	327,37	20,07	922,5		
230	16/07/2021	Amostra SF2	284,17	20,23	921,99	2	
231	19/07/2021	Purga Iniciação	304,90	20,36	921,6		
232	19/07/2021	Amostra F 5164	283,15	20,3	921,78		
233	19/07/2021	Amostra SF1	274,36	20,18	922,15		2
234	19/07/2021	Amostra 816 F	299,02	19,9	923,01		
235	19/07/2021	Amostra SF2	328,37	19,99	922,73	2	
236	20/07/2021	Purga Iniciação	290,08	19,62	923,87		
237	20/07/2021	Amostra SF1	285,40	20,39	921,5		2
238	20/07/2021	Amostra 816 F	287,23	20,02	922,6		
239	20/07/2021	Amostra SF2	284,66	20,75	920,4	2	
240	21/07/2021	Purga Iniciação	308,53	20,7	920,5		

Nº	Data	Origem	RS mg/kg	Concentração %	Densidade kg/m³	FI803 l/min	FI804 l/min
241	21/07/2021	Amostra SF1	283,23	20,45	921,5		2
242	21/07/2021	Amostra 816 F	294,09	20,39	921,5		
243	21/07/2021	Amostra SF2	276,45	20,1	922,4	2	
244	22/07/2021	Purga Iniciação	271,36	20,44	921,3		
245	22/07/2021	Amostra SF1	293,86	20,17	922,2		2
246	22/07/2021	Amostra 816 F	273,54	20,47	921,25		
247	22/07/2021	Amostra SF2	270,12	20,3	921,8	2	
248	23/07/2021	Purga Iniciação	263,83	20,54	921,04		
249	23/07/2021	Amostra SF1	258,25	20,36	921,59		2
250	23/07/2021	Amostra 816 F	257,46	20,26	920,54		
251	23/07/2021	Amostra SF2	283,02	20,16	922,21	2	
252	26/07/2021	Purga Iniciação	292,84	20,22	922,02		
253	26/07/2021	Amostra F 5164	241,74	20,07	922,48		
254	26/07/2021	Amostra SF1	251,85	20,49	921,19		2
255	26/07/2021	Amostra 816 F	297,20	20,25	921,93		
256	26/07/2021	Amostra SF2	297,22	20,26	921,89	2	
257	27/07/2021	Purga Iniciação	296,95	20	922,7		

Tabela II: Determinação da eficiência de filtração.

Data	Amostra F 5164	Eficiência	Amostra SF1	Caudal SF1	Amostra 816 F	Eficiência	Amostra SF2	Caudal SF2
28/04/2021	245,96	-	-	7,00	104,53	-	-	5,00
29/04/2021	-	-	108,95	1,50	-	-	149,95	2,00
30/04/2021	248,38	-	-	1,50	-	-	-	0,00
03/05/2021	-	-	163,11	1,50	362,11	64%	129,41	2,00
04/05/2021	115,43	-64,61%	190,01	1,50	118,40	-25%	147,79	2,00
05/05/2021	-	-	168,83	1,50	126,17	-37%	172,49	2,00
06/05/2021	-	-	117,57	1,50	114,29	-133%	266,42	2,00
07/05/2021	119,85	-54,89%	185,63	1,50	107,91	-102%	217,90	2,00
11/05/2021	118,66	3,63%	114,35	7,00	77,70	-62%	126,25	2,00
12/05/2021	116,61	-3,61%	120,82	7,00	149,88	-51%	226,98	2,00
13/05/2021	120,91	-0,05%	120,97	7,00	115,59	-167%	308,53	5,00
14/05/2021	132,80	1,61%	130,66	7,00	104,58	-193%	306,23	5,00
17/05/2021	-	-	129,67	7,00	128,40	14%	109,82	7,00
18/05/2021	172,71	30,70%	119,69	7,00	-	-	-	0,00
19/05/2021	-	-	128,45	7,00	176,92	21%	140,25	7,00
20/05/2021	100,49	-30,04%	130,68	7,00	165,00	48%	86,39	7,00
21/05/2021	-	-	143,60	7,00	100,40	-69%	169,53	7,00
24/05/2021	171,82	42,82%	98,25	7,00	107,99	-34%	144,63	7,00
25/05/2021	-	-	-	0,00	99,28	-14%	113,37	7,00
26/05/2021	-	-	-	0,00	182,53	33%	121,95	7,00
27/05/2021	-	-	-	0,00	149,06	-49%	222,40	7,00
28/05/2021	-	-	150,34	7,00	137,16	-2%	140,49	7,00
31/05/2021	169,66	-0,57%	170,62	9,00	137,27	-17%	161,06	9,00
01/06/2021	-	-	172,08	9,00	205,85	16%	171,93	9,00
02/06/2021	-	-	161,13	9,00	186,55	11%	165,35	9,00
04/06/2021	188,13	5,60%	177,60	9,00	153,75	-25%	192,05	9,00
07/06/2021	184	2,91%	178,65	9,00	179,73	-16%	207,68	9,00
08/06/2021	-	-	185,19	9,00	202,23	5%	192,47	9,00
09/06/2021	-	-	227,67	9,00	234,95	19%	189,55	9,00
11/06/2021	-	-	210,23	9,00	259,90	-	-	0,00
14/06/2021	243,10	-10,40%	268,38	9,00	201,06	-10%	222,13	9,00
15/06/2021	-	-	297,24	9,00	187,25	-8%	202,34	9,00
16/06/2021	-	-	317,28	9,00	281,69	34%	184,77	9,00
17/06/2021	-	-	264,64	5,00	260,22	8%	239,26	5,00
18/06/2021	-	-	113,92	5,00	267,90	-13%	301,39	5,00
21/06/2021	349,47	-18,28%	413,37	5,00	300,56	11%	266,33	5,00
22/06/2021	-	-	299,54	5,00	297,12	10%	266,99	5,00
23/06/2021	-	-	376,72	5,00	290,64	-14%	331,71	5,00
24/06/2021	-	-	315,69	3,00	337,20	14%	291,60	3,00
25/06/2021	-	-	457,85	3,00	292,90	-14%	333,00	3,00
29/06/2021	394,88	24,20%	299,32	3,00	303,80	-4%	315,60	3,00
30/06/2021	-	-	378,40	3,00	303,62	-3%	311,50	3,00
01/07/2021	-	-	342,92	3,00	359,00	19%	289,75	3,00
Data	Amostra	Eficiência	Amostra	Caudal	Amostra	Eficiência	Amostra	Caudal

	F 5164		SF1	SF1	816 F		SF2	SF2
02/07/2021	-	-	332,43	3,00	422,99	28%	304,18	3,00
05/07/2021	328,88	-22,42%	402,60	3,00	329,68	7%	307,76	3,00
06/07/2021	-	-	343,82	3,00	307,96	-13%	348,31	3,00
07/07/2021	-	-	347,15	3,00	328,53	7%	306,91	3,00
08/07/2021	-	-	356,79	3,00	319,85	-4%	331,71	3,00
09/07/2021	-	-	369,53	3,00	335,25	-8%	363,56	3,00
12/07/2021	380,24	3,03%	368,72	3,00	329,36	-31%	432,37	3,00
13/07/2021	-	-	267,93	3,00	336,14	-5%	353,52	3,00
14/07/2021	-	-	281,87	3,00	286,61	2%	280,33	3,00
15/07/2021	-	-	278,61	3,00	276,64	-7%	295,75	3,00
16/07/2021	-	-	322,20	2,00	327,37	13%	284,17	2,00
19/07/2021	283,15	3,10%	274,36	2,00	299,02	-10%	328,37	2,00
20/07/2021	-	-	285,40	2,00	287,23	1%	284,66	2,00
21/07/2021	-	-	283,23	2,00	294,09	6%	276,45	2,00
22/07/2021	-	-	293,86	2,00	273,54	1%	270,12	2,00
23/07/2021	-	-	258,25	2,00	257,46	-10%	283,02	2,00
26/07/2021	241,74	-4,18%	251,85	2,00	297,20	0%	297,22	2,00
Média	-	-4,81%	-	-	-	-14%	-	-

Tabela III: Pressão Manômetros.

Data	Manômetros (bar)							
	PDI-832	PDI-833	PDI-834	PDI-819	PI-825	PI-826	PI-827	PI-818
28/04/2021	0	0,08	0,08	0	3,4	3,4	3,4	0,8
29/04/2021	0	0	0,24	0	3,6	3,6	3,6	1
30/04/2021	0	0	0,2	-	-	-	-	-
03/05/2021	0	0	0,24	0	3,6	3,6	3,6	0,9
04/05/2021	0	0	0,21	0	3,6	3,6	3,6	0,8
05/05/2021	0	0	0,2	0	3,6	3,6	3,6	0,8
06/05/2021	0	0	0,2	0	3,6	3,6	3,6	0,8
07/05/2021	0	0	0,14	0	3,6	3,6	3,6	0,6
11/05/2021	0	0	0,2	0	3,45	3,6	3,6	0,6
12/05/2021	0	0	0,2	0	3,6	3,6	3,6	0,6
13/05/2021	0	0	0,2	0	3,5	3,5	3,6	0,6
14/05/2021	0,2	0	0,2	0	3,45	3,45	3,6	0,65
17/05/2021	0	0,1	0,2	0	3,6	3,6	3,6	0,6
18/05/2021	0,3	0	0,2					
19/05/2021	0,04	0	0,02	0	3,6	3,6	3,6	0,6

Manómetros (bar)

<i>Data</i>	PDI-832	PDI-833	PDI-834	PDI-819	PI-825	PI-826	PI-827	PI-818
20/05/2021	0,04	0,002	0,02	0	3,6	3,6	3,6	0,6
21/05/2021	0,08	0,01	0,02	0,08	3,5	3,6	3,4	0,6
24/05/2021	0,08	0,01	0,02	0,001	3,6	3,6	3,6	0,41
25/05/2021	-	-	-	0,005	3,6	3,6	3,6	0,5
26/05/2021	-	-	-	0,008	3,6	3,6	3,6	0,2
27/05/2021	-	-	-	0,09	3,4	3,6	3,6	0,1
28/05/2021	0,04	0	0,04	0,08	3,4	3,6	3,6	0,2
31/05/2021	0,1	0,01	0,04	0,05	3,4	3,6	3,4	0,2
01/06/2021	0,09	0,01	0,04	0,08	3,4	3,6	3,4	0,6
02/06/2021	0,1	0,018	0,04	0	3,4	3,6	3,4	0,6
04/06/2021	0	0,05	0,03	0,05	3,4	3,6	3,4	0,6
07/06/2021	0,01	0,02	0,06	0,01	3,4	3,6	3,4	0,6
08/06/2021	0,01	0,04	0,06	0,1	3,4	3,6	3,4	0,6
09/06/2021	0,01	0,04	0,065	0,05	3,4	3,4	3,4	1
11/06/2021	0,02	0,04	0,07	-	-	-	-	-
14/06/2021	0,02	0,042	0,08	0	3,4	3,6	3,6	0,6
15/06/2021	0,01	0,06	0,1	0,05	3,4	3,6	3,4	0,6
16/06/2021	0,041	0,079	0,12	0	3,4	3,6	3,6	0,6
17/06/2021	0,037	0,042	0,08	0,05	3,4	3,6	3,6	0,06
18/06/2021	0,08	0,06	0,08	0,05	3,4	3,6	3,6	0,6
21/06/2021	0,095	0,07	0,11	0,005	3,5	3,6	3,6	0,6
22/06/2021	0,1	0,07	0,1	0,05	3,5	3,6	3,6	0,7
23/06/2021	0,11	0,08	0,11	0	3,5	3,6	3,6	0,6
24/06/2021	0,12	0,08	0,12	0	3,5	3,6	3,6	0,6
25/06/2021	0,1	0,06	0,08	0,05	3,5	3,6	3,6	0,6
29/06/2021	0,06	0,05	0,08	0	3,5	3,6	3,6	0,6
30/06/2021	0,1	0,06	0,099	0	3,6	3,6	3,6	0,6
01/07/2021	0,11	0,078	0,1	0,09	3,5	3,6	3,6	0,6
02/07/2021	0,12	0,08	0,1	0,1	3,4	3,6	3,6	0,6
05/07/2021	0,11	0,05	0,1	0	3,5	3,6	3,6	0,6
06/07/2021	0,01	0,04	0,01	0,05	3,5	3,6	3,6	0,6
07/07/2021	0	0,02	0	0	3,5	3,6	3,6	0,6
08/07/2021	0	0,08	0,01	0	3,5	3,6	3,6	0,7
09/07/2021	0	0,08	0,02	0,05	3,5	3,6	3,6	0,6
12/07/2021	0,02	0,08	0,04	0,1	3,5	3,6	3,6	0,6
13/07/2021	0,01	0,05	0,02	0,1	3,5	3,6	3,7	0,7
14/07/2021	0,01	0,08	0,02	0,1	3,5	3,6	3,6	0,8
15/07/2021	0,04	0,08	0,02	0,1	3,5	3,6	3,6	0,8
16/07/2021	0,07	0,08	0,04	0,1	3,5	3,6	3,5	0,8
19/07/2021	0,04	0,06	0,02	0,1	3,5	3,6	3,6	0,8
20/07/2021	0,04	0,06	0,02	0,1	3,5	3,6	3,6	0,8

<i>Data</i>	Manómetros (bar)							
	PDI-832	PDI-833	PDI-834	PDI-819	PI-825	PI-826	PI-827	PI-818
21/07/2021	0,04	0,06	0,02	0,1	3,5	3,6	3,6	0,8
22/07/2021	0,06	0,07	0,02	0,1	3,5	3,6	3,6	0,8
23/07/2021	0,1	0,07	0,04	0,1	3,5	3,6	3,6	0,2
26/07/2021	0,04	0,06	0,02	0,1	3,5	3,6	3,6	0,2

Tabela IV: Dados referentes à quantificação dos óleos, ferro e RS*(Metodologia dos óleos).

	Data	Origem	Resíduo Seco mg/kg	RS* mg/kg	C %	Densidade kg/m ³	O PI (g)	O PF (g)	O mg/kg	RS PI (g)	RS PF (g)	Ferro mg/kg	Ferro %	RS* Total
185	02/07/2021	Purga Iniciação	437,38	309,5	20,41	921,44	72,8175	72,8176	1	69,2552	69,3174	13,4	4,33%	323,9
186	02/07/2021	Amostra SF1	332,43	279,5	20,71	920,51	71,768	71,7682	1,5	69,5475	69,6037	0,39	0,14%	281,39
187	02/07/2021	Amostra 816 F	422,99	251	20,22	922,02	65,2213	65,2213	0,5	65,1346	65,1851	0,35	0,14%	251,85
B							70,5092	70,5091	0	79,3064	79,3067			
188	02/07/2021	Amostra SF2	304,18	250,5	20,7	920,54	72,813	72,8133	1	65,129	65,1793	0,19784	0,08%	251,69784
189	05/07/2021	Purga Iniciação	562,97	396,5	20,27	921,87	65,2167	65,2168	0	79,297	79,3765	32,06	8,09%	428,56
190	05/07/2021	Amostra F 5164	328,88	264,5	20,47	921,25	71,764	71,7642	0,5	69,5412	69,5943	0,9718	0,37%	265,9718

			Resíduo Seco	RS*	C	Densidade	O PI	O PF	O	RS PI	RS PF	Ferro	Ferro	RS*
Data	Origem		mg/kg	mg/kg	%	kg/m ³	(g)	(g)	mg/kg	(g)	(g)	mg/kg	%	Total
B							70,5059	70,506	0	69,2485	69,2487			
191	05/07/2021	Amostra SF1	402,6	270,5	20,4	921,47	72,8118	72,8124	1	65,1276	65,1819	0,27	0,10%	271,77
192	05/07/2021	Amostra 816 F	329,68	256	20,19	922,11	71,7632	71,7637	0,5	69,5389	69,5903	0,18	0,07%	256,68
193	05/07/2021	Amostra SF2	307,76	268	19,98	922,76	65,2155	65,2158	0	79,2975	79,3513	0,31	0,12%	268,31
B							70,5047	70,5051	0	69,2474	69,2474			
194	06/07/2021	Purga Iniciação	337,42	292,5	20,33	921,68	72,8105	72,8105	0,5	65,1258	65,1848	6,602	2,26%	299,602
195	06/07/2021	Amostra SF1	343,82	291	20,22	922,02	71,7636	71,7635	0	69,4994	69,5581	0,629	0,22%	291,629
196	06/07/2021	Amostra 816 F	307,96	270,5	20,18	922,15	65,2163	65,2163	0,5	79,2962	79,3508	0,197	0,07%	271,197
B							70,504	70,5039	0	69,2454	69,2459			

			Resíduo Seco	RS*	C	Densidade	O PI	O PF	O	RS PI	RS PF	Ferro	Ferro	RS*
Data	Origem		mg/kg	mg/kg	%	kg/m ³	(g)	(g)	mg/kg	(g)	(g)	mg/kg	%	Total
197	06/07/2021	Amostra SF2	348,31	310,5	20,35	921,6	72,8081	72,8087	1	65,1241	65,1868	0,2252	0,07%	311,7252
198	07/07/2021	Purga Iniciação	381,99	315,5	20,39	921,5	71,7613	71,7621	2	69,4971	69,5608	10,89	3,45%	328,39
199	07/07/2021	Amostra SF1	347,15	312,5	20,29	921,8	65,2134	65,214	1	79,2932	79,3563	0,3672	0,12%	313,8672
B							70,502	70,5024	0	67,3854	67,386			
200	07/07/2021	Amostra 816 F	328,53	265,5	20,14	922,27	72,8056	72,8059	1	65,1213	65,1749	0,13882	0,05%	266,63882
201	07/07/2021	Amostra SF2	306,91	305	20,2	922,1	71,7587	71,7594	3	69,4933	69,5548	0,10488	0,03%	308,10488
202	08/07/2021	Purga Iniciação	371,09	313,5	20,37	921,6	65,2104	65,2108	1,5	79,2898	79,353	0,6478	0,21%	315,6478
B							70,4999	70,5	0	67,3827	67,3832			

			Resíduo Seco	RS*	C	Densidade	O PI	O PF	O	RS PI	RS PF	Ferro	Ferro	RS*
	Data	Origem	mg/kg	mg/kg	%	kg/m ³	(g)	(g)	mg/kg	(g)	(g)	mg/kg	%	Total
203	08/07/2021	Amostra SF1	356,79	230,5	20,2	922,1	72,8036	72,8039	1	65,1177	65,1645	0,44	0,19%	231,94
204	08/07/2021	Amostra 816 F	319,85	262,5	20,12	922,3	71,7568	71,7571	1	69,4903	69,5435	0,2222	0,08%	263,7222
205	08/07/2021	Amostra SF2	331,71	281,5	20,07	922,48	65,2078	65,208	0,5	79,2859	79,3429	0,1419	0,05%	282,1419
B							70,4978	70,4979	0	67,3803	67,381			
206	09/07/2021	Purga Iniciação	360,13	291,5	20,26	921,9	72,8035	72,8035	0	65,1175	65,1762	4,998	1,71%	296,498
207	09/07/2021	Amostra SF1	369,53	289,5	19,8	925,53	71,7568	71,7568	0	69,4897	69,548	0,91	0,31%	290,41
209	09/07/2021	Amostra SF2	363,56	278	19,53	924,15	65,2078	65,208	1	79,2855	79,3415	0,2376	0,09%	279,2376
B							70,4979	70,4979	0	67,3805	67,3809			

			Resíduo Seco	RS*	C	Densidade	O PI	O PF	O	RS PI	RS PF	Ferro	Ferro	RS*
	Data	Origem	mg/kg	mg/kg	%	kg/m ³	(g)	(g)	mg/kg	(g)	(g)	mg/kg	%	Total
210	12/07/2021	Purga Iniciação	397,79	306,5	20,02	922,64	72,8014	72,8014	0	65,1147	65,1761	22,98	7,50%	329,48
211	12/07/2021	Amostra F 5164	380,24	278	19,88	923,1	71,755	71,755	0	69,4864	69,5421	1,194	0,43%	279,194
212	12/07/2021	Amostra SF1	368,72	289	20,2	922,1	65,2059	65,2059	0	79,2812	79,3391	1,88	0,65%	290,88
B							70,4959	70,4959	0	67,3779	67,378			
213	12/07/2021	Amostra 816 F	329,36	239	19,9	923	72,7991	72,7994	1,5	65,1116	65,1596	0,3024	0,13%	240,8024
214	12/07/2021	Amostra SF2	432,37	258,5	20,73	920,5	71,7529	71,7531	1	69,4824	69,5343	0,2314	0,09%	259,7314
215	13/07/2021	Purga Iniciação	316,29	295,5	19,84	923,19	65,203	65,203	0	79,2779	79,3372	16	5,41%	311,5
B							70,4939	70,4939	0	67,3754	67,3756			

			Resíduo Seco	RS*	C	Densidade	O PI	O PF	O	RS PI	RS PF	Ferro	Ferro	RS*
	Data	Origem	mg/kg	mg/kg	%	kg/m ³	(g)	(g)	mg/kg	(g)	(g)	mg/kg	%	Total
216	13/07/2021	Amostra SF1	267,93	274,5	20,29	921,89	72,7963	72,7965	1	65,1069	65,1624	1,259	0,46%	276,759
217	13/07/2021	Amostra 816 F	336,14	249	20,15	922,24	71,7502	71,7502	0	69,4778	69,5282	0,324	0,13%	249,324
218	13/07/2021	Amostra SF2	353,52	249	20,18	922,15	65,2004	65,2004	0	79,2742	79,3246	0,3208	0,13%	249,3208
B							70,4912	70,4912	0	67,3721	67,3727			
219	14/07/2021	Purga Iniciação	283,55	284	19,58	923,99	73,079	73,079	0	66,2799	66,3369	4,258	1,50%	288,258
220	14/07/2021	Amostra SF1	281,87	153	20,09	922,42	72,791	72,791	0	65,0995	65,1303	1,5518	1,01%	154,5518
221	14/07/2021	Amostra 816 F	286,61	316	19,38	924,61	71,2333	71,2334	0,5	72,6654	72,7288	0,348	0,11%	316,848
B							69,5574	69,5574	0	72,5528	72,553			

			Resíduo Seco	RS*	C	Densidade	O PI	O PF	O	RS PI	RS PF	Ferro	Ferro	RS*
	Data	Origem	mg/kg	mg/kg	%	kg/m ³	(g)	(g)	mg/kg	(g)	(g)	mg/kg	%	Total
222	14/07/2021	Amostra SF2	280,33	260,5	19,61	923,9	73,0764	73,0774	1	66,2767	66,3288	0,2128	0,08%	261,7128
223	15/07/2021	Purga Iniciação	281,75	277	19,96	922,82	72,7884	72,7892	0	65,0966	65,152	4,072	1,47%	281,072
224	15/07/2021	Amostra SF1	278,61	299,5	20,09	922,42	71,2306	71,2314	0	72,6618	72,7217	0,7126	0,24%	300,2126
B							72,5502	72,551	0	69,5548	69,5548			
225	15/07/2021	Amostra 816 F	276,64	263	20,3	921,78	73,0745	73,0747	0,5	64,5367	64,5895	0,23	0,09%	263,73
226	15/07/2021	Amostra SF2	295,75	265,5	19,88	923,07	72,7866	72,7867	0	65,0946	65,1479	2,622	0,99%	268,122
227	16/07/2021	Purga Iniciação	281,00	307	20,34	921,7	71,2287	71,2291	1,5	72,66	72,7216	0,188	0,06%	308,688
B							69,5532	69,5533	0	72,5493	72,5495			

Tabela V: Determinação real do ferro (subtração c/ Sub. Desconhecida).

	Data	Origem	RS mg/kg	C %	Densidade kg/m ³	Ferro mg/kg	Sub. Desconhecida mg/kg	Ferro - Sub. Desconhecida mg/kg	Interferência %
235	19/07/2021	Amostra SF2	328,37	19,99	922,73	0,33	0,324	0,006	98,2%
236	20/07/2021	Purga Iniciação	290,08	19,62	923,87	2,87	2,64	0,23	92,0%
237	20/07/2021	Amostra SF1	285,40	20,39	921,5	0,2962	-	-	-
238	20/07/2021	Amostra 816 F	287,23	20,02	922,6	0,2066	-	-	-
239	20/07/2021	Amostra SF2	284,66	20,75	920,4	0,2252	-	-	-
240	21/07/2021	Purga Iniciação	308,53	20,7	920,5	3,3	-	-	-
241	21/07/2021	Amostra SF1	283,23	20,45	921,5	0,4966	-	-	-

	Data	Origem	RS mg/kg	C %	Densidade kg/m³	Ferro mg/kg	Sub. Desconhecida mg/kg	Ferro - Sub. Desconhecida mg/kg	Interferência %
242	21/07/2021	Amostra 816 F	294,09	20,39	921,5	0,3578	0,293	0,0648	81,9%
243	21/07/2021	Amostra SF2	276,45	20,1	922,4	0,2128	0,19436	0,01844	91,3%
244	22/07/2021	Purga Iniciação	271,36	20,44	921,3	2,808	1,018	1,79	36,3%
245	22/07/2021	Amostra SF1	293,86	20,17	922,2	0,3548	0,19744	0,15736	55,6%
246	22/07/2021	Amostra 816 F	273,54	20,47	921,25	0,327	0,2252	0,1018	68,9%
247	22/07/2021	Amostra SF2	270,12	20,3	921,8	0,2344	0,18818	0,04622	80,3%
248	23/07/2021	Purga Iniciação	263,83	20,54	921,04	5,646	0,5862	5,0598	10,4%
249	23/07/2021	Amostra SF1	258,25	20,36	921,59	3,522	0,17276	3,34924	4,9%

	Data	Origem	RS mg/kg	C %	Densidade kg/m³	Ferro mg/kg	Sub. Desconhecida mg/kg	Ferro - Sub. Desconhecida mg/kg	Interferência %
250	23/07/2021	Amostra 816 F	257,46	20,26	920,54	0,19744	0,1234	0,07404	62,5%
251	23/07/2021	Amostra SF2	283,02	20,16	922,21	0,256	0,17276	0,08324	67,5%
252	26/07/2021	Purga Iniciação	292,84	20,22	922,02	30,42	0,0618	30,3582	0,2%
253	26/07/2021	Amostra F 5164	241,74	20,07	922,48	1,7924	0,16966	1,62274	9,5%
254	26/07/2021	Amostra SF1	251,85	20,49	921,19	0,2066	0,09564	0,11096	46,3%
255	26/07/2021	Amostra 816 F	297,20	20,25	921,93	0,1882	0,11722	0,07098	62,3%
256	26/07/2021	Amostra SF2	297,22	20,26	921,89	0,1604	0,12648	0,03392	78,9%
257	27/07/2021	Purga Iniciação	296,95	20	922,7	17,862	0,1234	17,7386	0,7%

Tabela VI: Volumes dos tanques.

Data	Volume							5164 m lineares
	810 m ³	811 m ³	812 m ³	813 m ³	815 m ³	816 m ³		
28/04/2021	30	-	-	-	-	22	-	
29/04/2021	-	-	-	-	-	23	4,642	
30/04/2021	-	-	-	-	-	22	5,069	
03/05/2021	-	-	-	-	-	22	-	
04/05/2021	-	-	-	-	-	22	5,047	
05/05/2021	-	66	-	-	-	21,5	5,028	
06/05/2021	-	-	-	-	-	21	5,009	
07/05/2021	-	-	-	-	-	21	5,04	
11/05/2021	-	76	17	20,5	42	18	5,03	
12/05/2021	-	-	-	-	-	17	4,997	
13/05/2021	-	-	-	-	-	20	4,917	
14/05/2021	-	-	-	-	-	21	4,852	
17/05/2021	175	-	-	-	-	23	4,782	
18/05/2021	-	-	-	-	-	23,2	4,71	
19/05/2021	-	-	-	-	-	27	4,616	
20/05/2021	-	-	-	-	-	27,2	4,52	

Volume

Data	810 m ³	811 m ³	812 m ³	813 m ³	815 m ³	816 m ³	5164 m lineares
21/05/2021	-	-	-	-	-	27,8	4,427
24/05/2021	-	-	-	-	-	28,5	4,869
25/05/2021	-	-	-	-	-	28,2	4,769
26/05/2021	-	-	-	-	-	23,7	4,77
27/05/2021	-	-	-	-	-	17	-
28/05/2021	-	-	-	-	-	18,2	-
31/05/2021	-	-	-	-	-	18,1	4,6
01/06/2021	-	-	-	-	-	18,1	-
02/06/2021	-	-	-	-	-	18,1	-
04/06/2021	-	-	-	-	-	18	-
07/06/2021	-	-	-	-	-	16	4,159
08/06/2021	-	-	-	-	-	16	-
09/06/2021	-	-	-	-	-	15,9	4,02
11/06/2021	-	-	-	-	-	16,1	-
14/06/2021	-	-	-	-	-	21	3,894
15/06/2021	-	-	-	-	-	21,2	-
16/06/2021	-	-	-	-	-	21,2	3,672
17/06/2021	-	-	-	-	-	21	3,626
18/06/2021	-	-	-	-	-	21	3,955
21/06/2021	-	-	-	-	-	20,1	3,899

Volume

Data	810 m ³	811 m ³	812 m ³	813 m ³	815 m ³	816 m ³	5164 m lineares
22/06/2021	180	-	-	-	-	20	3,845
23/06/2021	80	-	-	-	-	21	3,8
24/06/2021	-	-	-	-	-	21	3,756
25/06/2021	-	-	-	-	-	20,7	3,657
29/06/2021	-	-	-	-	-	20,7	3,494
30/06/2021	195	-	-	-	-	20,9	3,455
01/07/2021	95	-	-	-	-	20,9	3,234
02/07/2021	110	-	-	-	-	20,8	3,208
05/07/2021	125	-	-	-	-	20,9	3,191
06/07/2021	135	-	-	-	-	20,9	3,156
07/07/2021	150	-	-	-	-	20,9	3,115
08/07/2021	40	-	-	-	-	20,9	3,078
09/07/2021	54	-	-	-	-	20,9	3,047
12/07/2021	65	-	-	-	-	20,9	3,024
13/07/2021	85	-	-	-	-	20,9	2,964
14/07/2021	102	-	-	-	-	20,8	2,828
15/07/2021	122	-	-	-	-	20,2	2,895
16/07/2021	85	-	-	-	-	20,7	2,86
19/07/2021	110	-	-	-	-	20,9	2,821

Volume

Data	810 m³	811 m³	812 m³	813 m³	815 m³	816 m³	5164 m lineares
20/07/2021	120	-	-	-	-	20,9	2,786
21/07/2021	85	-	-	-	-	20,9	2,752
22/07/2021	95	-	-	-	-	20,9	2,66
23/07/2021	110	-	-	-	-	20,9	2,622
26/07/2021	175	-	-	-	-	20,9	2,587

Tabela VII: Preços

Custo Saneamento [45]	0,8726	1,3536
	< 50 m3	>50 m3
Custo H₂O Desmineralizada	2,5	€/m3
Custo Amoníaco [46]	455,47	€/ton
Custo Amoníaco [46]	0,33	€/m3
Custo Amónia	116,23	€/ton
Custo Amónia	105,46	€/m3
Despesa/m³ produzido (Exceto H₂O e NH₃)	15,42	€/m3

Tabela VIII: Análise do lucro na incorporação da amónia filtrada na produção

CF	C	V		VF	RS	NH ₃	H ₂ O	Custo				Venda	Lucro	
		Prod.	RS					H ₂ O	Custo	Custo	Custo			Custo
%	%	m ³	Max	m ³		m ³	m ³	Gasto	Tratamento	NH ₃	Produção	H ₂ O + NH ₃	€	€
0	25	100	10	0	0	25,0	75,0	188	0,0	8,3	400	195,8	10545,5	9949,7
20	25	100	10	93,75	10	6,25	0,0	0	81,8	2,1	400	2,1	10545,5	10270,4
20	25	100	10	50	20	15,0	35,0	88	43,6	5,0	400	92,5	10545,5	10120,7
20	25	100	10	33,33	30	18,3	48,3	121	29,1	6,1	400	126,9	10545,5	10047,7
20	25	100	10	25	40	20,0	55,0	138	21,8	6,6	400	144,1	10545,5	10023,2
20	25	100	10	20	50	21,0	59,0	148	17,5	7,0	400	154,5	10545,5	10008,5
20	25	100	10	16,66	60	21,7	61,7	154	14,5	7,2	400	161,4	10545,5	9998,7
20	25	100	10	12,5	80	22,5	65,0	163	10,9	7,5	400	170,0	10545,5	9986,5
20	25	100	10	10	100	23,0	67,0	168	8,7	7,6	400	175,1	10545,5	9979,1
20	25	100	10	8,3	120	23,3	68,3	171	7,3	7,7	400	178,6	10545,5	9974,2
20	25	100	10	7,14	140	23,6	69,3	173	6,2	7,8	400	181,0	10545,5	9970,7

CF	C	V Prod.	RS Max	VF m ³	RS	NH ₃ m ³	H ₂ O m ³	Custo					Venda NH ₄ OH €	Lucro €
								H ₂ O Gasto	Custo Tratamento	Custo NH ₃	Custo Produção	Custo H ₂ O + NH ₃		
								€	€	€	€	€		
20	25	100	10	6,25	160	23,8	70,0	175	5,5	7,9	400	182,9	10545,5	9968,1
20	25	100	10	5,56	180	23,9	70,6	176	4,8	7,9	400	184,3	10545,5	9966,1
20	25	100	10	5	200	24,0	71,0	178	4,4	8,0	400	185,5	10545,5	9964,4
20	25	100	10	4	250	24,2	71,8	180	3,5	8,0	400	187,5	10545,5	9961,5
20	25	100	10	2,78	360	24,4	72,8	182	2,4	8,1	400	190,1	10545,5	9957,9

Anexo IV

Tabela IX: Densidade da amônia função da Temperatura e Concentração de 20% a 23,25%

Temp. [°C]	Concentração de Amônia [%p/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	922,2	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

Tabela X: Densidade da amônia função da Temperatura e Concentração de 23,50% a 26,75%.

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	918,4	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	906,5	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	903,4	902,6	901,8	901,0	900,2	899,4	898,6	897,8
27,0	908,0	907,2	906,4	905,6	904,7	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