



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA

FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA



SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL E ANÁLISE PARAMÉTRICA DE UMA  
UNIDADE INDUSTRIAL DE DESCARGA E ESTOCAGEM DE AMÔNIA  
LÍQUIDA PRESSURIZADA

**Alessandra Caldas d' Moraes Elisiario**

Uberlândia – MG

2013



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA

FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA



SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL E ANÁLISE PARAMÉTRICA DE UMA  
UNIDADE INDUSTRIAL DE DESCARGA E ESTOCAGEM DE AMÔNIA  
LÍQUIDA PRESSURIZADA

Alessandra Caldas d'Moraes Elisiario

Orientador: Prof. Dr. Adilson José de Assis

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Uberlândia – MG

2013

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)  
Sistema de Bibliotecas da UFU, MG - Brasil

---

E43s      Elisiario, Alessandra Caldas d'Moraes, 1984-  
2013      Simulação computacional e análise paramétrica de uma unidade  
industrial de descarga e estocagem de amônia líquida pressurizada /  
Alessandra Caldas d'Moraes Elisiario. - 2013.  
99 f. : il.

Orientador: Adilson José de Assis.  
Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Uberlândia, Pro-  
grama de Pós-Graduação em Engenharia Química.  
Inclui bibliografia.

1. Engenharia química - Teses. 2. Amônia líquida - Indústria -  
Teses. 3. Amônia como fertilizante - Teses. I. Assis, Adilson José de.  
II. Universidade Federal de Uberlândia. Programa de Pós-Graduação  
em Engenharia Química. III. Título.

---

CDU: 66.0

---

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO SUBMETIDA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA OBTENÇÃO DO TÍTULO DE MESTRE EM ENGENHARIA QUÍMICA, EM 05 DE JULHO DE 2013.

BANCA EXAMINADORA:

Adilson José de Assis

Prof. Dr. Adilson José de Assis  
PPGEQ/UFU - Orientador

Marcelo Fonseca Xavier  
Prof. Dr. Marcelo Fonseca Xavier  
UNIUBE/Uberaba

  
Prof. Dr. Luis Cláudio Oliveira Lopes  
PPGEQ/UFU

Aos meus pais, Marília e Moraes, meus modelos de vida.

A meu marido, Mattheus, meu porto seguro.

## **AGRADECIMENTOS**

Primeiramente gostaria de agradecer a Deus, por me dar forças e fé de que eu conseguiria vencer mais esta etapa em minha vida.

Aos meus pais, Marília Caldas d' Moraes e João Batista d' Moraes, por serem meus grandes exemplos de vida, por me fazerem quem hoje eu sou, e por sempre acreditarem que eu poderia almejar novos desafios.

Ao meu marido, Mattheus Elisiario, pelo companheirismo, carinho e amor dedicado.

À minha irmã, Camila Caldas d' Moraes, pelo apoio e compreensão.

Aos meus familiares, por sempre torcerem pelo meu sucesso.

Ao meu orientador, Adilson José de Assis, por entender a minha dupla jornada entre duas cidades, por estar sempre aberto a novas ideias, e por sempre fazer colocações pertinentes na hora adequada, o que certamente contribuiu para o enriquecimento deste trabalho.

Aos senhores Luis Carlos Cercal Linhares, José Luiz Cardoso e Vicente Lôbo, pela autorização para a elaboração deste trabalho, por disponibilizar horas da minha jornada para sua confecção, pelo material fornecido e pelo apoio dedicado.

À Renata Matos Nicodemos, colega de pós-graduação, que nunca mediou esforços para dividir conhecimentos.

Aos integrantes da banca, os Professores Doutores Marcelo Fonseca Xavier e Luís Cláudio Oliveira Lopes, pela disponibilidade de avaliar este trabalho.

À FEQUI e todos seus professores e funcionários.

E a todos que me ajudaram neste percurso.

*“A satisfação está no esforço, e não apenas na realização final.”*

Mohandas Karamchand Gandhi

## RESUMO

A amônia é umas das principais matérias-primas para a produção de diferentes tipos de fertilizantes, dentre os quais estão o fosfato de monoamônio (MAP), o fosfato de diamônio (DAP), a uréia, o sulfato de amônio. O triângulo mineiro é um importante produtor de MAP, obtido através da reação entre a amônia e o ácido fosfórico. A amônia utilizada não é produzida na planta, sendo que seu recebimento e estocagem no complexo de fertilizantes são realizados numa unidade industrial que utiliza trocadores de calor, vasos de flash, bombeamento, vasos de armazenagem etc. Devido a alterações na especificação do recebimento de amônia ao longo dos anos e de condições operacionais atuais diferentes das condições de projeto, a amônia pode deixar de ser enviada às unidades produtoras de MAP em condições satisfatórias.

Neste trabalho, simulou-se a unidade industrial de estocagem no simulador de processos COCO, software gratuito baseado no protocolo CAPE-OPEN, com o objetivo de analisar a sensibilidade do processo às alterações das variáveis operacionais mais importantes. Foi possível verificar que o COCO representou com fidelidade a unidade. Na simulação dos dados de projeto da unidade, comprovou-se a adequação da equação de estado de Peng-Robinson como pacote termodinâmico.

Realizou-se uma análise paramétrica da planta, com os dados operacionais atuais e foi possível concluir que a alteração na especificação de recebimento da amônia não possui efeito significativo nas demais variáveis de processo da unidade. A elevação da pressão de operação da esfera aumentou em 6 K a temperatura da amônia para o MAP, elevando sua pressão de vapor e a sua tendência a se volatilizar nas linhas, o que causa cavitação das bombas.

Por fim, foram propostas mudanças operacionais, com base em resultados simulados, para as quais é possível obter um ganho energético nos compressores e bombas do descarregamento de 28,61 kW. Este ganho corresponde a uma economia de 3,34% no custo variável de energia destes equipamentos. Nesta condição proposta, foi possível ainda retornar a temperatura de exportação de amônia para as unidades de MAP para sua condição original de projeto.

**Palavras-chave:** simulação computacional, CAPE-OPEN, fertilizantes, amônia.

## ABSTRACT

Ammonium is one of the main raw materials for the production of different types of fertilizers, such as monoammonium phosphate (MAP), diammonium phosphate (DAP), urea and ammonium sulfate. The “Triângulo Mineiro” region is an important MAP producer. It is produced by the reaction between ammonium and phosphoric acid. The ammonium used is not produced at this fertilizer production facility. It is received and stored at an industrial unit that contains heat exchangers, compressors, pumps, flash vessels, etc. Due to changes in the specification of the ammonium supply, and to operational conditions different of those projected for the storage unit, the quality of the ammonium sent to the MAP production units may not be satisfactory.

The ammonium industrial storage unit was simulated with the aid of COCO, a free-of-charge computer software, based on the CAPE-OPEN protocol, in order to analyze the process sensibility to variables set-point changes. The simulation was based on the Peng-Robinson equation of state. It was possible to verify that COCO had good accuracy with reality through the simulation of the project data of the unit.

The current operational data were also simulated, and it was found through parametric analysis that the specification of the received ammonium does not have any influence on the other process variables of the industrial unit. On the other hand, the elevation of the operational pressure of the storage spheres increases the temperature of the ammonium exported to the MAP facilities in 6K. This elevation increases the ammonium's vapor pressure, its tendency to volatilize and causes pump cavitation.

Through simulation, a new operational point was proposed. It was possible to obtain an energetic gain of 28.61 kW at the pumps and compressors. This gain corresponds to an energy cost reduction of 3.34% at these equipment. At this new condition, the temperature of the ammonium sent to the MAP units returned to its original projected values.

**Key-words:** computer simulation, CAPE-OPEN, fertilizers, ammonium.

## SUMÁRIO

ÍNDICE DE FIGURAS.....	xii
ÍNDICE DE TABELAS.....	xiv
SIMBOLOGIA.....	xv
<b>CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO.....</b>	<b>1</b>
<b>CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>5</b>
2.1 - Fertilizantes.....	5
2.1.1 – Nutrientes presentes nos fertilizantes.....	6
2.1.2 – Composição química dos fertilizantes.....	7
2.1.3 – Principais fertilizantes fosfatados simples.....	8
2.2 – Modelagem e simulação computacional de processos químicos.....	15
2.2.1 – Modelo matemático.....	15
2.2.2 – Histórico da modelagem na indústria de processos químicos.....	17
2.2.3 – Classificação dos modelos matemáticos.....	19
2.2.4 – Graus de liberdade de um modelo matemático.....	20
2.2.5 – Construção de um modelo de processos químicos.....	22
2.2.6- Simuladores de processos químicos.....	24
2.2.7 – Simulador COCO.....	26
2.3 – Seleção de modelo termodinâmico para simulação.....	27
2.4 – Amônia anidra .....	32
2.4.1 – Segurança da amônia.....	33

2.4.2 – Estocagem de amônia.....	34
<b>CAPITULO 3 – MATERIAIS E MÉTODOS.....37</b>	
3.1 – Materiais utilizados.....	37
3.2 – Unidade industrial.....	38
3.3 – Metodologia.....	39
3.3.1 – Validação termodinâmica.....	40
3.3.2 – Simulação dos dados de projeto da unidade industrial.....	40
3.3.3 – Simulação dos dados atuais de operação da unidade industrial.....	42
3.3.4 – Ajustes de parâmetros da unidade industrial.....	42
<b>CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÕES.....43</b>	
4.1 – Validação termodinâmica dos modelos.....	43
4.1.1 – Validação para o volume específico do líquido saturado.....	43
4.1.2- Validação para o volume específico do vapor saturado.....	44
4.1.3- Validação para o volume específico do vapor superaquecido.....	46
4.1.4- Validação para entalpia de vaporização.....	47
4.1.5- Validação para entalpia do vapor superaquecido.....	48
4.1.6- Validação para entropia de vaporização.....	50
4.1.7- Validação para entropia do vapor superaquecido.....	51
4.1.8 – Escolha do modelo termodinâmico.....	53
4.2 - Simulação dos dados de projeto da unidade industrial.....	53
4.2.1 – Operações unitárias.....	54
4.2.2 – Análise dos resultados da simulação.....	58
4.3 – Simulação dos dados atuais de operação da unidade industrial.....	60

4.3.1 – Análise paramétrica dos dados.....	62
4.4 – Ajustes de parâmetros operacionais da unidade industrial.....	73
<b>CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES E SUGESTÕES.....</b>	<b>76</b>
5.1 – Conclusões.....	76
5.2 – Sugestões.....	77
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>78</b>
<b>APÊNDICE A.....</b>	<b>82</b>
<b>APÊNDICE B.....</b>	<b>85</b>
<b>ANEXO A.....</b>	<b>88</b>

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1 – Fluxograma simplificado do processo produtivo de uma empresa de fertilizantes fosfatados.....	2
Figura 2.1 – Barril de Liebig.....	7
Figura 2.2 – Fluxograma de produção de SSP pó.....	10
Figura 2.3 – Fluxograma de produção do TSP pó.....	12
Figura 2.4 – Processo Swift para produção de MAP farelado.....	15
Figura 2.5 – Diagrama de Mollier da Amônia Anidra.....	32
Figura 3.1 – Fluxograma de processos da unidade de descarga e estocagem de amônia líquida pressurizada em um complexo químico industrial.....	38
Figura 4.1 – Fluxograma da unidade de descarga e estocagem de amônia líquida pressurizada obtida no simulador de processos COCO.....	53
Figura 4.2 – Representação da carreta no COCO.....	55
Figura 4.3 – Representação da Válvula expansora 1 e Vaso de Flash no COCO.....	55
Figura 4.4 – Representação dos Compressores no COCO.....	56
Figura 4.5 – Representação dos Condensadores no COCO.....	57
Figura 4.6 – Representação da esfera no COCO.....	57
Figura 4.7 – Representação das bombas no COCO.....	58
Figura 4.8 – Correlação entre a pressão e temperatura de operação do vaso de flash.....	65
Figura 4.9 – Correlação entre a pressão do vaso de flash e o gasto energético do compressor 1.....	66
Figura 4.10 – Correlação entre a pressão do vaso de flash e o gasto energético da bomba 1.....	67
Figura 4.11 - Correlação entre a pressão do vaso de flash e a temperatura de exausto do compressor 1.....	68
Figura 4.12 - Correlação entre a pressão e a temperatura de operação das esferas.....	69

Figura 4.13 - Correlação entre a pressão de operação das esferas e o gasto energético do compressor 2.....	70
Figura 4.14 - Correlação entre a pressão de operação das esferas e o gasto energético da bomba 2.....	70
Figura 4.15 - Correlação entre a pressão de operação das esferas e a temperatura de exportação das esferas para as unidades produtoras de MAP.....	71
Figura 4.16- Correlação entre a temperatura de exportação de amônia para MAP e a pressão de vapor na corrente.....	72
Figura A.1 – Simulação dos dados de projeto.....	82
Figura A2 – Simulação dos dados atuais de operação.....	83
Figura A3- Simulação dos parâmetros ajustados.....	84

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1 – Fatores de conversão mássicos para nutrientes.....	8
Tabela 2.2 – Especificação dos parâmetros para equações de estado cúbicas.....	32
Tabela 2.3 – Propriedades físico-químicas da amônia anidra.....	33
Tabela 2.4 – Tipos de tanque para estocagem de amônia.....	36
Tabela 3.1 – Dados de projeto da unidade de descarga e estocagem de amônia líquida pressurizada.....	41
Tabela 3.2 – Principais alterações de variáveis nas condições operacionais atuais da unidade de descarga e estocagem de amônia líquida pressurizada.....	42
Tabela 4.1 – Validação de volume específico para amônia líquida saturada.....	44
Tabela 4.2 – Validação de volume específico para vapor de amônia saturada.....	45
Tabela 4.3 – Validação de volume específico para vapor de amônia superaquecido.....	46
Tabela 4.4 – Validação para entalpia de vaporização da amônia por PR.....	47
Tabela 4.5 – Validação para entalpia de vaporização da amônia por SRK.....	48
Tabela 4.6 – Validação para entalpia de vapor de amônia superaquecida.....	49
Tabela 4.7 – Validação para entropia de vaporização da amônia por PR.....	50
Tabela 4.8 – Validação para entropia de vaporização da amônia por SRK.....	51
Tabela 4.9 – Validação para entropia de vapor de amônia superaquecida.....	52
Tabela 4.10 – Resultados da simulação dos dados de projeto.....	59
Tabela 4.11 – Resultados da simulação para os dados atuais.....	61
Tabela 4.12 – Influência da temperatura da carreta na unidade industrial.....	63
Tabela 4.13 – Influência da pressão da carreta na unidade industrial.....	64
Tabela 4.14 – Resultados da simulação da unidade industrial ajustada.....	74
Tabela 4.15 – Comparação entre os cenários de simulação.....	75
Tabela B.1 – Dados de análise paramétrica da pressão da esfera.....	85
Tabela B.1 – Dados de análise paramétrica da pressão do vaso de flash.....	87

## SIMBOLOGIA

$\alpha$	Parâmetro da Equação 2.7
b	Parâmetro da Equação 2.7
$\beta$	Parâmetro da Equação 2.8
$\epsilon$	Parâmetro da Equação 2.7
H	Entalpia [kJ/kg]
$N_f$	Graus de liberdade do sistema
$N_v$	Número total de variáveis desconhecidas (entradas não especificadas)
$N_e$	Número de equações independentes (diferenciais e algébricas)
P	Pressão do Sistema [kPa]
$P_r$	Pressão Reduzida
q	Parâmetro da Equação 2.10
R	Constante Universal dos Gases [J/mol.K]
S	Entropia [kJ/kg.K]
$\sigma$	Parâmetro da Equação 2.7
T	Temperatura [K]
$T_r$	Temperatura Reduzida
V	Volume Específico [ $m^3/kg$ ]
$\omega$	Fator acêntrico
$\Psi$	Parâmetro da Equação 2.11

# CAPÍTULO 1

## INTRODUÇÃO

Os fertilizantes são substâncias orgânicas, minerais ou organo-minerais, naturais ou sintéticas, que em contato com o solo, liberam os nutrientes necessários para o desenvolvimento das culturas. A produção de fertilizantes sintéticos é um dos segmentos industriais com maior crescimento com o passar das décadas, consequência do aumento de demanda de alimentos, esta por sua vez fruto do crescimento populacional (KULAIF, 1999).

No Brasil, esse fenômeno ainda é somado ao aumento de renda da população. Neste contexto, o agronegócio brasileiro vem crescendo a taxas bastante expressivas. O solo brasileiro é, historicamente, pobre em nutrientes, havendo a necessidade de desenvolver constantemente a sua fertilidade por meio da utilização dos fertilizantes minerais. Todos estes fatos têm aumentado significativamente a demanda por fertilizantes, o que impulsiona o desenvolvimento da produtividade no campo brasileiro (ANDA, 2012).

O setor de fertilizantes sintéticos é baseado em três nutrientes: nitrogênio (N), fósforo (P) e potássio (K). Para a preparação do solo para o plantio, estes nutrientes devem ser misturados em diferentes concentrações, conforme a cultura e região. Os fertilizantes são fornecidos ao produtor rural pelas indústrias misturadoras, que por sua vez utilizam na composição do NPK matérias-primas nitrogenadas, fosfatadas e potássicas, fornecidas pela indústria de fertilizantes de base (KEMIRA, 2003).

O Triângulo Mineiro, em Minas Gerais, é um importante polo produtor de fertilizantes do Brasil. A exploração das jazidas de apatita fornece a rocha fosfática. Para obter o fertilizante fosfatado é necessário fazer o ataque da rocha com ácido sulfúrico, produzindo ácido fosfórico, e por fim, alguns tipos de fertilizantes intermediários: superfosfato triplo (TSP), superfosfato simples (SSP), e fosfato monoamônio (MAP), tanto na forma de pó quanto na forma de grão. Nesta região ainda há diversas empresas misturadoras do produto fertilizante final.

A Figura 1.1 mostra um fluxograma simplificado do processo produtivo existente em uma empresa de fertilizantes fosfatados e nitrogenados.

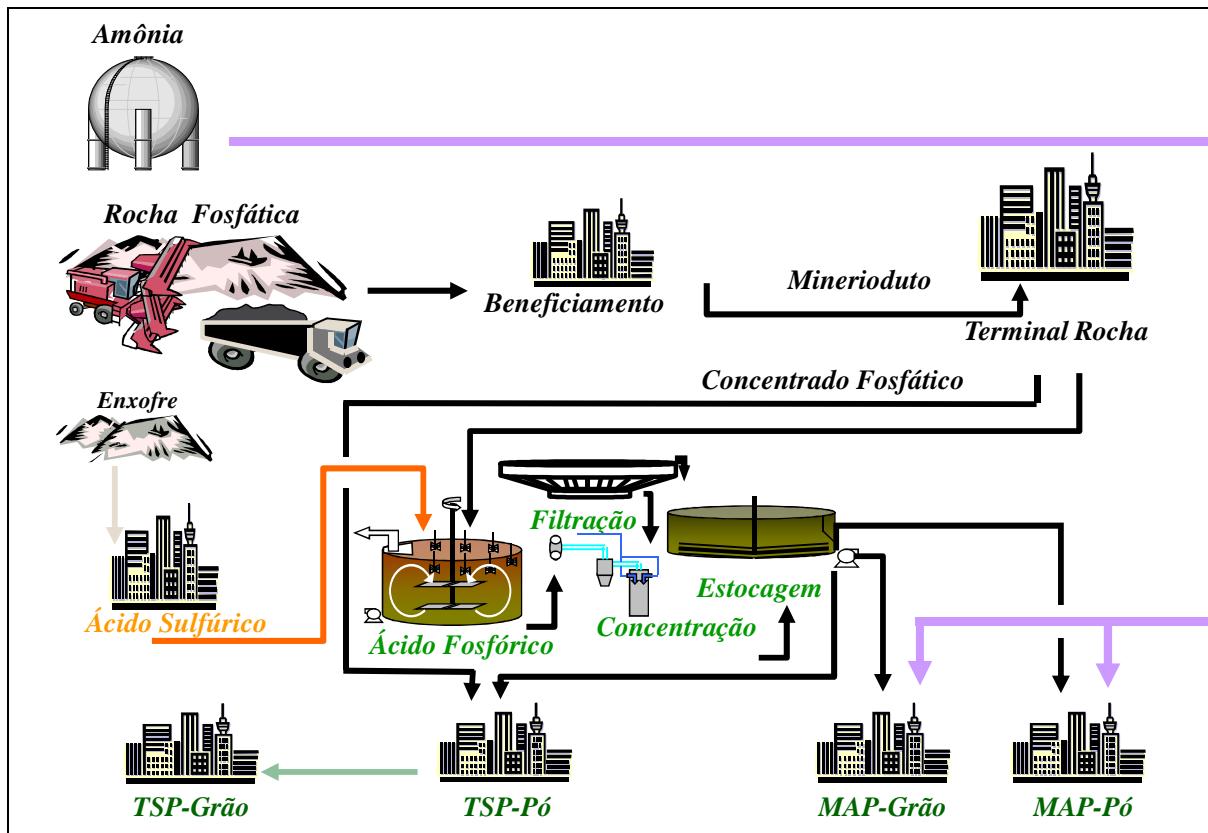


Figura 1.1 – Fluxograma simplificado do processo produtivo de uma empresa de fertilizantes fosfatados.

As três principais matérias primas utilizadas para a produção do fertilizante fosfatado são a rocha fosfática, o enxofre, e a amônia. A rocha fosfática é extraída do solo através da atividade de mineração. Após seu beneficiamento nas usinas das minas, é enviada ao complexo químico através de transporte rodoviário, ferroviário, e de mineroduto. A rocha é então descarregada em um terminal, onde ocorre a preparação final do material para envio às unidades industriais químicas.

O enxofre é importado principalmente de países como Canadá e Rússia. Ele é recebido por via marítima a granel e enviado para o restante do Brasil por via ferroviária ou rodoviária. Este enxofre é então estocado e segue para as unidades de fusão de enxofre, onde será fundido e filtrado, e depois enviado para as unidades industriais de ácido sulfúrico.

O ácido sulfúrico e o concentrado fosfático seguem então para os reatores das unidades de ácido fosfórico, onde produzirão, além do ácido diluído, sulfato de cálcio, também conhecido como gesso. Os produtos passam por um processo de filtração, de onde o

gesso segue para estocagem e o ácido fosfórico para sua etapa seguinte, a de concentração, feita através de trocadores de calor a vapor.

O ácido fosfórico então é utilizado, juntamente com uma parcela adicional de concentrado fosfático, para a produção do superfosfato triplo, TSP. Ao reagir o ácido sulfúrico com o concentrado fosfático, obtém-se o superfosfato simples, SSP. Por fim, ao reagir o ácido fosfórico com amônia, obtém-se o fosfato monoamônio, MAP.

A amônia, matéria-prima para a produção de MAP a ser abordada no presente trabalho, é importada maritimamente de países como Trinidad e Tobago e Ucrânia, e prossegue por transporte rodoviário. A amônia é estocada no complexo químico em esferas de estocagem. Para que este processo possa ser realizado, é necessário um conjunto de equipamentos como compressores, vasos de flash, bombas e condensadores.

Devido a alterações na especificação do recebimento de amônia ao longo dos anos e de condições operacionais atuais diferentes das de projeto, a amônia não é enviada às unidades de MAP em condições satisfatórias, além de ocasionar aumento dos custos com manutenção, quebra de equipamentos e variações no processo. Estas modificações são de relevância dada à possibilidade de ganhos energéticos nesta unidade industrial e à criticidade de segurança e toxicidade deste fluido.

A perspectiva para os próximos anos é que ao lado desta unidade industrial de fertilizantes no Triângulo Mineiro seja construída uma unidade fabril de produção de amônia, de outra empresa, mas que seria interligada à unidade de estocagem de amônia foco do presente trabalho. Para tal interligação, é necessário que a unidade esteja isenta de problemas como quebra de equipamentos e possua bom fator de marcha operacional.

Neste contexto, os objetivos gerais deste trabalho foram entender e analisar a unidade industrial de estocagem e descarregamento de amônia líquida pressurizada. Para realizar este estudo, foi utilizado o COCO, software livre baseado no protocolo CAPE-OPEN.

Os objetivos específicos foram determinar, através desta simulação computacional, o impacto das alterações de algumas variáveis de projeto nas condições de operação diárias da unidade, e também, propor ajustes para que a exportação de amônia mantenha os parâmetros de projeto, sem alterar a condição de recebimento real, melhorando a qualidade do produto, a eficiência energética da unidade e reduzindo os problemas com manutenção.

Este trabalho está desenvolvido com a seguinte estrutura. No Capítulo 2 é apresentada a revisão bibliográfica necessária ao seu desenvolvimento. No Capítulo 3 é apresentada a unidade industrial a ser estuda, bem como os materiais e a metodologia utilizada. No Capítulo 4, são apresentados os resultados obtidos e as análises paramétricas, bem como as discussões pertinentes. O Capítulo 5 apresenta as conclusões e sugestões para trabalhos futuros.

Esta dissertação está inserida em um grupo de trabalhos, coordenados pelo Prof. Dr. Adilson José de Assis do Programa de Pós Graduação em Engenharia Química da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia, que utilizam o COCO para simulações e análises de diferentes processos químicos industriais. Até a presente data, a produção acadêmica do grupo compreende as dissertações: Projeto Auxiliado por Computador de Processos Industriais Sustentáveis usando os Softwares COCO e Scilab, de Ricardo Vieira Gonçalves, defendida em 2011, Investigação de Estratégias de Otimização de Plantas Virtuais usando os Softwares COCO, Scilab e Excel, de Otávio José Bertoldi, defendida em 2012 e Projeto Auxiliado por Computador de Processos Industriais: Análise de Flexibilidade, de Renata Matos Nicodemos, defendida em 2013.

## CAPÍTULO 2

### REVISÃO BIBILOGRÁFICA

#### 2.1 – Fertilizantes

Os primeiros registros da utilização de técnicas para melhoria do rendimento no campo datam das épocas medievais. Neste período, descobriu-se que, ao aplicar resíduos orgânicos e determinadas substâncias minerais ao solo, o crescimento das culturas era acelerado. A indústria de fertilizantes teve seu início na primeira metade do século XIX. Os principais fertilizantes então empregados eram nitrato de sódio, superfosfatos e guano, que consistia em fezes de aves e morcegos. Na segunda metade deste século, iniciou-se o desenvolvimento de sais de potássio. Na Europa, a indústria de fertilizantes desenvolveu-se baseada em fertilizantes simples nesta época, com somente um nutriente. Já nos Estados Unidos, o enfoque foi a produção de fertilizantes compostos. Os fertilizantes sintéticos compostos entraram no mercado na década de 50 do século XX. Seus processos industriais tiveram grande desenvolvimento e modernização, e desde então se tornaram populares e com aplicação em larga escala ao redor do mundo (KIISKI, 2009).

O fertilizante é um material cuja função é fornecer nutrientes para o desenvolvimento e crescimento das plantas. Pode ser classificado como mineral, orgânico ou organo-mineral no que diz respeito a sua estrutura, natural ou sintético no que diz respeito a sua origem, e simples ou composto no que diz respeito a sua composição. Ele é um material essencial na agricultura moderna, pois repõe elementos já extraídos do solo através de alimentos ou outros produtos agrícolas, e complementa solos pobres por natureza. Os solos brasileiros, mais especificamente do Cerrado, no centro-oeste do país, possuem excelente estrutura e período chuvoso bem definido e adequado, porém são pobres em nutrientes. Têm deficiência principalmente em fósforo e nitrogênio. Como esta é uma região de grande desenvolvimento agrícola e logicamente estratégica, a participação dos fertilizantes industrializados se faz obrigatória para o bom desenvolvimento da cultura de alimentos do país (SINDEN; LOURO, 2004).

### 2.1.1 – Nutrientes presentes nos fertilizantes

Os elementos químicos presentes nos fertilizantes que promovem o desenvolvimento e o crescimento das plantas são denominados de nutrientes. Os nutrientes são classificados segundo sua importância no processo de desenvolvimento da planta, como macro e micro nutrientes. Os macronutrientes, mais importantes, por sua vez, subdividem-se em três categorias:

- macronutrientes disponíveis no ar e água: carbono (C), oxigênio (O) e hidrogênio (H);
- macronutrientes primários: nitrogênio (N), fósforo (P) e potássio (K);
- macronutrientes secundários: cálcio (Ca), magnésio (Mg) e enxofre (S).

Os micronutrientes ou oligoelementos principais são o boro (B), cloro (Cl), cobre (Cu), ferro (Fe), manganês (Mn), molibdênio (Mb) e zinco (Zn). Cobalto (Co), sódio (Na), silício (Si) e vanádio (V) também são, em algumas circunstâncias, úteis ao desenvolvimento da planta (UNIDO; IFDC, 1998).

Uma importante ressalva que deve ser feita no que diz respeito ao crescimento das culturas agrícolas, é que ele segue a Lei dos Mínimos, criada por Carl Sprengel em 1828 e popularizada por Justus von Liebig. De acordo com esta lei, o rendimento e crescimento de uma determinada planta são proporcionais à quantidade existente do nutriente limitante no solo, seja ele um macro ou um micronutriente. De nada adianta aumentar a dosagem de um macronutriente se houver um micronutriente em quantidade deficiente. O crescimento do vegetal será impactado. Todos os nutrientes devem estar na proporção adequada para cada cultura.

Esta lei é representada pelo Barril de Liebig, apresentado na Figura 2.1, onde é feita analogia entre a falta de determinado nutriente com a limitação de desgaste do barril, que impede o aumento do nível do volume do mesmo (BRAY, 1954).

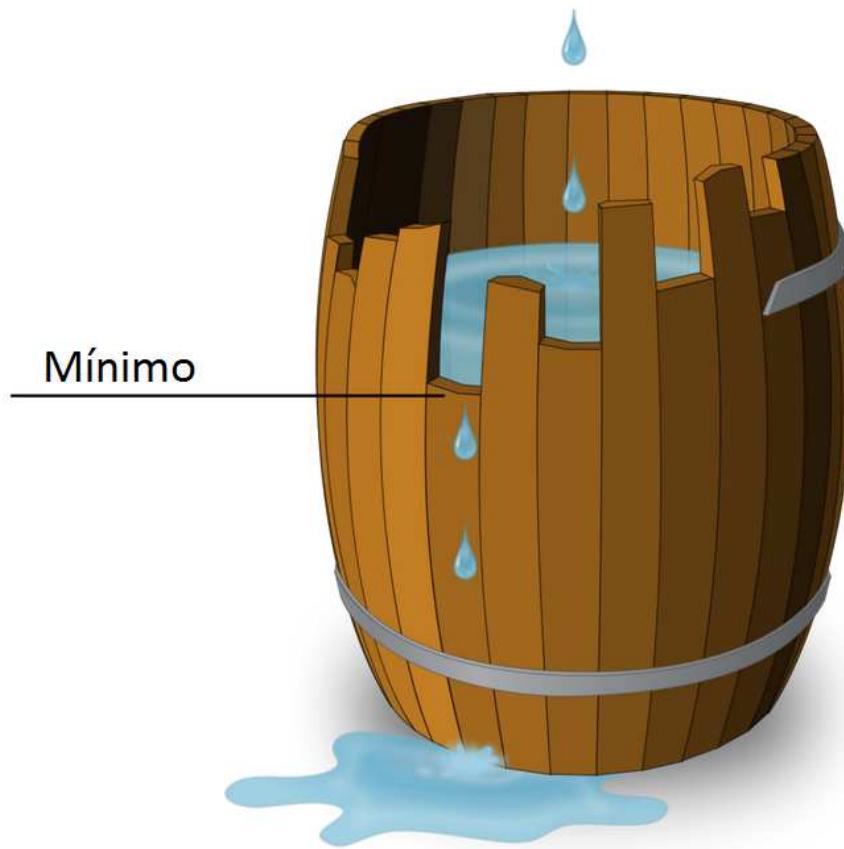


Figura 2.1 – Barril de Liebig.

### 2.1.2 – Composição química dos fertilizantes

O conteúdo nutricional de um fertilizante é determinado em muitos países, incluindo o Brasil, através da seguinte metodologia. Para os macronutrientes primários:

- nitrogênio é quantificado através de sua forma elementar (N);
- fósforo é quantificado através de pentóxido de fósforo ( $P_2O_5$ );
- potássio é quantificado através de óxido de potássio ( $K_2O$ ).

Para os macronutrientes secundários e micronutrientes são utilizadas suas formas elementares, com exceção do cálcio e magnésio. Os fatores de conversão mássicos são apresentados na Tabela 2.1.

Tabela 2.1 – Fatores de conversão mássicos para nutrientes (KEMIRA, 2003)

Formula elementar	Fator conversão	Forma de expressão
P	2,2914	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
K	1,2046	K <sub>2</sub> O
Ca	1,3992	CaO
Mg	1,6582	MgO
S	2,4971	SO <sub>3</sub>

Após a quantificação de cada macronutriente presente no fertilizante, deve-se colocar na forma N-P-K, em que N é a percentagem de nitrogênio, P é a percentagem de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e K a percentagem de K<sub>2</sub>O. Esta é a maneira adotada para expressar a composição química de um fertilizante sintético composto em termos dos seus macronutrientes primários (KULAIF, 1999).

A indústria de fertilizantes minerais é dividida em quatro etapas. A primeira etapa corresponde à indústria mineral extractiva, de onde são obtidas as seguintes matérias-primas: o enxofre, as rochas fosfática e potássica e o gás natural. A segunda compreende a indústria química, que tem como produtos matérias-primas inorgânicas intermediárias: ácido sulfúrico, ácido fosfórico e amônia. A terceira etapa é fabricação dos fertilizantes simples fosfatados MAP, DAP, TSP e SSP ou nitrogenados, ureia, ácido nítrico, sulfato de amônio, e a última e quarta etapa é a fabricação do NPK propriamente dito, os fertilizantes mistos complexos (KULAIF, 1999).

### 2.1.3 – Principais fertilizantes fosfatados simples

Os principais fertilizantes fosfatados utilizados atualmente estão abaixo listados.

- Superfosfato Simples (SSP)

O SSP foi um dos primeiros fertilizantes fosfatados a ser produzido em larga escala. Até o final da primeira metade do século XX, respondia por mais de 60% do comércio mundial de fosfato. Devido ao desenvolvimento de novas tecnologias e processos, sua participação no mercado hoje não é maior que 15%. Entretanto, este produto continua com importante papel devido a seu fácil processo de fabricação, baixo custo de implementação de capital fabril em pequena escala, alto rendimento de aplicação e pelo fato de que também fornece às plantas dois macronutrientes secundários, enxofre e cálcio. É um fertilizante com baixa concentração de fosfato, que varia entre 16% e 22%, ou seja, sua composição pode ser de 00-16-00 a 00-22-00, na nomenclatura adotada pela indústria de fertilizantes (UNIDO; IFDC,1999).

O SSP é produzido através da reação entre o ácido sulfúrico e a rocha fosfática moída, conforme a Equação 2.1.



A produção em escala industrial do SSP pó constitui-se na alimentação da rocha fosfática finamente moída a um sistema de elevador de canecas, moega, rosca dosadora e alimentador mássico. Do alimentador, a rocha segue para um misturador onde ocorrerá a mistura entre a rocha, o ácido sulfúrico e a água. O material fluido segue para o reator tipo DEN onde ocorre a solidificação e a cristalização do fosfato monocálcico. O reator DEN nada mais é do que uma correia transportadora fechada onde ocorre a reação. O superfosfato é então enviado através de uma esteira transportadora para estocagem e cura, extremamente importante ao processo, pois é onde a reação de acidulação será completada. Em processos convencionais, a cura leva de três a quatro semanas. Os gases oriundos da reação passam por uma lavadora de gases antes de serem liberados para o meio ambiente. Um fluxograma simplificado do processo de produção contínua do SSP pó é apresentado na Figura 2.2. Se a comercialização é desejada na forma granulada, realiza-se um processo de granulação a vapor.

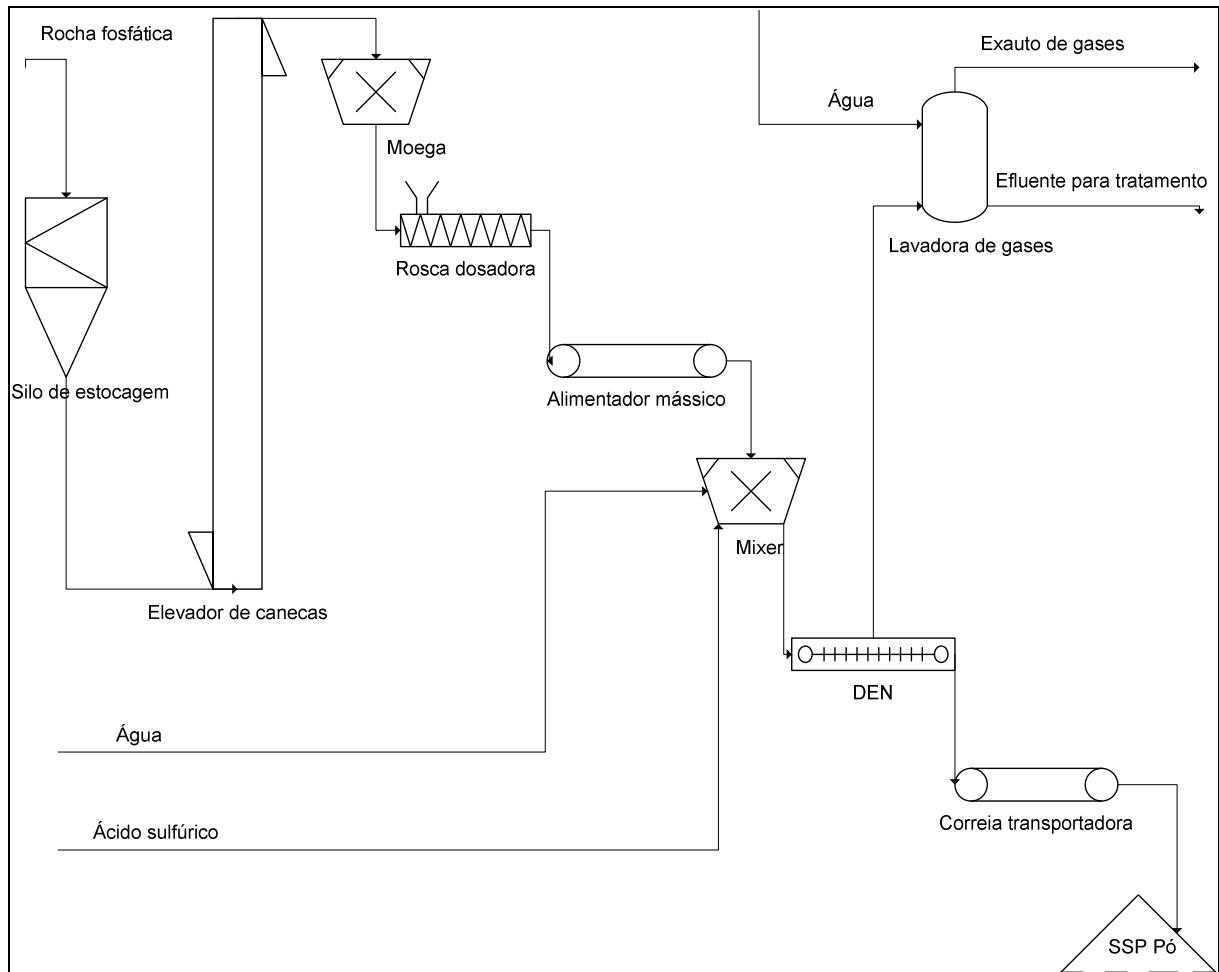
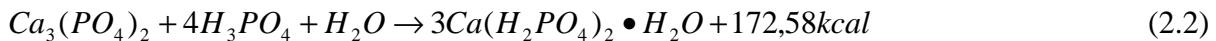


Figura 2.2 – Fluxograma de produção de SSP pó.

- Superfosfato triplo (TSP)

O superfosfato triplo, ou simplesmente TSP, representou um passo adiante na indústria de fertilizantes fosfatados após o superfosfato simples. O superfosfato triplo é o fertilizante fosfatado com a maior concentração de fosfato disponível no mercado.

O TSP possui formulações de 00-44-00 a 00-48-00, ou seja, entre 44% e 48% de fosfato. Este produto é obtido através da reação entre o ácido fosfórico e a rocha fosfática, conforme a Equação 2.2.



Na produção do TSP, um dos parâmetros essenciais ao bom andamento da reação é a reatividade da rocha fosfática utilizada. Rochas com baixa reatividade podem requerer elevados tempos de residência reacionais ou moagem fina, e mesmo assim não atingir os teores comerciais exigidos para este fertilizante.

Existem vários processos de produção do superfosfato triplo em escala industrial, todos similares entre si e com o processo de produção do superfosfato simples. A alimentação de rocha fosfática é dada por um sistema de rosca dosadoras e alimentador mássico. Do alimentador, a rocha segue para um misturador.

Há processos que utilizam um misturador cônico, outros, utilizam o misturador Kuhlmann, que consiste em um agitador cilíndrico pequeno com um agitador em alta rotação. É no misturador onde ocorrerá a mistura entre a rocha e o ácido fosfórico. O material fluido segue para o reator tipo DEN onde ocorre a solidificação e a cristalização do produto, do mesmo modo que o SSP.

A diferença é que este processo é mais rápido para o superfosfato triplo do que para o simples, durando entre 10 e 30 minutos ao invés de 30 minutos a duas horas (UNIDO; IFDC,1999).

O superfosfato é então enviado através de uma esteira transportadora para estocagem e cura. Para o superfosfato triplo, a cura é mais longa que para o simples, e leva de três a seis semanas. Os gases oriundos da reação passam por uma lavadora de gases antes de serem liberados para o meio ambiente.

Um fluxograma simplificado do processo de produção contínua do TSP pó é apresentado na Figura 2.3. Se a comercialização é desejada na forma granulada, realiza-se um processo de granulação a vapor, uma granulação física, do mesmo modo que para o superfosfato simples.

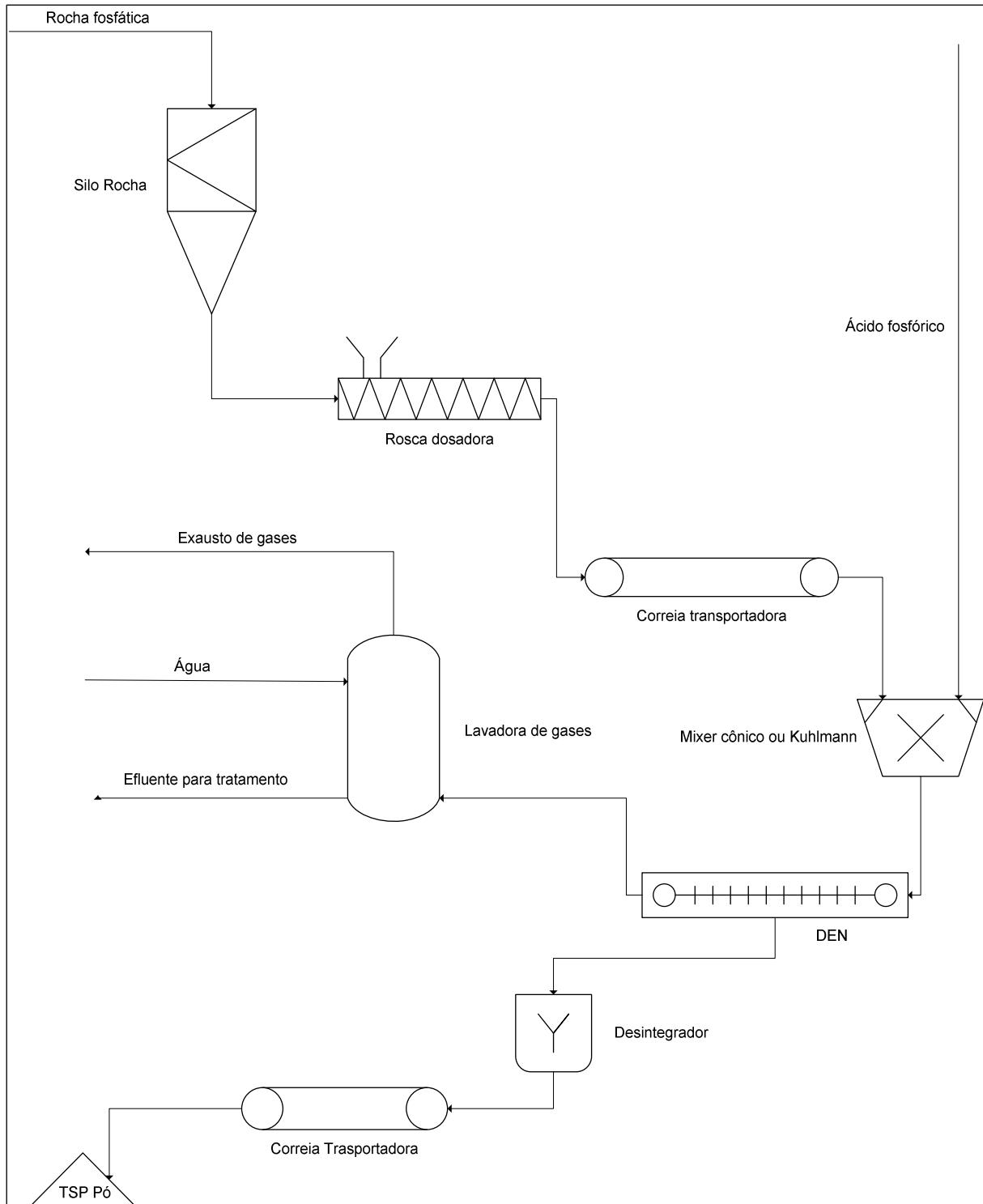


Figura 2.3 – Fluxograma de produção do TSP pó.

Apesar do seu alto teor de fosfato, a participação do TSP no mercado mundial decaiu de 20% na década de 70 do século XX para aproximadamente 10% atualmente, devido ao crescente aumento do consumo de fosfatos de amônio. O conteúdo de nutrientes totais do TSP

é inferior ao dos fosfatos amoniados, que vêm ganhando importância com o passar dos tempos (UNIDO; IFDC, 1999).

- Fosfato de amônia (MAP e DAP)

Os fertilizantes chamados fosfatos de amônia vêm se tornando mais populares conforme as tendências do mercado caminham para fertilizantes de alta concentração e para fertilizantes complexos com elevados nutrientes, para suprir deficiências dos solos, cada vez mais pobres (YOUNG; HICKS; DAVIS, 1962). Atualmente ultrapassam a marca de 50% dos fertilizantes fosfatados consumidos mundialmente.

Fosfatos amoniados são fertilizantes com alto teor nutricional, alta solubilidade em água e boas propriedades físicas. Os principais fertilizantes nesta categoria são o fosfato de monoamônio, ou MAP, o fosfato de diamônio, ou DAP, ou mistura de ambos. Eles podem ser produzidos em fornalhas elétricas ou através de processo reacional úmido com ácido fosfórico (SIEGEL; MELINE; KELSO, 1962).

A especificação regulamentada para o fosfato de diamônio é 18-46-00, ou seja, um fertilizante, para ser comercializado legalmente como DAP, deve conter no mínimo 18% de nitrogênio e 46% de fosfato. Para o fosfato de monoamônio não existe uma regulamentação específica, a composição geralmente varia de 11-50-00 a 11-55-00.

O MAP também é utilizado diretamente como fertilizante no solo, além de ser componente para misturas mais complexas. Outra vantagem dos fosfatos de amônia é que eles são compatíveis com todos outros componentes empregados na fabricação de fertilizantes sintéticos mistos complexos (KULAIF, 1999).

O MAP é produzido através da reação química entre o ácido fosfórico e a amônia, na razão molar 1:1, conforme a Equação 2.3.



O DAP é produzido através da reação química entre o ácido fosfórico e a amônia, na razão molar 1:2, conforme a Equação 2.4.



Os processos de produção industrial destes fertilizantes são muito similares entre si. A mesma unidade industrial pode ser utilizada para ambos, com algumas pequenas alterações. Em contrapartida, o processo possui diferenças consideráveis quando comparado ao processo de produção de TSP e SSP.

Para os superfosfatos, produz-se o fertilizante em pó. Se um produto granulado é desejado, granula-se o pó já produzido por um processo físico, com a utilização de vapor. Para os fosfatos amoniados, o processo de produção de um produto pulverizado é independente do processo produtivo de um produto granulado. A granulação, neste caso, acontece com a reação química.

Há diversas variações de equipamentos para produção de fosfatos de amônio. Na Figura 2.4 será apresentado o processo Swift, onde:

- 1) A amônia é alimentada em um reator tubular.
- 2) Neste mesmo reator é alimentado o ácido fosfórico. Entretanto, antes de ser inserido no reator, o ácido fosfórico passa por um processo de mistura com uma corrente de lama proveniente da lavadora de gases.
- 3) O produto da reação, juntamente com o vapor nela formado, é então alimentado a uma torre de resfriamento de contato direto com ar frio em contra corrente.
- 4) O ar leva consigo o vapor e resfria o produto, que deixa o equipamento pela parte inferior e segue para estocagem.
- 5) A corrente gasosa é então alimentada à lavadora de gases.
- 6) O exausto de gás segue para a chaminé e o efluente é misturado com água e retorna ao processo para ser misturado com o ácido fosfórico.

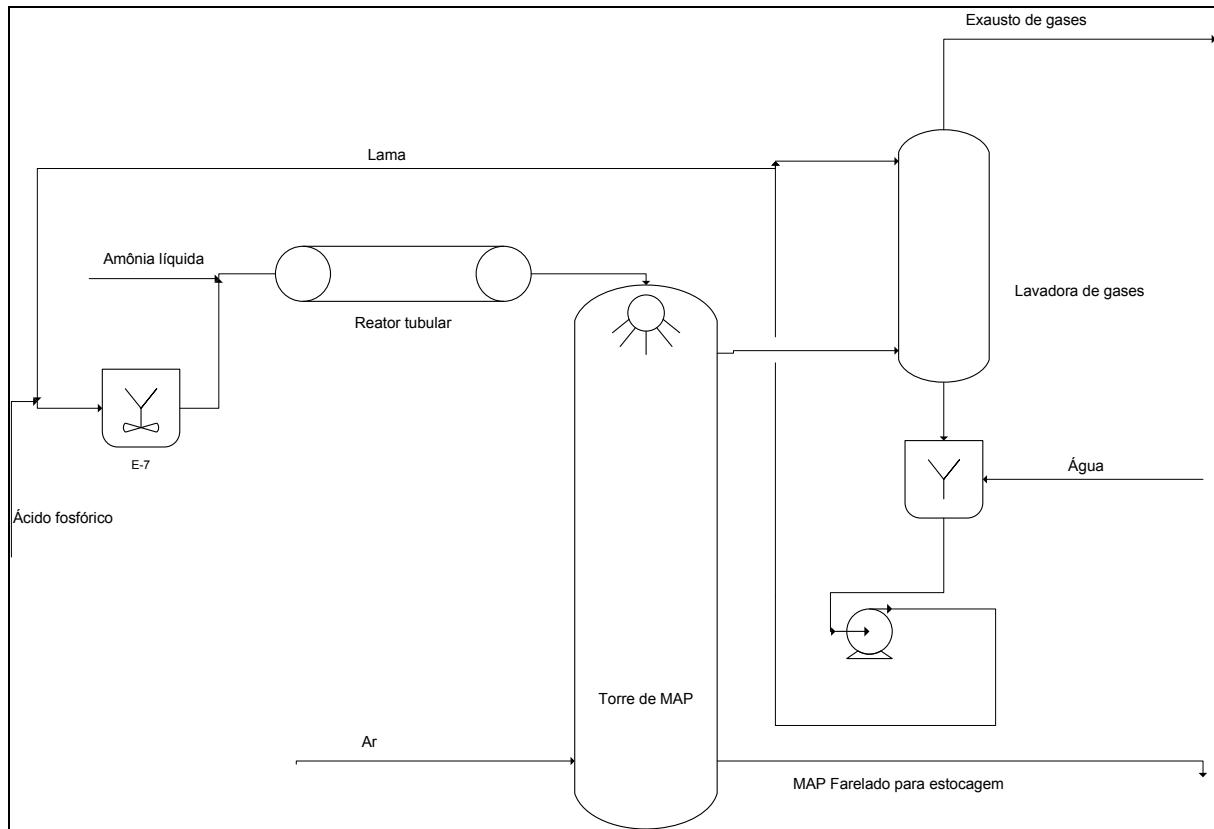


Figura 2.4 – Processo Swift para produção de MAP farelado.

## 2.2 – Modelagem e simulação computacional de processos químicos

### 2.2.1 – Modelo matemático

Um modelo é a representação da realidade, é a tentativa de imitá-la. É uma maneira de entender o comportamento dos sistemas, e a partir daí, controlá-los e otimizá-los. A principal função da modelagem é a determinação de equações matemáticas que descrevam o comportamento de um processo ou sistema. Ao realizar uma modelagem, é possível transportar um problema real para um problema matemático, resolvê-lo e interpretá-lo. Um modelo nunca será capaz de ser uma cópia perfeita da realidade, porém, um modelo com boa representação do processo deve ser capaz de incorporar todos os efeitos dinâmicos. Para que um modelo seja bem construído, ele deve, no mínimo, representar as seguintes características do sistema: a resposta correta do sistema a perturbações, uma estrutura válida que correlacione as

variáveis de entrada e as respostas do processo, e o comportamento a curto e longo prazo do sistema (ARAÚJO, 2003).

Os modelos são aplicados nas mais diversas áreas da ciência. Na engenharia de processos químicos, não poderia ser diferente. As principais aplicações nesta área são (HANGOS, CAMERON, 2001):

- Projetos de unidades industriais:

Nesta área, os modelos são utilizados para análise de viabilidade econômica, técnica e ambiental de novos projetos. Também podem prever os efeitos de variações em parâmetros de processo na performance da unidade. Ainda no papel, através da modelagem é possível realizar otimização através de análises paramétricas e estruturais. Por fim, os modelos são utilizados para analisar as interações do processo e a minimização de emissão de efluentes e resíduos industriais.

- Controle de processos:

A modelagem é largamente aplicada em controle de processos. Com ela, é possível melhorar o entendimento do processo, examinar estratégias de controle regulatório, analisar mudanças ou distúrbios em setpoints dinâmicos sem ter que imprimir um distúrbio real na planta industrial, realizar controle otimizado para bateladas e para operações com mais de um produto na mesma linha industrial. Por fim, é possível otimizar procedimentos de partida e paradas das unidades.

- Resolução de problemas:

Com modelos matemáticos, é possível a identificação de causas para problemas de qualidade e desvios de processos.

- Segurança de processo:

A determinação de regimes operacionais perigosos bem como a estimativa de emissões ambientais e seus efeitos também podem ser desenvolvidos a partir da modelagem.

- Treinamento operacional:

Os operadores podem ser treinados em várias regiões de operação do processo, na rotina, em partidas e paradas de unidade, e inclusive em situações de emergência, através da simulação onde a interface é a própria plataforma de simulação.

- Impacto ambiental:

Uma das aplicações mais importantes da modelagem é a ambiental. Com modelos, pode se quantificar taxas de emissão para um projeto, predizer dispersão para emissões atmosféricas e hídricas, caracterizar impactos econômicos e sociais e estimar efeitos de acidentes.

### **2.2.2 – Histórico da modelagem na indústria de processos químicos**

- Séculos XVIII e XIX:

O início do desenvolvimento da modelagem na indústria de processos químicos se deu com a revolução industrial, ocorrida nos séculos XVIII e XIX. Nesta época, foi possível realizar uma análise e sistematização das operações de processo e manufatura. Com a introdução dos motores a vapor, este processo se consolidou ainda mais. A análise e otimização de processos se tornava cada vez mais necessária, dado o crescente aumento na demanda de commodities. Produtos com ácido sulfúrico, álcalis e alimentos como açúcar

passaram a ser produzidos em grande escala. Ocorreu o surgimento da Engenharia Química propriamente dita e juntamente com ela, das equações de estado.

- *Século XX- Década de 50:*

Nos anos 50, deu-se o desenvolvimento da aplicação de modelos nas operações unitárias e de previsões nas áreas de reatores. Nesta época, fazia-se uma rigorosa aplicação de análises matemáticas nos sistemas, porém a análise ficava restrita às operações unitárias, e não ao processo com um todo. Nesta época, ocorreu o início do desenvolvimento da computação, ferramenta que se tornaria indispensável à modelagem de processos químicos.

- *Século XX- Década de 60:*

Nos anos 60, a publicação do Bird et al. na área de fenômeno de transportes permitiu grande avanço na modelagem matemática de processos. Iniciou-se a criação de diversos simuladores de processos, porém, estes simuladores não possuíam flexibilidade de imputar operações diferentes das que estavam no pacote do programa.

- *Século XX- Décadas de 70 e 80:*

Estas décadas testemunharam a consolidação da modelagem como é conhecida atualmente. Com a criação dos computadores pessoais e de softwares baseados nas linguagens FORTRAN, C, BASIC, foi possível a simulação em larga escala de processos químicos, que cada dia se desenvolve mais (HANGOS; CAMERON, 2001).

### 2.2.3 – Classificação dos modelos matemáticos

Existem diversas maneiras de se classificar um modelo. Cada maneira leva a diferentes características e é extremamente importante a escolha do tipo de modelo adequado para cada tipo de sistema. Do contrário, ele não terá boa representatividade da realidade e retornará variáveis respostas equivocadas, ou somente conseguirá predizer o sistema para uma determinada faixa de dados, ou seja, não conseguira extrapolar os. Os modelos podem ser classificados (ARAUJO, 2003):

- Quanto à origem:

Os modelos podem ser teóricos, se forem desenvolvidos usando princípios da física, química e biologia, empíricos, se forem obtidos a partir de dados experimentais, ou semi-empíricos, se forem uma combinação dos dois. Modelos empíricos normalmente não fornecem boas extrações de dados. Já os modelos semi-empíricos, por sua vez, possuem muitas vantagens. Eles incorporam os fundamentos teóricos, podem ser extrapolados para várias condições operacionais e necessitam de menos esforço de desenvolvimento do que quando comparados com modelos puramente teóricos.

- Quanto à temporalidade:

Um modelo pode ser estacionário, se todas as variáveis forem independentes do tempo, ou dinâmico, se uma das variáveis se alterar com o tempo.

- Quanto à linearidade

Um modelo será linear se o princípio da superposição de variáveis for aplicado, do contrário, será não linear. Os sistemas reais são, geralmente, não lineares. Entretanto, é comum a utilização de modelos lineares, pois tem tratamento matemático de mais fácil

resolução. Um modelo linear será uma aproximação da realidade , e seus resultados devem ser analisados com cuidado.

- Quanto à variação espacial:

Quando a variação espacial de um modelo é levada em conta, ele pode ter duas classificações. Pode ter parâmetros concentrados, ou LUMPED, quando as variáveis dependentes não são uma função da posição espacial, ou seja, são homogêneas em todo o sistema, como em um reator tanque agitado contínuo (CSTR). As equações para solucioná-lo são Equações Diferenciais Ordinárias. Um modelo será de parâmetros distribuídos quando as variáveis dependentes sofrerem variações no espaço, como em um reator tubular de fluxo pistonado (PFR), e este modelo será resolvido por Equações Diferenciais Parciais.

- Quanto à natureza das variáveis:

Um modelo pode ser contínuo, discreto ou híbrido. Para ser contínuo, é necessário que as variáveis sejam definidas continuamente no conjunto espaço-tempo. Do contrário, será discreto. Se possuir variáveis em cada uma das situações, será um modelo híbrido.

- Quanto à aleatoriedade:

Um modelo pode ser estocástico quando contiver elementos aleatórios, que dependerem do acaso. Se possuir relações causa-efeitos claras, será determinístico.

#### **2.2.4 – Graus de liberdade de um modelo matemático**

Na resolução de modelos matemáticos para um determinado processo, é necessário que haja uma única solução de todas as saídas em função das entradas. Para que isso ocorra, o

número de variáveis desconhecidas deve ser obrigatoriamente igual ao número de equações independentes envolvidas no modelo em questão. Neste caso, diz-se que o sistema graus de liberdade igual à zero (SEBORG; EDGAR; MELLICHAMP, 2004). A Equação 2.5 representa esta condição.

$$N_f = N_v - N_e = 0 \quad (2.5)$$

Onde:

$N_f$  - grau de liberdade.

$N_v$  - número total de variáveis desconhecidas (entradas não especificadas).

$N_e$  - número de equações independentes (diferenciais e algébricas).

Levando em consideração os graus de liberdade de um sistema, ele pode ser:

- Exatamente determinado ou especificado ( $N_f = 0$ ):

O número de variáveis dependentes nas equações é igual ao número de equações, ou seja, o conjunto de equações fornece uma solução única .

- Subdeterminado ou subespecificado ( $N_f > 0$ ):

O sistema tem mais variáveis dependentes do que equações, portanto, infinitas soluções .

- Sobredeterminado ou sobrespecificado ( $N_f < 0$ ):

Tem menos variáveis dependentes do que equações. Consequentemente, o conjunto de equações não tem solução.

O único caso satisfatório é o sistema especificado. Se o modelo desenvolvido é sobredeterminado, certo número de variáveis deve ser especificado. Se o modelo é subdeterminado, um conjunto de equações independentes adicionais deve ser desenvolvido.

### **2.2.5 – Construção de um modelo de processos químicos**

Um sistema é uma parcela do mundo real com limites físicos bem estabelecidos. Um sistema é influenciado pela sua vizinhança e também tem influência sobre ela. Ao desenvolver um modelo para representar um processo químico, objetiva-se representar, através do modelo, o comportamento real do determinado processo, para que possa ser possível efetuar inferências em tal processo. Nesta metodologia, é importante ter noção de que o processo é iterativo. É necessário retornar a etapas anteriores até a validação completa do modelo.

As principais etapas na construção de um modelo são (HANGOS; CAMERON, 2001 e SEBORG; EDGAR; MELLICHAMP, 2004):

- *Definição do problema:*

Nesta etapa é necessário desenhar o diagrama do processo, levantar quais são as variáveis envolvidas, quais são as hipóteses utilizadas, quais as classificações envolvidas, o tipo de distribuição espacial, a temporalidade, qual a faixa de trabalho necessária, qual a exatidão necessária.

- *Identificação dos mecanismos de controle:*

Nesta etapa, é importante a identificação de que tipo de fenômenos físico-químicos ocorre no processo: reações químicas, transferência de massa, condução de calor, convecção de calor natural ou forçada, radiação, evaporação, escoamento de fluidos, etc.

- Avaliação dos dados:

Nesta etapa, devem ser definidas quais constantes e parâmetros serão utilizados no modelo, como constante de reações, parâmetros obtidos em planta piloto ou laboratório, dados industriais.

- Desenvolvimento das equações:

Nesta etapa, escrevem-se os balanços globais de massa, por componente, balanço de energia, introduz-se as equações de equilíbrio, relações termodinâmicas, estequiometria de reação, geometria de equipamentos. Devem-se calcular os graus de liberdade para verificação da resolução do modelo. Se não houver um sistema especificado, é necessário rever as variáveis e equações.

- Implementação de um algoritmo para solução:

Nesta etapa, deve-se fazer uso de Equações Diferenciais e outros métodos matemáticos para resolução do modelo.

- Verificação e validação do modelo:

Por fim, ao obter um resultado com o modelo construído, verifica-se se o comportamento está condizente com a realidade, com dados experimentais, industriais, ou com observações do sistema real.

## 2.2.6- Simuladores de processos químicos

Um processo é um grupo de operações que transformam correntes de um produto em correntes de um novo produto, através de transformações físicas, químicas, ou bioquímicas. Simular é representar aspectos do mundo real através de números e símbolos que podem ser facilmente manipulados através de um programa computacional. A simulação de processos é largamente utilizada para o desenvolvimento, análise e otimização de processos químicos, sem impactar na segurança operacional da planta, para solucionar problemas existentes em plantas em operação, para simular revamping de plantas, ou projetos brownfield, e para projetar plantas químicas novas, ou projetos greenfield (BERTUCCO, 2004).

O simulador de processos é um código computacional robusto que realiza:

- cálculos automatizados das operações unitárias envolvidas no processo, no domínio do tempo e do espaço;
  - balanços de massa e energia;
  - estimativas de propriedades físicas;
  - cálculo de vazões das correntes envolvidas no processo;
  - otimização de processos.
- 
- *Simuladores estacionários:*

Inicialmente os simuladores de processos trabalhavam apenas com simulação em estado estacionário, ou seja, utilizando modelos em que todas as variáveis são independentes do tempo. Estes simuladores têm como característica:

- a aplicação para processos em equilíbrio;
- a realização de balanços de massa e energia total e por componente.

- Simuladores dinâmicos:

Os simuladores dinâmicos são uma extensão da simulação em estado estacionário. A variável tempo é introduzida nos modelos através de termos derivativos e do acúmulo de massa e energia. Com o advento da simulação dinâmica, foi possível o controle e predição de processos reais, como partidas e paradas de plantas, tanto online quanto offline. Nestes simuladores, os modelos matemáticos são mais complexos e são resolvidos através de Equações Diferenciais ordinárias, transformadas de Laplace, dentre outras ferramentas. O controle dinâmico do sistema é representado através das variáveis de estado.

Atualmente, o fácil acesso aos computadores permite que engenheiros consigam simular fluxogramas de processos complexos no seu computador pessoal. Simuladores de processo contendo sofisticadas interfaces de fluxogramas, grandes bancos de dados e modelos termodinâmicos são atualmente usuais. Vários simuladores ainda permitem a utilização de linguagem e programas externos, o que permite grande flexibilidade na manipulação das variáveis físicas e na definição das operações unitárias. Os simuladores fornecem uma plataforma confiável para a resolução de balanços de massa e energia. Deste modo, a maioria dos processos químicos podem ser resolvidos e otimizados com a utilização dos simuladores de processos (AGARWAL et al., 2001).

Alguns dos simuladores disponíveis no mercado são: ASCEND, Aspen Plus, Aspen HYSYS, COCO, DWSIM, EcosimPro, EMSO, Dymola, dentre outros.

Um simulador, para ser de fácil utilização para o público geral, deve ter um bom banco de dados termodinâmicos e de operações unitárias, rapidez no processamento e na saída do resultado, modelagem de plantas inteiras, manuais de fácil utilização, facilidade na gravação de dados, métodos numéricos robustos e boas interfaces visuais (COX; SMITH; DIMITRATOS, 2006).

Para utilizar um simulador de processos, devem-se seguir os seguintes passos (BERTUCCO, 2004):

- definir o fluxograma de processos com suas operações unitárias;

- definir os componentes químicos das correntes para cálculos das propriedades;
- entrar com as propriedades (banco de dados) dos componentes químicos e características dos equipamentos (reatores, torres, etc);
- entrar com os dados das correntes, como vazão, pressão, temperatura;
- entrar com o modelo matemático adequado para cada etapa do processo;
- rodar a simulação e calibrar com dados reais ou experimentais.

### 2.2.7 – Simulador COCO

CAPE é uma abreviação para *Computer Aided Process Engineering*, ou seja, engenharia de processos auxiliada por computador. Representa uma resolução para a elaboração de interfaces de softwares que permite a comunicação padronizada entre os simuladores de processo e produtos desenvolvidos por terceiros.

Elá especifica como dois softwares devem se comunicar entre si. Esta comunicação é disponível gratuitamente e aberta a contribuições. É a documentação formal que abrange áreas como operações unitárias, propriedades físicas e solucionadores numéricos. Na prática, permite que os componentes fornecidos por terceiros, tais como pacotes de propriedades físicas ou modelos de operações unitárias, possam ser utilizados pelas ferramentas computacionais de outros simuladores de processos (SZCZEPANSKI; VAN BATEN, 2011).

O software COCO é um simulador de processo livre, gratuito, baseado no protocolo CAPE-OPEN. COCO significa CAPE-OPEN to CAPE-OPEN. Tem capacidade de simular operações unitárias, processos e plantas industriais no estado estacionário. O COCO é formado pelos seguintes componentes:

- COFE – “The CAPE-OPEN Flowsheet Environment”

O COFE é a interface gráfica do COCO, onde se constrói o fluxograma de processo das plantas químicas a serem estudadas. Mostra as propriedades de cada corrente e cada operação unitária inserida, realiza conversão para as unidades desejadas e plota gráficos.

- TEA – “COCO’s Thermodynamics for Engineering Applications”

O TEA é o banco de dados termodinâmicos do COCO, baseado no código da biblioteca termodinâmica do ChemSep e inclui um banco de dados de mais de 190 compostos químicos comumente usados.

- COUSCOUS – “The CAPE-OPEN Unit Operations Simple Package”

O COUSCOUS é o pacote de Operações Unitárias que acompanha o COCO. Contém um divisor de correntes (*splitter*), um misturador de correntes, (*mixer*), trocadores de calor (*heat-exchangers*), bombas (*pumps*) e reatores (*reactors*), dentre outras operações unitárias.

- CORN – “The CAPE-OPEN Reaction Numerics”

O CORN é o pacote de reações químicas que facilita a especificação de qualquer tipo de cinética ou de reação no equilíbrio. Unidades simples de reação, como reatores de equilíbrio, CSTR e reatores de escoamento empistonado (PFR) que podem usar o pacote CORN acompanham o pacote COUSCOUS.

## 2.3 – Seleção de modelo termodinâmico para simulação

A escolha do modelo termodinâmico a ser utilizado na simulação de processos químicos é um ponto de extrema importância. Mesmo que a simulação esteja perfeitamente configurada no que diz respeito às operações unitárias e equipamentos envolvidos, se o modelo termodinâmico aplicado não representar corretamente as propriedades físico-químicas dos produtos envolvidos, os resultados obtidos não vão ser condizentes com o sistema real. Logo, é necessário realizar uma profunda pesquisa na literatura, nos dados experimentais ou industriais disponíveis, para se obter um histórico concreto de qual modelo é mais aplicável.

Na simulação computacional, é possível utilizar equações de estado e modelos mais sofisticados do que no cálculo manual sem dispêndio de muito tempo e esforço. Isto é de extrema valia para modelagem, uma vez que as simulações da engenharia química geralmente envolvem equilíbrio líquido-vapor, e neste caso a equação de estado do gás ideal não é precisa. A seleção do modelo termodinâmico deve ser feita em etapas. Primeiro deve-se escolher um modelo baseado em histórico, banco de dados, dados experimentais anteriores. Depois rodar a simulação e analisar se o modelo foi representativo da realidade. Por fim, otimizar os parâmetros com base na simulação obtida. Vale ressaltar que o modelo termodinâmico utilizado deve ser revisto sempre que necessário (SUPPES, 2006).

Os simuladores de processo disponíveis possuem pacotes termodinâmicos que incluem equações de estado, modelos de atividade para soluções e outros modelos mais complexos de modo a obter precisão em misturas vapor-líquido, com alto grau de não idealidade.

As equações de estado são equações que correlacionam pressão, temperatura e o volume de um determinado sistema. São largamente aplicadas para se calcular propriedades volumétricas e termodinâmicas na análise e simulação de processos químicos. Devem ser capazes de determinar com exatidão propriedades como calor específico, fugacidade, pressão de vapor, entalpia, entropia, volume. Devem ainda ser abrangentes a todas as condições operacionais de pressão, temperatura e volume para todos os tipos de substâncias na indústria de processos (NAPOLEÃO, 2003).

A equação dos gases ideais é a relação mais simples conhecida entre as variáveis de estado pressão, volume e temperatura. Resulta na aplicação da lei de Boyle e Charles, e é dada pela Equação 2.6.

$$PV = nRT \quad (2.6)$$

Em que:

P - pressão do sistema.

V -volume.

T - temperatura absoluta.

R – constante universal de gás ideal.

Com o passar do tempo, novas equações foram desenvolvidas para representar o comportamento de líquidos e gases abrangendo uma ampla faixa de temperatura e pressão, aperfeiçoando a predição de propriedades volumétricas, termodinâmicas e de equilíbrio de fases. A maior contribuição para o estudo do equilíbrio de fases foi a equação de van der Waals, proposta em 1873. Ela foi a primeira tentativa de explicar o comportamento PVT de fluidos. Desde então, muitas modificações foram propostas e novos modelos estudados.

Atualmente, modelos mais complexos passaram a receber atenção. Eles são baseados em equações moleculares extremamente exatas, mas conclusões sobre estas equações ainda não foram publicadas de maneira satisfatória. Equações de estados não cúbicas empíricas com multiparâmetros também foram desenvolvidas nos últimos 40 anos. Para misturas elas utilizam a energia livre de Helmholtz, o que origina boas descrições de propriedades termodinâmicas.

Apesar de todos estes avanços no ramo das equações de estado, as equações cúbicas continuam sendo empregadas em previsões semi-quantitativas de problemas de equilíbrio e simulações. Estas equações têm vantagens, como o fato de serem de terceiro grau em volume, o que simplifica o cálculo e também de proverem valores exatos para as propriedades termodinâmicas. Por outro lado, elas têm suas desvantagens, uma vez que o comportamento PVT tende a seguir uma tendência de quarto grau e também por não poderem representar todas as propriedades de um fluido em todas as faixas de pressão e temperatura.

A primeira destas equações é a de van der Waals. A grande ideia deste pesquisador foi a de incluir em seu modelo o volume ocupado pelas moléculas. Esta sugestão já havia sido feita por Bernoulli no século XVIII, mas havia caído no esquecimento. O volume V foi substituído por  $V-b$ , onde b é o volume ocupado pelas moléculas. Algumas décadas depois, Redlich e Kwong (RK) reviveram esta equação. Eles estudaram o comportamento limitante das equações de estado. Estavam preocupados com representações para altas e baixas densidades. Propuseram uma equação que não possuía um respaldo teórico significativo, mas que apresenta bons resultados para gases, seu principal foco. Incluíram a influência da temperatura.

Uma melhoria na equação de RK foi proposta por Wilson, ao considerar as variações de comportamento de diferentes fluidos nas mesmas pressão e temperatura reduzidas, através da introdução do fator acêntrico de Pitzer na equação. Outro cientista, Soave, complementou a ideia criando a equação Soave-Redlich-Kwong, SRK, que foi popularizada com o advento de

pacotes computacionais de simulação. A equação SRK era simples e se adequava aos repetidos cálculos destes pacotes.

Peng e Robinson (PR), por sua vez, consideraram modificações na dependência do volume com a pressão, o que possibilitou melhores resultados para volumes de líquidos e para o equilíbrio líquido-vapor de muitas misturas. Atualmente, pacotes computacionais incluem tanto SRK quanto PR.

Recentemente, modificações às equações cúbicas continuam a ser estudadas, de modo a aprimorar os resultados. Há três linhas de pesquisas: aquelas que investem em modificações na influência da temperatura, aquelas que estudam a translação do volume e aquelas que trabalham na introdução de um parâmetro dependente da substância em questão.

As modificações na temperatura vêm sendo estudadas para otimizar correlações de pressão de vapor para fluidos polares. Essa otimização pode ser obtida através da modificação da funcionalidade de T no termo em questão. As translações no volume vêm sendo estudadas sem acarretar mudanças nas condições do equilíbrio líquido-vapor. O método consiste em introduzir um fator de correção dependente do volume molar. Bons resultados foram obtidos para misturas, mas apesar do progresso estas equações ainda não são populares. Por fim, a introdução de um novo fator vem despertando atenção uma vez que um dos maiores contras das equações cúbicas é o fato de que o fator de compressibilidade crítica é fixo, independente da substância. Para contornar este fato foi sugerida a inserção de um termo dependente do material.

Quando aplicadas a misturas, um tratamento especial das equações de estado precisa ser elaborado. Até recentemente, a maioria das aplicações em mistura utilizavam o conceito clássico de misturas, mas um parâmetro de interação foi introduzido para melhorar os resultados. Com isso, ficou comprovado que a equação original de van de Waals não fornece resultados satisfatórios para sistemas mais complexos. Alguns autores tentaram ainda obter parâmetros de interação binária para dados de componentes, mas estas propostas não mostraram aplicabilidade estendida e até hoje não existe um método exato para avaliação destas interações. Parâmetros também foram propostos com dependência no volume e foram obtidos sucessos para soluções altamente não ideais, tanto quadráticas quanto não quadráticas. As equações não quadráticas foram obtidas quando um segundo termo de interação dependente da concentração foi introduzido.

Atualmente os modelos mais modernos descrevem o equilíbrio de fases em misturas baseados tanto em equações de estado quanto na Energia de Gibbs. Este parece ser o método mais apropriado para modelar misturas com componentes altamente assimétricos. O que pode se ter certeza é que através dos anos as equações de estado foram de extrema utilidade e aplicabilidade para os estudos realizados. Elas já foram modificadas e aplicadas a todas as situações em que foram necessárias. Para substâncias simples, o ponto chave foram as mudanças baseadas na dependência da temperatura, para misturas, na Energia de Gibbs. Sabe-se ainda que as equações não conseguem dar previsões reais para todas as situações, isso só será possível com o real entendimento do comportamento molecular da substâncias (VALDERRAMA, 2003).

As Equações 2.7 a 2.11 representam de maneira genérica estas equações de estado em função de determinadas constantes, a serem determinadas para cada equação pela Tabela 2.2 (SMITH; VAN NESS; ABBOTT, 2007).

$$V = b + (V + \epsilon b)(V + \omega b) \left[ \frac{RT + bP - VP}{a(T)} \right] \quad (2.7)$$

$$b = \frac{\beta RT}{P} \quad (2.8) \quad \beta = \Omega \frac{P_r}{T_r} \quad (2.9) \quad a(T) = qbRT \quad (2.10) \quad q = \frac{\Psi \alpha(T_r)}{\Omega T_r} \quad (2.11)$$

Em que,

Tr – temperatura reduzida da substância.

Pr – Pressão reduzida da substância.

$\omega$  – Fator acêntrico.

Tabela 2.2 – Especificação dos parâmetros para equações de estado cúbicas (SMITH; VAN NESS; ABBOTT, 2007 e COCO, 2013).

EOS	$\alpha(T_r)$	$\sigma$	$\epsilon$	$\Omega$	$\Psi$	$Z_c$
VDW	1	0	0	1/8	27/64	3/8
RK	$T_r^{-1/2}$	1	0	0,08664	0,42748	1/3
SRK	$\alpha_{SRK}(T_r; \omega)$	1	0	0,08664	0,42747	1/3
PR	$\alpha_{PR}(T_r; \omega)$	$1+2^{1/2}$	$1-2^{1/2}$	0,07780	0,45724	0,30740

$\alpha_{SRK}(T_r; \omega) = [ 1 + ( 0,480 + 1,574\omega - 0,176\omega^2 ) ( 1 - T_r^{1/2} ) ]^2$   
 $\alpha_{PR}(T_r; \omega) = [ 1 + ( 0,37464 + 1,5422\omega - 0,26992\omega^2 ) ( 1 - T_r^{1/2} ) ]^2$

## 2.4 – Amônia anidra

A amônia é um importante fluido, que se encontra entre os dez produtos químicos produzidos em maior escala no mundo. A amônia possui um elevado calor de vaporização, o que conferiu a ela, na história da indústria, um importante papel como fluido refrigerante.

Para análise das propriedades termodinâmicas da amônia anidra, é necessária a apresentação de seu Diagrama de Mollier, de onde pode ser calculada a energia liberada ou absorvida pelo fluido em mudanças de estado. Este diagrama está apresentado na Figura 2.5.

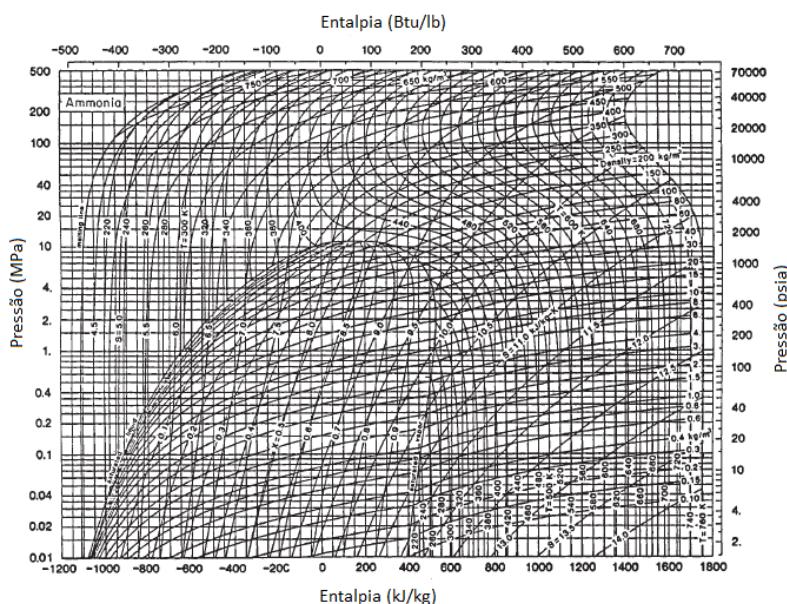


Figura 2.5 – Diagrama Mollier da Amônia Anidra (PERRY; GREEN; MALONEY, 1997).

Ao longo dos anos, entretanto, a produção e consumo de amônia como fluido refrigerante deu lugar a utilização deste insumo na produção industrial de fertilizantes agrícolas. Amônia sintética se tornou a principal fonte para todos os fertilizantes nitrogenados desde 1945 (FENGHOUR et al, 1995).

A amônia é uma substância polar com um momento dipolo significativo, o que confere a ela um comportamento que difere substancialmente das substâncias apolares. Devido a este comportamento, os modelos que melhor representam os processos envolvendo amônia na simulação de processos, são aqueles que utilizam as equações de estado de Soave Redlich-Kwong e Peng-Robinson (PETERS; TIMMERHAUS; WEST, 2003).

As principais propriedades físico-químicas da amônia são apresentadas na Tabela 2.3.

Tabela 2.3 – Propriedades físico-químicas da amônia anidra (SMITH; VAN NESS; ABBOTT, 2007)

Propriedade	Unidade	Valor
Massa molar	kg/kmol	17,031
Fator acêntrico	-	0,253
Temperatura crítica	K	405,7
Pressão crítica	Pa	1,128x10 <sup>7</sup>
Volume molar crítico	m <sup>3</sup> /kmol	7,25x10 <sup>-2</sup>
Ponto normal de ebulação	K	239,7
Entalpia padrão de formação (298,15K e 10 <sup>5</sup> Pa - gás)	J/mol	-46,110
Energia de Gibbs padrão de formação (298,15K e 10 <sup>5</sup> Pa- gás)	J/mol	-16,450

#### 2.4.1 – Segurança da amônia

Segundo a Ficha de Informação de Segurança de Produto Químico, presente no Anexo A deste trabalho, a amônia anidra, da forma como é comercializada:

É um gás liquefeito sob pressão, tóxico e agressivo ao meio ambiente, de odor extremamente pungente, o que torna fácil a sua detecção pelo olfato mesmo a baixas concentrações. Devido à grande solubilidade em água, a amônia, na forma gasosa, se dissolve nas mucosas dos olhos e trato respiratório, exercendo efeito irritante intenso e dano celular pela sua ação cáustica alcalina.

O contato com a amônia líquida pode causar severas queimaduras nos olhos e na pele. Sua ação tóxica sobre as mucosas interrompe a respiração e impede a visão, mesmo a baixas concentrações. Pode causar queimadura e asfixia. A concentração de 500 ppm causa irritação na garganta. 2000 ppm é perigoso para pequena exposição e 5000 ppm pode ser fatal até mesmo no caso de breve exposição.

Por ser muito solúvel em água e, mesmo em concentrações baixas, torna-se prejudicial à vida aquática. Animais expostos poderão sofrer danos teciduais e serem levados à morte. Queima as plantas por desidratação.

A amônia é um produto alcalino que libera calor quando reage com ácido. Em contato com Halogênios, Boro, Alquil Sulfatos 1.2 Dicloroetano, Óxidos de Etileno, Platina, Triclorato de Nitrogênio e fortes oxidantes, pode causar reações extremamente exotérmicas ou explosivas. Em contato com metais pesados e seus compostos pode formar produtos explosivos. Em contato com cloro e seus compostos pode resultar a liberação de gás cloroamina. A amônia pode produzir significativa mistura explosiva quando em contato com hidrocarbonetos. O produto também é incompatível com aldeído acético, acroleína, hidrazina, ferrocianeto de potássio.

Devido a este alto grau de toxicidade e letalidade, a amônia requer cuidado elevado na sua produção, transporte e estocagem, bem como na manutenção de todos os equipamentos relacionados. A simulação de processos passa a ser uma ferramenta importante, pois permite a estimativa prévia do comportamento das unidades industriais, antes que qualquer alteração real seja feita na planta, o que aumenta os critérios de segurança do produto.

#### **2.4.2 – Estocagem de amônia**

Uma grande parte da amônia produzida mundialmente é transportada de seus locais de produção para outros consumidores, onde será utilizada como insumo para as demais etapas

da cadeia de produção de fertilizantes. Isso ocorre, pois geralmente onde há gás natural disponível, matéria prima para a produção da amônia, não há rocha fosfática. A amônia é transportada no seu estado líquido, logo, necessita ser refrigerada ou comprimida, pois à temperatura ambiente, ela se apresenta na forma de gás. A temperatura de ebulição da amônia varia de 240,15K ao nível do mar até 235,15K a uma altitude de 1.100 m.

A estocagem de amônia anidra é realizada desde que este produto começou a ser produzido em escala comercial. Um ponto importante a ser observado na estocagem de amônia é a metalurgia do aço utilizado. Como a temperatura de estocagem da amônia é usualmente baixa, deve se atentar para o fato de que os metais possuem uma temperatura de transição na qual mudam seu comportamento de frágil para dúctil.

Uma fatura dúctil normalmente se inicia em um ponto de estresse ou tensão, e se propaga rapidamente, aumentando a fratura. Isso deve ser evitado na estocagem de amônia, por segurança de processo, dada a sua toxicidade exposta na seção anterior deste trabalho (UNIDO; IFDC, 1998).

Os primeiros tanques desenvolvidos para estocagem de amônia utilizavam o conceito de pressurização da amônia, para possibilitar sua estocagem à temperatura ambiente. Entretanto, com o passar do tempo, estes tanques foram dando espaço a tanques refrigerados, porém que trabalham à pressão ambiente. Isto possibilitou a estocagem de maiores quantidades de amônia anidra, necessária ao desenvolvimento da indústria (LELE, 2008).

Os três tipos principais de tanques de estocagem de amônia são aprestados na Tabela 2.4. Em todos os casos, a amônia é mantida em seu estado líquido, porém cada um utiliza um meio diferente. Para grandes estocagens, acima de 4.000 toneladas, estoca-se amônia a temperatura ambiente, porém estes tanques necessitam ser refrigerados a uma temperatura inferior a de ebulição da amônia nesta pressão. Para estocagens intermediárias, não é necessário um resfriamento tão brusco da amônia, porém é necessária uma leve compressão do fluido, geralmente armazenado em esferas. Para pequenas estocagens, usualmente opta-se por comprimir amônia na temperatura ambiente, e armazená-la em vasos denominados de charutos. Quando a estocagem envolve refrigeração, é necessária a instalação de um sistema de resfriamento e compressores que garanta a temperatura do fluido.

Tabela 2.4 – Tipos de tanques para estocagem de amônia (UNIDO; IFDC, 1998)

Tipo de estocagem	Tanques	Esferas	Charutos
Classe	Refrigerado	Semi-refrigerado	Não refrigerado
Temperatura (K)	235,15 a 240,15	273,15 a 278,15	298,15 a 323,15
Pressão (kPa)	103 a 115	400 a 500	1800 a 2600
Capacidade (t)	3600 a 54500	450 a 3000	45 a 270

Os tanques de estocagem para elevadas capacidades, aqueles em que a amônia anidra é estocada refrigerada à pressão ambiente, podem possuir paredes únicas, duplas ou ainda paredes duplas com contenção total. Até a década de 70 do século XX, o usual era a construção de tanques com somente uma parede. A partir de então, passou a ser usual a construção de tanques circundados por outro tanque ou parede, de modo a prevenir vazamentos de amônia caso haja algum problema no tanque interno (LELE, 2008).

A estocagem de amônia deve sempre ter altos padrões de segurança e confiabilidade, que compreendem:

- acionamento remoto das válvulas de admissão e retirada de amônia dos vasos;
- redundância nas medições de nível, pressão e temperatura dos tanques;
- inter travamento dos compressores de refrigeração com bombas e demais equipamentos;
- sistema de refrigeração confiável baseado em compressores de parafusos;
- equipamentos críticos contendo sobressalentes e reservas;
- sistema de detecção de amônia.

## CAPÍTULO 3

### MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 – Materiais utilizados

O software utilizado para o desenvolvimento deste trabalho foi o COCO Simulator. Todas as simulações realizadas utilizaram este simulador computacional de processos, que consiste em um ambiente de simulação em estado estacionário livre. Este simulador é gratuito e sua obtenção disponível em COCO (2012). A versão utilizada neste trabalho foi a 2.05. Os componentes do COCO utilizados foram o COFE, ambiente de fluxogramas, TEA, pacote termodinâmico, e COUSCOUS, pacote de operações unitárias. O hardware utilizado foi um computador da marca ASUS, com processador Intel® Core™ i3-2370M e sistema operacional Windows 7 Home Premium, e como software auxiliar, o Microsoft Office 2010.

#### 3.2 – Unidade industrial

O sistema escolhido para ser simulado foi a unidade industrial de estocagem e descarregamento de amônia líquida pressurizada de um complexo químico de uma empresa produtora de fertilizantes fosfatadas no Triângulo Mineiro. A amônia é utilizada para a produção de fosfato de monoamônio (MAP), tanto granulado quanto farelado.

A motivação para a escolha foi que, devido a alterações na especificação do recebimento de amônia ao longo dos anos e de condições operacionais reais diferentes das de projeto, a amônia não é enviada às unidades de MAP em condições satisfatórias, além de ocasionar custos com manutenção por quebra de equipamentos e possibilidades de economia e ganhos energéticos.

A amônia é recebida no complexo químico através de carretas. A estocagem é feita em esferas, de onde é enviada para as unidades produtoras de MAP. Para que este processo possa ser realizado, é necessário um conjunto de equipamentos como compressores, vasos de flash, bombas e condensadores, que podem ser observados na Figura 3.1, que contém o fluxograma de processos de projeto desta unidade industrial.

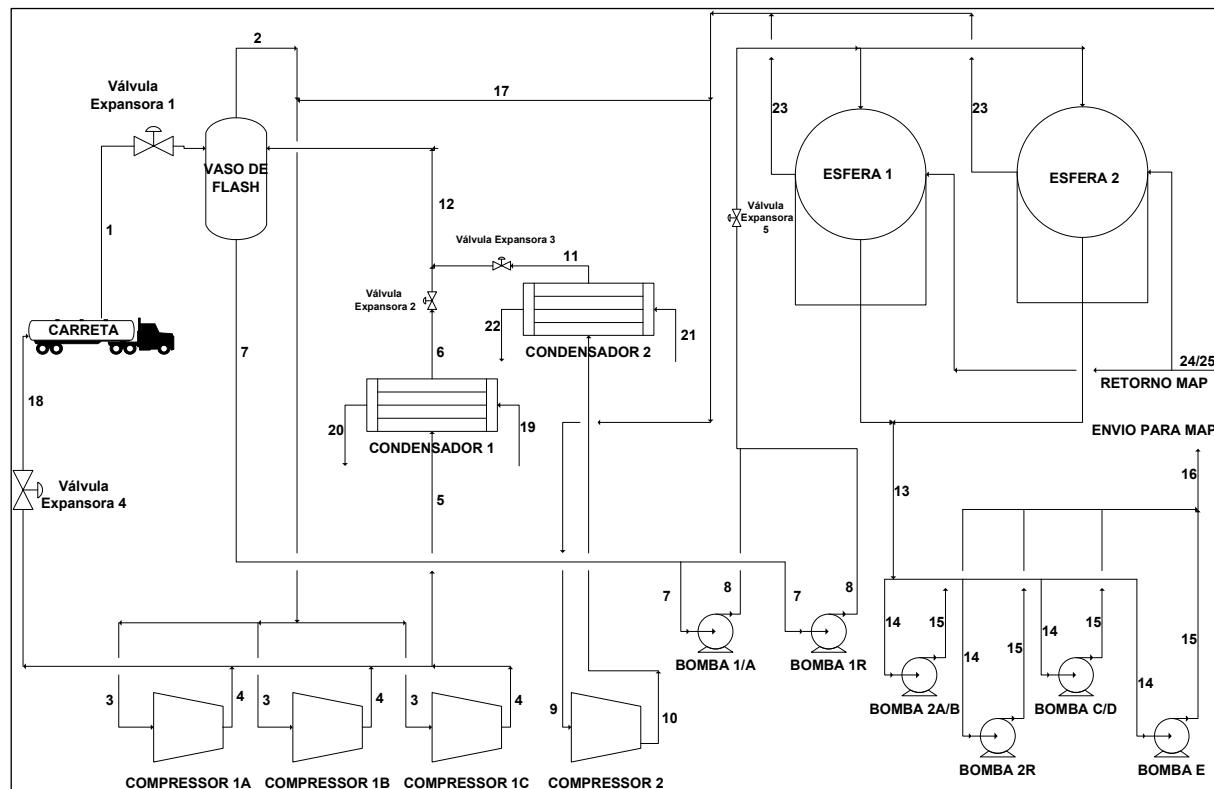


Figura 3.1- Fluxograma de processos da unidade de descarga e estocagem de amônia líquida pressurizada em um complexo químico industrial (EMPRESA DE FERTILIZANTES, 2006).

No fluxograma de processo original de projeto, a amônia líquida é recebida via carretas a uma temperatura de 318,15 K e a uma pressão de 1.760,29 kPa. O caminhão é acoplado através de um mangote ao sistema de descarregamento, e a amônia passa por uma válvula expansora, seguindo para um vaso fechado onde ocorrerá o fenômeno de flash da amônia, para separação de fases. O flash bifásico ocorre a 281,44 kPa.

A corrente líquida oriunda do flash, nesta mesma pressão e a uma temperatura de 263,15 K é enviada para bombas, que pressurizam a amônia até 568,78 kPa e a enviam para

as esferas, que estocam o fluido a uma pressão de 289,29 kPa e a uma temperatura de 264,15 K.

A corrente gasosa oriunda do vaso de flash é subdividida em três outras correntes, que seguem para um conjunto de compressores. A amônia proveniente da descarga dos compressores, com pressão de 1.662,22 kPa e temperatura de 413,15 K segue para um condensador, sendo que parte dela é desviada para a pressurização da carreta.

O condensador reduz a temperatura da amônia para 316,15 K. Este condensador nada mais é do que um trocador casco-tubo tendo como fluido refrigerante a água. A amônia líquida passa então retorna para o vaso de flash, fechando o reciclo.

As esferas por sua vez, possuem um sistema de resfriamento onde parte da amônia gasosa presente a pressão de 289,29 kPa e temperatura de 264,15 K é enviada para um compressor e depois um condensador, retornando para o vaso de flash, em reciclo.

Por fim, é das esferas que saem as linhas de amônia que seguirão para um conjunto de bombas, que elevarão sua pressão até 1.466,09 kPa para serem enviadas para as unidades produtoras de MAP.

Nesta unidade industrial, o bom controle de processos envolvendo as pressões e temperaturas da amônia é de extrema importância, dado a toxicidade do fluido em questão, que não aceita qualquer tipo de descontrole operacional. Além da questão de segurança, acompanham-se de perto as eficiências de equipamentos como compressores e condensadores, sempre visando economia e melhor utilização dos insumos energéticos.

### 3.3 – Metodologia

A metodologia deste trabalho dividiu-se em quatro etapas: validação termodinâmica dos pacotes termodinâmicos utilizados na simulação de processos, construção do fluxograma e simulação dos dados de projeto da unidade de descarga e estocagem de amônia, construção de fluxograma e simulação dos dados operacionais da amônia, construção de fluxogramas e simulação para ajuste de parâmetros operacionais da unidade industrial. Em todas as etapas foi feita e análise dos resultados.

### 3.3.1 – Validação termodinâmica

Os resultados fornecidos pelo simulador computacional de processos precisam ser analisados antes de serem considerados boas aproximações do fenômeno real. Para isso, é necessário validar os modelos termodinâmicos utilizados antes de iniciar a simulação. A validação consiste em escolher no simulador, um modelo termodinâmico para a substância a ser simulada, tendo como histórico, modelos já aplicados em trabalhos publicados. A seguir, devem-se comparar os resultados calculados pelo simulador para grandezas termodinâmicas como volume específico, entalpia e entropia, dentre outras, com dados experimentais, industriais ou disponíveis na literatura.

Neste trabalho, os modelos termodinâmicos escolhidos para a validação foram baseados nas equações de estado de Peng-Robinson e Soave-Redlich-Kwong, disponíveis na Seção 2.3 do presente trabalho. Esta escolha se deu por referências bibliográficas obtidas em Peters, Timmerhaus e West (2003).

Os dados bibliográficos utilizados para comparação com os resultados dos modelos escolhidos foram retirados de Moran e Shapiro (2006). As faixas de pressão e temperatura utilizadas na validação termodinâmica levaram em consideração as faixas de trabalho da unidade industrial simulada.

A comparação com a literatura foi feita a partir do cálculo do erro percentual de cada estimativa com a literatura, dado pela Equação 3.1.

$$Erro = 100x \frac{(grandeza\_calculada - valor\_literatura)}{valor\_literatura} \quad (3.1)$$

### 3.3.2 – Simulação dos dados de projeto da unidade industrial

Após a validação termodinâmica e escolha do modelo, foi iniciado o processo de simulação computacional. Para a simulação da unidade industrial de descarga e estocagem de amônia líquida pressurizada em questão, foi realizada a reprodução do fluxograma de projeto.

Os dados das correntes inseridas no simulador basearam-se nos dados de projeto da unidade, disponíveis na Tabela 3.1. Os resultados obtidos foram utilizados para comparação, análise de adequação do modelo escolhido e representatividade.

Tabela 3.1 – Dados de projeto da unidade de descarga e estocagem de amônia líquida pressurizada (EMPRESA DE FERTILIZANTES, 2006)

Corrente	Equipamento	Fluido	T (K)	P abs (kPa)	Vazão Mássica (t/h)
1	Carreta	Amônia Líquida	318,15	1.760,28	37,50
2	Vaso Flash		263,15	281,44	9,49
3	Compressor 1	Gás de Amônia	263,15	281,44	3,16
4			413,15	1.662,22	3,16
5	Condensador 1		413,15	1.662,22	9,49
6	Condensador 1	Amônia	316,15	1.662,22	9,49
7	Vaso Flash	Líquida	263,15	281,44	38,00
8	Bomba 1		263,15	568,78	38,00
9	Compressor 2	Gás de	264,15	289,29	0,45
10		Amônia	413,15	1.662,22	0,45
11	Condensador 2		316,15	1.662,22	0,45
12			263,15	281,44	9,94
13		Amônia	264,15	289,29	37
14	Bomba 2	Líquida	264,15	289,29	7,15
15			264,15	1.466,09	7,15
16			264,15	1.466,09	37
17		Gás de	264,15	289,29	0-0,45
18		Amônia	413,15	1.269,95	0,45
19	Condensador 1		303,15	387,35	872,00
20		Água de	307,15	289,29	872,00
21	Condensador 2	resfriamento	303,15	387,35	21,00
22			311,15	289,29	21,00
23	Esfera	Gás de Amônia	264,15	289,29	0,23
24		Amônia Líquida	264,15	289,29	0-37

### 3.3.3 – Simulação dos dados atuais de operação da unidade industrial

A etapa seguinte do trabalho consistiu em simular a mesma unidade industrial de descarga e estocagem de amônia líquida pressurizada com os dados reais de operação da unidade, e analisar o impacto que a alteração destas variáveis tem no processo e na qualidade do produto para as unidades de MAP.

Atualmente, é possível observar que as condições de descarregamento das carretas não são aquelas determinadas nos projeto. Os caminhões chegam com 298,1 K e 1.122,85 kPa ao invés de 318,15 K e 1.760,29 kPa. Outras alterações referem-se à pressão do vaso de flash, que é de 318,71 kPa ao invés de 281,44 kPa, à pressão das esferas, que é de 367,74 kPa ao invés de 289,29 kPa e à pressão de descarga dos compressores é de 1.564,15 kPa ao invés de 1.662,22 kPa. Com esta nova realidade, foi realizada uma nova simulação. Com esta simulação, foi feita uma análise paramétrica dos dados para analise dos impactos que as alterações destas variáveis têm no processo e qualidade do produto expedido para as unidades de MAP.

Tabela 3.2 – Principais alterações de variáveis nas condições operacionais atuais da unidade de descarga e estocagem de amônia líquida pressurizada (EMPRESA DE FERTILIZANTES, 2013)

Corrente	Equipamento	Condição Projeto	Condição Operacional
1	Carreta	318,15 K e 1760,28 kPa	298,15 K e 1,122,85 kPa
2	Vaso Flash	281,44 kPa	318,71 kPa
4	Compressor 1	1.662,22 kPa	1.564,15 kPa
7	Vaso Flash	281,44 kPa	318,71 kPa
23	Esfera	289,29 kPa	367,74 kPa

### 3.3.4 – Ajuste de parâmetros da unidade industrial

A última etapa do trabalho compreendeu o ajuste de alguns parâmetros do processo de descarga e estocagem de amônia líquida pressurizada, possível de ser realizada após o entendimento do impacto das alterações das principais variáveis de processo e a analise geral dos cenários, realizado através da análise paramétrica.

## CAPÍTULO 4

### RESULTADOS E DISCUSSÕES

#### 4.1 – Validação termodinâmica dos modelos

Para realizar a validação termodinâmica dos dois modelos propostos para a simulação, baseados nas equações de estado de Peng-Robinson (PR) e Soave Redlich-Kwong (SRK), foram estimadas as seguintes grandezas termodinâmicas: Volume Específico,  $V$ , em  $\text{m}^3/\text{kg}$ , Entalpia,  $H$ , em  $\text{kJ/kg}$ , e Entropia,  $S$ , em  $\text{kJ/kg.K}$ . Como as grandezas Entalpia e Entropia são grandezas relativas, dependendo da referência adotada para o cálculo, sua verificação com a literatura foi feita através de cálculos de variações destas grandezas,  $\Delta H$  e  $\Delta S$ .

Estas variações têm que ser idênticas, mesmo quando calculadas por modelos diferentes, independente da referência adotada. Estas grandezas foram estimadas para a amônia líquida saturada, vapor saturado e vapor superaquecido, em faixas de pressão que compreendem os pontos de trabalho da unidade industrial a ser simulada.

##### 4.1.1 – Validação para o volume específico do líquido saturado

Os resultados para o volume específico da amônia líquida saturada são apresentados na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 – Validação de volume específico para amônia líquida saturada

P (kPa)	T (K)	V ( $\text{m}^3/\text{kg}$ )			
		Literatura	EOS PR	Erro PR (%)	EOS SRK
					Erro SRK (%)
100	239,55	0,0014660	0,0014850	1,30%	0,0014863
200	254,29	0,0015071	0,0015252	1,20%	0,0015260
300	263,91	0,0015361	0,0015535	1,13%	0,0015540
400	271,25	0,0015597	0,0015764	1,07%	0,0015766
500	277,28	0,0015800	0,0015961	1,02%	0,0015960
600	282,42	0,0015982	0,0016136	0,96%	0,0016133
700	286,94	0,0016148	0,0016295	0,91%	0,0016290
800	290,99	0,0016302	0,0016443	0,86%	0,0016436
900	294,67	0,0016446	0,0016582	0,82%	0,0016573
1000	298,04	0,0016584	0,0016713	0,78%	0,0016702
1200	304,09	0,0016841	0,0016958	0,69%	0,0016944
1400	309,41	0,0017080	0,0017185	0,61%	0,0017168
1600	314,18	0,0017306	0,0017399	0,53%	0,0017379
1800	318,53	0,0017522	0,0017603	0,46%	0,0017581
2000	322,52	0,0017731	0,0017799	0,38%	0,0017774
Erro médio do modelo		0,85%		0,81%	

Pode ser observado que ambas as equações de estado, tanto a de Peng-Robinson quanto a de Soave-Redlich-Kwong, apresentaram erros pequenos para o cálculo dos volumes específicos entre uma faixa de pressão de 100 kPa e 2.000kPa. O erro médio da EOS PR foi de 0,85%, e o de SRK foi de 0,81%, ambos na mesma faixa de grandeza, o que demonstra que os dois modelos possuem boa representatividade da realidade, nesta faixa de pressão e temperatura para o parâmetro em estudo.

#### 4.1.2- Validação para o volume específico do vapor saturado

Os resultados para o volume específico do vapor de amônia saturada são apresentados na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 – Validação de volume específico para vapor de amônia saturada

P (kPa)	T (K)	V ( $\text{m}^3/\text{kg}$ )			
		Literatura	EOS PR	Erro PR (%)	EOS SRK
100	239,55	1,1381	1,1531	1,31%	1,1560
200	254,29	0,5946	0,6052	1,78%	0,6065
300	263,91	0,4061	0,4146	2,09%	0,4154
400	271,25	0,3094	0,3167	2,35%	0,3174
500	277,28	0,2503	0,2567	2,57%	0,2573
600	282,42	0,2104	0,2161	2,72%	0,2167
700	286,94	0,1815	0,1867	2,88%	0,1872
800	290,99	0,1596	0,1644	3,02%	0,1649
900	294,67	0,1424	0,1469	3,15%	0,1474
1000	298,04	0,1285	0,1327	3,30%	0,1332
1200	304,09	0,1075	0,1113	3,50%	0,1117
1400	309,41	0,0923	0,0957	3,68%	0,0962
1600	314,18	0,0808	0,0839	3,82%	0,0844
1800	318,53	0,0717	0,0746	4,05%	0,0751
2000	322,52	0,0644	0,0671	4,20%	0,0676
Erro médio do modelo		2,96%		3,33%	

Pode ser observado que ambas as equações de estado, tanto a de Peng-Robinson quanto a de Soave-Redlich-Kwong, apresentaram erros na mesma faixa de grandeza para o cálculo dos volumes específicos entre uma faixa de pressão de 100 kPa e 2.000kPa. O erro médio da EOS PR foi de 2,96%, e o de SRK foi de 3,33%. Pode ser observado que para o vapor saturado, o erro de ambas as equações é maior do que o líquido saturado.

Outra remarca importante é que este erro apresenta tendência de aumento com o aumento da pressão do vapor, para os dois modelos. Isto é devido ao fato de que, quanto maior a pressão do gás, maior o seu desvio da idealidade, e maiores serão as interações entre as moléculas.

Se o sistema estudado apresentasse pressões extremamente elevadas, os modelos baseados nas EOS de PR e SRK não seriam adequados. Entretanto, como no presente trabalho não há pressões superiores a 2.000kPa e os erros para esta faixa de pressão são inferiores a 5%, seu uso ainda pode ser considerado, sendo o erro de PR menor.

### 4.1.3- Validação para o volume específico do vapor superaquecido

Os resultados para o volume específico do vapor de amônia superaquecido são apresentados na Tabela 4.3.

Tabela 4.3 – Validação de volume específico para vapor de amônia superaquecido

P (kPa)	T (K)	V ( $\text{m}^3/\text{kg}$ )			
		Literatura	EOS PR	Erro PR (%)	EOS SRK
1600	373,15	0,10539	0,10568	0,27%	0,10633
1600	393,15	0,11268	0,11268	0,00%	0,11334
1600	413,15	0,11974	0,11956	-0,15%	0,12022
1600	433,15	0,12663	0,12634	-0,23%	0,12700
1600	453,15	0,13339	0,13304	-0,26%	0,13369
1800	373,15	0,09267	0,09298	0,33%	0,09363
1800	393,15	0,09931	0,09932	0,01%	0,09998
1800	413,15	0,10570	0,10553	-0,16%	0,10619
1800	433,15	0,11192	0,11164	-0,25%	0,11229
1800	453,15	0,11801	0,11767	-0,29%	0,11832
Erro médio do modelo		0,19%		0,52%	

Pode ser observado que ambas as equações de estado, tanto a de Peng-Robinson quanto a de Soave-Redlich-Kwong, apresentaram erros na mesma faixa de grandeza para o cálculo dos volumes específicos nas pressões de 1.600kPa e 1.800kPa. O erro médio da EOS PR foi de 0,19%, e o de SRK foi de 0,52%.

Para o vapor superaquecido, o erro de ambas as equações é pequeno. Isto é devido ao fato de que, mesmo para pressões elevadas, quanto mais superaquecido o vapor, ou seja, maior a sua temperatura, mais expandido ele está, e maior o seu volume específico, e maior sua proximidade com a idealidade. Nesta região, a previsibilidade das equações de estado é excelente, pois menores são as interações entre as moléculas. Entre os dois modelos estudados, os resultados de PR foram ainda mais satisfatórios

O erro percentual médio dos modelos para estimativa do volume específico, considerando todas as situações verificadas, foi de 1,34% para a equação de Peng-Robinson e

1,55% para Soave-Redlich-Kwong, demonstrando que para esta grandeza, os resultados de PR apresentaram maior representatividade da realidade.

#### 4.1.4- Validação para entalpia de vaporização

Conforme previamente esclarecido, a entalpia é uma grandeza relativa, dependendo da referência adotada. Para validação termodinâmica deste parâmetro, foram calculadas e comparadas, então, a entalpia de vaporização da amônia entre as pressões de 100 kPa e 2.000 kPa. Os resultados são apresentados nas Tabelas 4.4 e 4.5.

Tabela 4.4 – Validação para entalpia de vaporização da amônia por PR

P (kPa)	T (K)	Literatura		EOS PR		Erro PR (%)
		$\Delta H$ Evap (kJ/kg)	H Líquido Sat. (kJ/kg)	H Vapor Sat. (kJ/kg)	$\Delta H$ (kJ/kg)	
100	239,55	1370,23	-1517,94	-124,53	1393,42	1,69%
200	254,29	1325,51	-1451,76	-98,64	1353,12	2,08%
300	263,91	1294,05	-1407,71	-82,73	1324,97	2,39%
400	271,25	1268,71	-1373,56	-71,26	1302,30	2,65%
500	277,28	1247,02	-1345,167	-62,34	1282,83	2,87%
600	282,42	1227,79	-1320,60	-55,11	1265,49	3,07%
700	286,94	1210,38	-1298,77	-49,09	1249,67	3,25%
800	290,99	1194,36	-1279,00	-43,99	1235,012	3,40%
900	294,67	1179,44	-1260,86	-39,59	1221,26	3,55%
1000	298,04	1165,42	-1244,03	-35,78	1208,25	3,67%
1200	304,09	1139,52	-1213,46	-29,51	1183,94	3,90%
1400	309,41	1115,82	-1186,03	-24,64	1161,39	4,08%
1600	314,18	1093,77	-1161,00	-20,84	1140,15	4,24%
1800	318,53	1073,01	-1137,81	-17,88	1119,93	4,37%
2000	322,52	1053,27	-1116,13	-15,60	1100,53	4,49%
Erro médio do modelo		3,31%				

Tabela 4.5 – Validação para entalpia de vaporização da amônia por SRK

P (kPa)	T (K)	Literatura		EOS SRK		
		$\Delta H$ Evap (kJ/kg)	H Líquido sat (kJ/kg)	H vapor sat (kJ/kg)	$\Delta H$ (kJ/kg)	Erro SRK (%)
100	239,55	1370,23	-1543,18	-123,53	1419,65	3,61%
200	254,29	1325,51	-1474,15	-98,04	1376,11	3,82%
300	263,91	1294,05	-1428,28	-82,38	1345,90	4,01%
400	271,25	1268,71	-1392,77	-71,08	1321,69	4,18%
500	277,28	1247,02	-1363,27	-62,29	1300,98	4,33%
600	282,42	1227,79	-1337,76	-55,17	1282,59	4,46%
700	286,94	1210,38	-1315,10	-49,24	1265,87	4,58%
800	290,99	1194,36	-1294,61	-44,20	1250,41	4,69%
900	294,67	1179,44	-1275,80	-39,86	1235,94	4,79%
1000	298,04	1165,42	-1258,36	-36,09	1222,28	4,88%
1200	304,09	1139,52	-1226,70	-29,89	1196,82	5,03%
1400	309,41	1115,82	-1198,33	-25,05	1173,27	5,15%
1600	314,18	1093,77	-1172,42	-21,26	1151,16	5,25%
1800	318,53	1073,01	-1148,46	-18,30	1130,16	5,33%
2000	322,52	1053,27	-1126,05	-16,01	1110,05	5,39%
Erro médio do modelo		4,63%				

Pode se observar que a equação que apresentou menor erro médio foi a Equação de Peng-Robinson, 3,31%, quando a de Soave-Redlich-Kwong foi de 4,63%. Ambas apresentaram tendência de aumento do desvio da previsão do modelo com o aumento de pressão do sistema, devido ao aumento da sua não idealidade e a maior interação entre as moléculas do gás. Entretanto, como a unidade industrial estudada não possui pressões maiores que 2.000 kPa, estes modelos ainda podem ser considerados, sendo o de PR mais assertivo.

#### 4.1.5- Validação para entalpia do vapor superaquecido

Para a validação termodinâmica da entalpia para o vapor superaquecido de amônia, foram consideradas variações de entalpia para diversos estados do vapor, com alteração na pressão e temperatura. As pressões escolhidas para a validação foram a de 1.600 kPa e 1.800

kPa, uma vez que a faixa de trabalho da simulação tem pressões nesta ordem de grandeza. Os resultados são apresentados na Tabela 4.6. Para o vapor superaquecido, pode ser observado que ambos os modelos estudados retornaram valores subestimados da entalpia. Para PR, o erro médio foi de 4,92%, para SRK, 4,81%. Os desvios nas previsões foram maiores para temperaturas mais baixas, e menores para temperaturas mais altas. Isto é esperado, uma vez que, quanto maior a temperatura, mais expandido o gás, menor a interação molecular, e maior a exatidão do modelo.

Tabela 4.6 – Validação para entalpia de vapor de amônia superaquecida

P (kPa)	T (K)	Literatura		EOS PR		Erro PR (%)	EOS SRK		Erro SRK (%)
		H (kJ/kg)	$\Delta H$ (kJ/kg)	H (kJ/kg)	$\Delta H$ (kJ/kg)		H (kJ/kg)	$\Delta H$ (kJ/kg)	
1600	373,15	1644,56		121,94			122,92		
1600	393,15	1696,64	52,08	170,23	48,30	-7,26%	171,29	48,38	-7,11%
1600	413,15	1747,72	51,08	218,80	48,57	-4,92%	219,92	48,63	-4,80%
1600	433,15	1798,45	50,73	267,74	48,94	-3,53%	268,92	48,99	-3,42%
1600	453,15	1849,23	50,78	317,14	49,40	-2,72%	318,36	49,44	-2,64%
1800	373,15	1637,78	-211,45	116,63	-200,51	-5,17%	117,73	-200,63	-5,12%
1800	393,15	1690,98	53,20	165,47	48,84	-8,20%	166,66	48,93	-8,03%
1800	413,15	1742,88	51,90	214,48	49,02	-5,55%	215,75	49,09	-5,42%
1800	433,15	1794,23	51,35	263,81	49,33	-3,94%	265,13	49,39	-3,83%
1800	453,15	1845,50	51,27	313,54	49,73	-3,01%	314,91	49,78	-2,91%
Erro médio do modelo						-4,92%			-4,81%

O erro percentual médio dos modelos para estimativa da entalpia, considerando todas as situações verificadas, foi de 4,12% para a equação de Peng-Robinson e 4,72% para Soave-Redlich-Kwong, demonstrando que para esta grandeza, os resultados de PR apresentaram maior representatividade da realidade, assim como na previsão do volume específico.

#### 4.1.6- Validação para entropia de vaporização

A entropia, assim como a entalpia, é uma grandeza relativa, dependendo da referência adotada. Para validação termodinâmica deste parâmetro, foram calculadas e comparadas, então, a entropia de vaporização da amônia entre as pressões de 100 kPa e 2.000 kPa. Os resultados são apresentados nas Tabelas 4.7 e 4.8.

Tabela 4.7 – Validação para entropia de vaporização da amônia por PR

P (kPa)	T (K)	Literatura		EOS PR		Erro PR (%)
		$\Delta S$ Evap (kJ/kg)	S Líquido Sat (kJ/kg)	S vapor Sat (kJ/kg)	$\Delta S$ (kJ/kg)	
100	239,55	5,7200	-6,2647	-0,4529	5,8118	1,61%
200	254,29	5,2126	-5,9975	-0,6798	5,3177	2,02%
300	263,91	4,9034	-5,8282	-0,8103	5,0179	2,33%
400	271,25	4,6772	-5,7013	-0,9024	4,7989	2,60%
500	277,28	4,4974	-5,5985	-0,9736	4,6249	2,83%
600	282,42	4,3473	-5,5113	-1,0318	4,4795	3,04%
700	286,94	4,2182	-5,4353	-1,0812	4,3541	3,22%
800	290,99	4,1045	-5,3675	-1,1241	4,2434	3,38%
900	294,67	4,0026	-5,3062	-1,1621	4,1441	3,53%
1000	298,04	3,9103	-5,2500	-1,1964	4,0537	3,67%
1200	304,09	3,7473	-5,1497	-1,2562	3,8936	3,90%
1400	309,41	3,6063	-5,0616	-1,3075	3,7540	4,10%
1600	314,18	3,4813	-4,9825	-1,3528	3,6297	4,26%
1800	318,53	3,3687	-4,9104	-1,3934	3,5170	4,40%
2000	322,52	3,2658	-4,8440	-1,4305	3,4135	4,52%
Erro médio do modelo				3,30%		

Tabela 4.8 – Validação para entropia de vaporização da amônia por SRK

P (kPa)	T (K)	Literatura		EOS SRK		Erro SRK (%)
		$\Delta S_{\text{Evap}}$ (kJ/kg)	S Líquido Sat (kJ/kg)	S vapor Sat (kJ/kg)	$\Delta S$ (kJ/kg)	
100	239,55	5,7200	-6,3581	-0,4490	5,9092	3,31%
200	254,29	5,2126	-6,0799	-0,6779	5,4020	3,63%
300	263,91	4,9034	-5,9038	-0,8097	5,0942	3,89%
400	271,25	4,6772	-5,7720	-0,9026	4,8694	4,11%
500	277,28	4,4974	-5,6652	-0,9745	4,6907	4,30%
600	282,42	4,3473	-5,5748	-1,033	4,5414	4,47%
700	286,94	4,2182	-5,4959	-1,0832	4,4127	4,61%
800	290,99	4,1045	-5,4256	-1,1265	4,2991	4,74%
900	294,67	4,0026	-5,3621	-1,1649	4,1971	4,86%
1000	298,04	3,9103	-5,3039	-1,1995	4,1044	4,96%
1200	304,09	3,7473	-5,2000	-1,2599	3,9402	5,15%
1400	309,41	3,6063	-5,1088	-1,3117	3,7971	5,29%
1600	314,18	3,4813	-5,0270	-1,3574	3,6697	5,41%
1800	318,53	3,3687	-4,9526	-1,3984	3,5542	5,51%
2000	322,52	3,2658	-4,8839	-1,4357	3,4482	5,59%
Erro médio do modelo				4,65%		

Pode se observar que a equação que apresentou menor erro médio foi a Equação de Peng-Robinson, 3,30%, quando a de Soave-Redlich-Kwong foi de 4,65%. Ambas apresentaram tendência de aumento do desvio da previsão do modelo com o aumento de pressão do sistema, devido ao aumento da sua não idealidade e a maior interação entre as moléculas do gás. Entretanto, como a unidade industrial estudada não possui pressões maiores que 2.000 kPa, estes modelos ainda podem ser considerados, sendo o de PR mais assertivo.

#### 4.1.7- Validação para entropia do vapor superaquecido

Para a validação termodinâmica da entropia para o vapor superaquecido de amônia, foram consideradas variações de entropia para diversos estados do vapor, com alteração na pressão e temperatura. As pressões escolhidas para a validação foram a de 1.600 kPa e 1.800

kPa, uma vez que a faixa de trabalho da simulação tem pressões nesta ordem de grandeza. Os resultados são apresentados na Tabela 4.9. Para o vapor superaquecido, pode ser observado que ambos os modelos estudados retornaram valores subestimados da entropia. Para PR, o erro médio foi de 4,90%, para SRK, 4,78%. Os desvios nas previsões foram maiores para temperaturas mais baixas, e menores para temperaturas mais altas. Isto é esperado, uma vez que, quanto maior a temperatura, mais expandido o gás, menor a interação molecular, e maior a exatidão do modelo.

Tabela 4.9 – Validação para entropia de vapor de amônia superaquecida

P (kPa)	T (K)	Literatura		EOS PR			EOS SRK		
		S (kJ/kg K)	$\Delta S$ (kJ/kg K)	S (kJ/kg K)	$\Delta S$ (kJ/kg K)	Erro PR (%)	S (kJ/kg K)	$\Delta S$ (kJ/kg K)	Erro SRK (%)
1600	373,15	5,3648		-0,9362			-0,9364		
1600	393,15	5,5008	0,1360	-0,8101	0,1261	-7,29%	-0,8101	0,1263	-7,14%
1600	413,15	5,6276	0,1268	-0,6896	0,1205	-4,98%	-0,689	0,1207	-4,85%
1600	433,15	5,7475	0,1199	-0,5739	0,1157	-3,52%	-0,5736	0,1158	-3,42%
1600	453,15	5,8621	0,1146	-0,4624	0,1115	-2,72%	-0,4621	0,1116	-2,63%
1800	373,15	5,2937	-0,5684	-1,0035	-0,5411	-4,81%	-1,0037	-0,5417	-4,70%
1800	393,15	5,4326	0,1389	-0,8760	0,1275	-8,21%	-0,8760	0,1277	-8,05%
1800	413,15	5,5614	0,1288	-0,7544	0,1216	-5,58%	-0,7542	0,1218	-5,44%
1800	433,15	5,6828	0,1214	-0,6378	0,1166	-3,97%	-0,6375	0,1167	-3,85%
1800	453,15	5,7985	0,1157	-0,5256	0,1122	-3,00%	-0,5252	0,1123	-2,90%
Erro médio do modelo				-4,90%			-4,78%		

O erro percentual médio dos modelos para estimativa da entropia, considerando todas as situações verificadas, foi de 4,10% para a equação de Peng-Robinson e 4,72% para Soave-Redlich-Kwong, demonstrando que para esta grandeza, os resultados de PR apresentaram maior representatividade da realidade, assim como nas previsões anteriores.

#### 4.1.8 – Escolha do modelo termodinâmico

Na média geral da validação termodinâmica, o erro percentual consolidado para Peng-Robinson foi de 3,19% de desvio em relação a dados de literatura. Para Soave-Redlich-Kwong, o erro médio foi de 3,66%. O modelo utilizado para a simulação da unidade industrial deste trabalho será baseado na equação de estado de PR.

#### 4.2 - Simulação dos dados de projeto da unidade industrial

Para a simulação da unidade industrial de descarga e estocagem de amônia líquida pressurizada, foi realizada a reprodução do fluxograma de projeto no simulador de processos COCO. O fluxograma geral obtido do simulador está apresentado na Figura 4.1

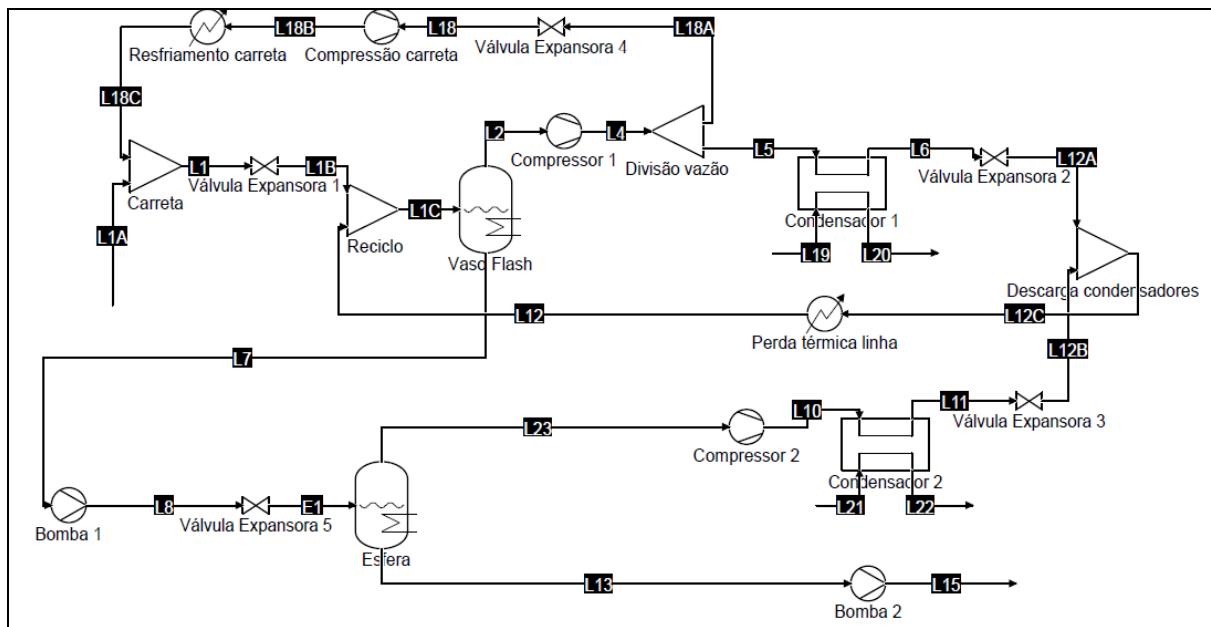


Figura 4.1 – Fluxograma da unidade de descarga e estocagem de amônia líquida pressurizada obtida no simulador de processos COCO.

Algumas adaptações no fluxograma original foram necessárias, tanto na aproximação, quanto para possibilitar a simulação, já que o simulador apresenta apenas as operações unitárias genéricas. Logo, o fluxograma obtido no COCO não é idêntico ao original. Estas adaptações, entretanto, não comprometeram a fidelidade dos dados obtidos na simulação. As correntes receberam a mesma nomenclatura no fluxograma original, para facilidade de comparação de dados. Quando necessária a inserção de uma corrente extra, foram designadas através de letras. Foi necessário inserir uma operação de resfriamento para representar a perda térmica na linha, já considerada no projeto, que pela simulação, foi de 173 kW.

#### 4.2.1 – Operações unitárias

As principais operações unitárias utilizadas na simulação foram o flash bifásico, compressão, troca de calor, válvulas expansoras, reciclos e divisões de linhas, e bombeamento.

- Carreta

Na representação da carreta de descarregamento da amônia, foram utilizadas três operações unitárias disponíveis no software COCO. Como a carreta possui amônia líquida pressurizada, ela possui um sistema de resfriamento para garantir o seu transporte seguro. Ao entrar na unidade industrial de descarregamento e estocagem do complexo químico da empresa de fertilizantes, ela é acoplada em dois locais diferentes. O primeiro mangote faz a interligação da carreta com a válvula expansora 1, que por sua vez alimenta o vaso de flash da unidade. O segundo mangote é oriundo da descarga dos compressores da unidade industrial, e é interligado à carreta para auxiliar na pressurização e descarga mais rápida.

No COCO, ela foi representada por um compressor, um resfriador e um *mixer*, com o objetivo de fazer a junção entre a corrente de pressurização oriunda dos compressores da unidade e a carreta propriamente dita. Na Figura 4.2 é apresentada a representação da carreta no COCO.

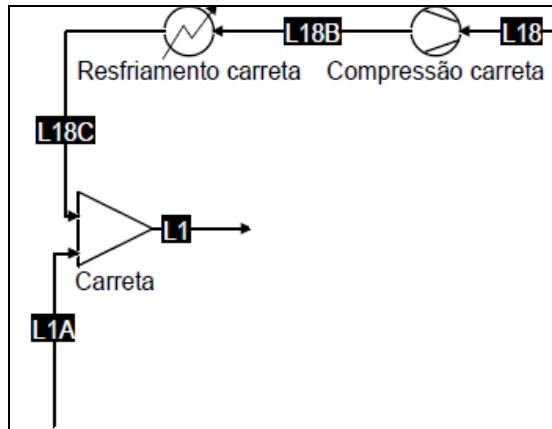


Figura 4.2 – Representação da carreta no COCO.

- Vaso de Flash

A válvula expansora 1 e o vaso de flash foram representados fidedignamente no COCO, devido a existência destas operações unitárias tais quais no simulador. A operação flash utilizada foi a padrão do COCO. Através da simulação, observou-se que a fração mássica de vapor gerada no flash da amônia é de 0,2018. São representados na Figura 4.3.

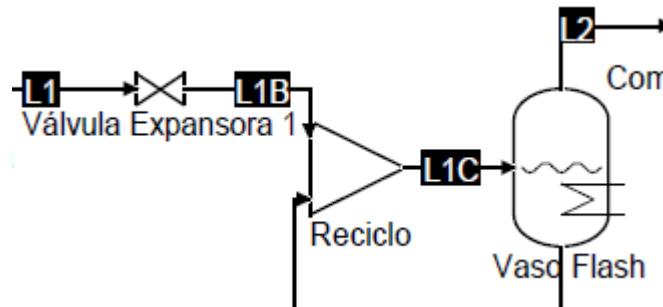


Figura 4.3 – Representação da Válvula expansora 1 e Vaso de Flash no COCO.

- Compressores

Os compressores, assim como o vaso de flash, foram representados por equipamentos equivalentes, devido a sua disponibilidade no COCO. Na unidade industrial, há três compressores, 1A, 1B e 1C, que trabalham em paralelo com a vazão igualmente dividida, e têm por finalidade comprimir a corrente gasosa oriunda do vaso de flash, para que retorne novamente ao vaso como líquido, após ser condensada.

Como estes compressores operam nas mesmas condições, na simulação foi inserido somente um compressor, denominado de compressor 1, operando com a vazão total. A partir da simulação, observou-se, que para os dados de projeto, a eficiência isentrópica destes compressores é de 89,34%.

O compressor 2, que tem como função manter a pressurização correta da esfera, através da compressão de uma corrente oriunda da mesma, para envio ao vaso de flash, foi também representado no COCO e a eficiência isentrópica para esta máquina foi de 89,1%, considerando os dados de projeto. São representados na Figura 4.4.

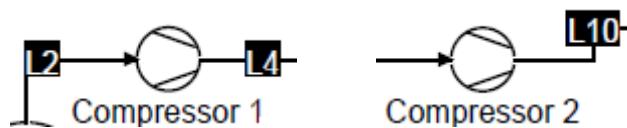


Figura 4.4 – Representação dos Compressores no COCO.

- Condensadores

Os condensadores de amônia foram representados por trocadores de calor casco-tubo com água como fluido refrigerante, assim como na unidade industrial. A carga térmica do Condensador 1 resultou, a partir do simulador, em 591,7 kW. Para o condensador 2 foi de 2,1 kW. Era de se esperar que a carga térmica do Condensador 1 originasse valores consideravelmente maiores que a do Condensador 2, visto que o 1 condensa toda a corrente gasosa oriunda do vaso de flash, enquanto o 2 condensa somente a linha de gás para controle de pressão das esferas. Os condensadores estão representados na Figura 4.5

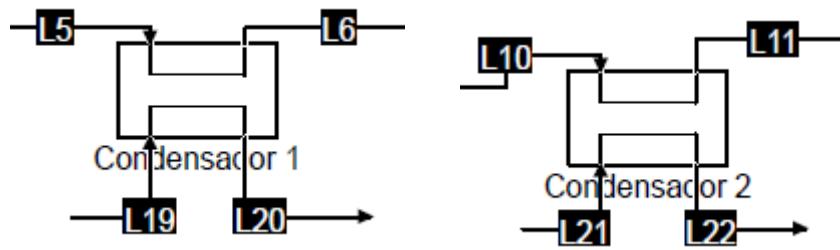


Figura 4.5 – Representação dos condensadores no COCO.

- Esferas

Assim como no caso dos compressores, apesar de existirem duas esferas em paralelo no sistema real, na simulação foi considerada somente uma, compreendendo o fluxo total. Para representar a esfera e sua válvula expansora, foi utilizado um vaso de flash. A esfera nada mais é do que um vaso de estocagem, onde ocorre a vaporização da amônia líquida assim que entra, e nele são estocadas amônia nas duas fases, em equilíbrio. Na parte inferior da esfera é retirada a corrente líquida que será enviada às unidades de MAP. Na parte superior, é retirada uma corrente gasosa para manutenção da pressão no equipamento, que será comprimida, condensada, e enviada ao vaso de flash do descarregamento. A esfera é apresentada na Figura 4.6.

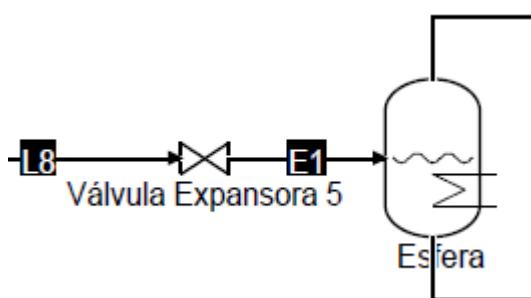


Figura 4.6 – Representação da esfera no COCO.

- Bombas

Na unidade industrial de descarga e estocagem de amônia, existem dois conjuntos de bombas distintos, as bombas 1A/R, que enviam a amônia líquida oriunda do vaso de flash para as esferas, e as bombas 2A/B/C/D/E/F, que enviam a amônia das esferas para as unidades consumidoras de MAP. Na simulação, assim como os compressores e as esferas, elas foram agrupadas em um só equipamento, denominados de bomba 1 e bomba 2. A partir dos resultados obtidos no COCO, pode-se observar que estes equipamentos operam, segundo os dados de projeto, com eficiência adiabática de 75%. Elas são apresentadas na Figura 4.7.



Figura 4.7 – Representação das bombas no COCO.

#### 4.2.2 – Análise dos resultados da simulação

Os resultados para os cálculos de vazão, temperatura e pressão das correntes podem ser observados na Tabela 4.10.

Tabela 4.10 – Resultados da simulação dos dados de projeto

Corrente	T (K)			P abs (kPa)			Vazão Mássica (t/h)		
	Proj.	Coco	Erro (%)	Projeto	COCO	Erro (%)	Projeto	COCO	Erro (%)
1	318,15	318,15	0,00%	1.760,28	1.760,29	0,00%	37,50	37,50	0,00%
2	263,15	262,49	-0,25%	281,44	281,44	0,00%	9,49	9,49	0,00%
4	413,15	413,15	0,00%	1.662,22	1.662,22	0,00%	3,16(x3)	9,49	0,00%
5	413,15	413,15	0,00%	1.662,22	1.662,22	0,00%	9,49	9,04	-4,74%
6	316,15	316,15	0,00%	1.662,22	1.662,22	0,00%	9,49	9,04	-4,74%
7	263,15	262,49	-0,25%	281,44	281,44	0,00%	38,00	37,54	-1,21%
8	263,15	262,56	-0,22%	568,78	568,78	0,00%	38,00	37,54	-1,21%
9	264,15	263,16	-0,38%	289,29	289,29	0,00%	0,45	0,45	0,00%
10	413,15	411,82	-0,32%	1.662,22	1.662,39	0,01%	0,45	0,45	0,00%
11	316,15	316,15	0,00%	1.662,22	1.662,39	0,01%	0,45	0,45	0,00%
12	263,15	263,15	0,00%	281,44	281,44	0,00%	9,94	9,48	-4,63%
13	264,15	263,47	-0,26%	289,29	289,29	0,00%	37,00	37,05	0,14%
15	264,15	263,47	-0,26%	1.466,09	1.466,09	0,00%	37,00	37,05	0,14%
18	413,15	409,67	-0,84%	1.269,95	1.269,95	0,00%	0,45	0,45	0,00%
19	303,15	303,15	0,00%	387,35	387,35	0,00%	872,00	872,00	0,00%
20	307,15	303,78	-1,10%	289,29	289,29	0,00%	872,00	872,00	0,00%
21	303,15	303,15	0,00%	387,35	387,35	0,00%	21,00	21,00	0,00%
22	311,15	304,48	-2,14%	289,29	289,29	0,00%	21,00	21,00	0,00%

A partir dos resultados pode-se observar que os dados de pressão, temperatura e vazão obtidos na simulação representaram com grande exatidão os dados originais.

Os erros para o parâmetro pressão foram quase nulos, mas devido ao fato que a pressão foi um parâmetro especificado em muitas das operações unitárias. Já temperatura e vazão apresentaram desvios maiores, por serem gerados por cálculos do modelo. Mesmos maiores, estes desvios não são consideráveis.

Isso demonstra que a escolha do modelo baseado na equação de estado de Peng-Robinson, bem como as operações unitárias utilizadas na construção do fluxograma, constitui uma boa representação da realidade da unidade industrial simulada.

#### 4.3 – Simulação dos dados atuais de operação da unidade industrial

A simulação dos dados de operação atuais da unidade industrial de descarregamento e estocagem de amônia líquida pressurizada do complexo químico industrial da empresa de fertilizantes foi realizada utilizando o mesmo fluxograma construído para análise dos dados de projeto, uma vez que nenhuma alteração estrutural foi executada na unidade.

As alterações nas pressões de operação dos vasos de flash, compressores e esferas, bem como a alteração nas condições de recebimento da amônia, descritas na Seção 3.3.3 deste trabalho, foram inseridas no simulador.

Os resultados desta simulação são apresentados na Tabela 4.11, que contém também os dados de projeto, para possibilitar uma análise do impacto das alterações das variáveis de projeto nas condições operacionais da unidade industrial.

A partir dos dados obtidos, é possível observar que a alteração de pressão no recebimento da carreta corresponde a uma redução de 36,21% do seu valor de projeto, conforme a corrente 1. Ao analisar a temperatura de recebimento da amônia nesta mesma corrente, este valor é 6,29% menor que a especificação original. Para o vaso de flash de amônia, a pressão de operação é 13,24% superior às suas condições originais, de acordo com as correntes 2 e 7, que representam as fases vapor e líquido, respectivamente. O compressor 1, devido a problemas mecânicos e obsolescência, apresenta uma pressão de descarga 5,9% menor que seu projeto, conforme corrente 4. Por fim, a última alteração imposta no sistema é uma pressão de operação das esferas, 27,12% superior à original, conforme corrente 12.

Como primeira análise, observa-se que estas alterações nas condições de projeto impactaram em aumentos de:

- 0,91% na temperatura de operação do vaso de flash, segundo correntes 2 e 7, que passou de 263,15 K para 265,55 K;
- 0,94% na temperatura de descarga da bomba 1, conforme corrente 8, que passou de 263,15 K para 265,62 K;
- 1,91% na temperatura de operação da esfera, conforme corrente 8, que passou de 264,15 K para 269,29 K;

- 2,03% na temperatura de exportação de amônia para as unidades de MAP, conforme corrente 15, que passou de 264,15 K para 269,5 K.

Tabela 4.11 – Resultados da simulação para os dados atuais

Corrente	T (K)			P abs (kPa)			Vazão Mássica (t/h)		
	Projeto	Atual	Desvio (%)	Projeto	Atual	Desvio (%)	Projeto	Atual	Desvio (%)
1	318,15	298,15	-6,29%	1.760,28	1.122,85	-36,21%	37,50	37,50	0,00%
2	263,15	265,55	0,91%	281,44	318,71	13,24%	9,49	9,50	0,13%
4	413,15	413,52	0,09%	1.662,22	1.564,15	-5,90%	3,16(x3)	9,50	0,00%
5	413,15	413,52	0,09%	1.662,22	1.564,15	-5,90%	9,49	9,05	-4,62%
6	316,15	316,15	0,00%	1.662,22	1.564,15	-5,90%	9,49	9,05	-4,62%
7	263,15	265,55	0,91%	281,44	318,71	13,24%	38,00	37,54	-1,22%
8	263,15	265,62	0,94%	568,78	568,78	0,00%	38,00	37,54	-1,22%
9	264,15	269,19	1,91%	289,29	367,74	27,12%	0,45	0,49	8,89%
10	413,15	397,46	-3,80%	1.662,22	1.662,39	0,01%	0,45	0,49	8,89%
11	316,15	316,15	0,00%	1.662,22	1.662,39	0,01%	0,45	0,49	8,89%
12	263,15	265,56	0,92%	281,44	318,71	13,24%	9,94	9,54	-4,03%
13	264,15	269,19	1,91%	289,29	367,74	27,12%	37,00	37,05	0,14%
15	264,15	269,5	2,03%	1.466,09	1.466,09	0,00%	37,00	37,05	0,14%
18	413,15	410,92	-0,54%	1.269,95	1.269,95	0,00%	0,45	0,45	0,00%
19	303,15	303,15	0,00%	387,35	387,35	0,00%	872,00	872,00	0,00%
20	307,15	303,78	-1,10%	289,29	289,29	0,00%	872,00	872,00	0,00%
21	303,15	303,15	0,00%	387,35	387,35	0,00%	21,00	21,00	0,00%
22	311,15	304,29	-2,20%	289,29	289,29	0,00%	21,00	21,00	0,00%

A partir desta análise preliminar, foi possível observar que ao alterar as condições de operação da unidade diferentemente das condições nominais de projeto, a temperatura da linha de descarga da amônia elevou-se. Como a unidade não opera continuamente, devido a

paradas programadas para limpeza nas unidades de MAP e o isolamento térmico é antigo e ineficiente, deixando as linhas ficam expostas a temperaturas ambientes muitas vezes superiores a 313,15K, ocorre a evaporação da amônia estagnada nas tubulações. Ao retornar a operação da unidade, ocorre e a cavitação e constantes quebras das bombas, acarretando em perda de produção de MAP.

Como a amônia fica muito próxima do ponto de saturação, somando-se ao fato de haver grande perda de carga até as unidades consumidoras devido à distância, o produto não chega em condições satisfatórias para as unidades de MAP. Para uma melhor análise do impacto da alteração de cada variável na unidade industrial, foi feita uma análise paramétrica das mesmas.

### **4.3.1 – Análise paramétrica dos dados**

Foi feita uma análise paramétrica da influencia das alterações das variáveis de projeto na operação da unidade industrial de descarga e estocagem e amônia líquida pressurizada, com o simulador COCO, para identificar quais das alterações possuem impactos negativos, quais possuem impactos positivos, para assim ser possível propor um ajuste de variáveis para que a qualidade de amônia para as unidades de MAP não seja comprometida.

- Temperatura e Pressão da carreta

Foi elaborada uma verificação da influência que a alteração da temperatura e pressão da carreta tem nas principais linhas e equipamentos posteriores ao seu posicionamento na unidade industrial, variando-se a temperatura de 275 K a 415 K e a pressão de 1.000 kPa e 2.000 kPa, e observando os impactos. Os resultados são apresentados nas Tabela 4.12 e 4.13.

Tabela 4.12 – Influência da temperatura da carreta na unidade industrial

T Carreta (K)	T Exausto Válvula Expansor a (K)	P Exausto Válvula Expansor a (kPa)	T Corrente Vapor Flash L2 (K)	P Corrente Vapor Flash L2 (kPa)	T Corrente Líquida Flash L7 (K)	P Corrente Líquida Flash L7(kPa)
275	265,55	318,71	265,55	318,71	265,55	318,71
285	265,55	318,71	265,55	318,71	265,55	318,71
295	265,55	318,71	265,55	318,71	265,55	318,71
305	265,55	318,71	265,55	318,71	265,55	318,71
315	265,55	318,71	265,55	318,71	265,55	318,71
325	265,55	318,71	265,55	318,71	265,55	318,71
335	265,55	318,71	265,55	318,71	265,55	318,71
345	265,55	318,71	265,55	318,71	265,55	318,71
355	265,55	318,71	265,55	318,71	265,55	318,71
365	265,55	318,71	265,55	318,71	265,55	318,71
375	265,55	318,71	265,55	318,71	265,55	318,71
385	265,55	318,71	265,55	318,71	265,55	318,71
395	265,55	318,71	265,55	318,71	265,55	318,71
405	265,55	318,71	265,55	318,71	265,55	318,71
415	265,55	318,71	265,55	318,71	265,55	318,71
415	265,55	318,71	265,55	318,71	265,55	318,71

Tabela 4.13 – Influência da pressão da carreta na unidade industrial

P Carreta (kPa)	T Exausto Válvula Expansor a (K)	P Exausto Válvula Expansor a (kPa)	T Corrente Vapor Flash L2 (K)	P Corrente Vapor Flash L2 (kPa)	T Corrente Líquida Flash L7 (K)	P Corrente Líquida Flash L7(kPa)
1000	265,55	318,71	265,55	318,71	265,55	318,71
1100	265,55	318,71	265,55	318,71	265,55	318,71
1200	265,55	318,71	265,55	318,71	265,55	318,71
1300	265,55	318,71	265,55	318,71	265,55	318,71
1400	265,55	318,71	265,55	318,71	265,55	318,71
1500	265,55	318,71	265,55	318,71	265,55	318,71
1600	265,55	318,71	265,55	318,71	265,55	318,71
1700	265,55	318,71	265,55	318,71	265,55	318,71
1800	265,55	318,71	265,55	318,71	265,55	318,71
1900	265,55	318,71	265,55	318,71	265,55	318,71
2000	265,55	318,71	265,55	318,71	265,55	318,71

Pelos resultados observa-se que a alteração nas variáveis de especificação de recebimento de amônia via carretas não possui nenhum impacto na pressão do vaso de flash nem nas suas correntes subsequentes. Isto se deve ao fato de que existe uma válvula expansora de controle entre a carreta e o vaso, com o nome de válvula expansora 1, que reduz a pressão da amônia recebida para a pressão de operação desejada no vaso, de acordo com o parâmetro definido na logica de operação da válvula. Logo, enquanto a pressão da carreta, atualmente em 1.122,85 kPa, for superior à pressão do vaso, de 281,44 kPa no projeto e 318,71 na operação atual, não haverá problema operacional.

- Pressão do vaso de flash

A próxima análise realizada correlacionou a influência da pressão definida na lógica da válvula expansora 1, ou seja, a pressão de operação do vaso de flash e de suas correntes de exausto 2 e 7, vapor e líquida respectivamente, com as demais correntes e operações unitárias da unidade industrial.

Variou-se a pressão de 200 kPa a 350 kPa e observou-se que ela impacta diretamente na temperatura de operação do vaso de flash, na temperatura de exausto do compressor 1, relativa à corrente 4, e aos gastos energéticos do compressor 1 e da bomba 1, conforme apresentado nas Figuras 4.8 a 4.11.

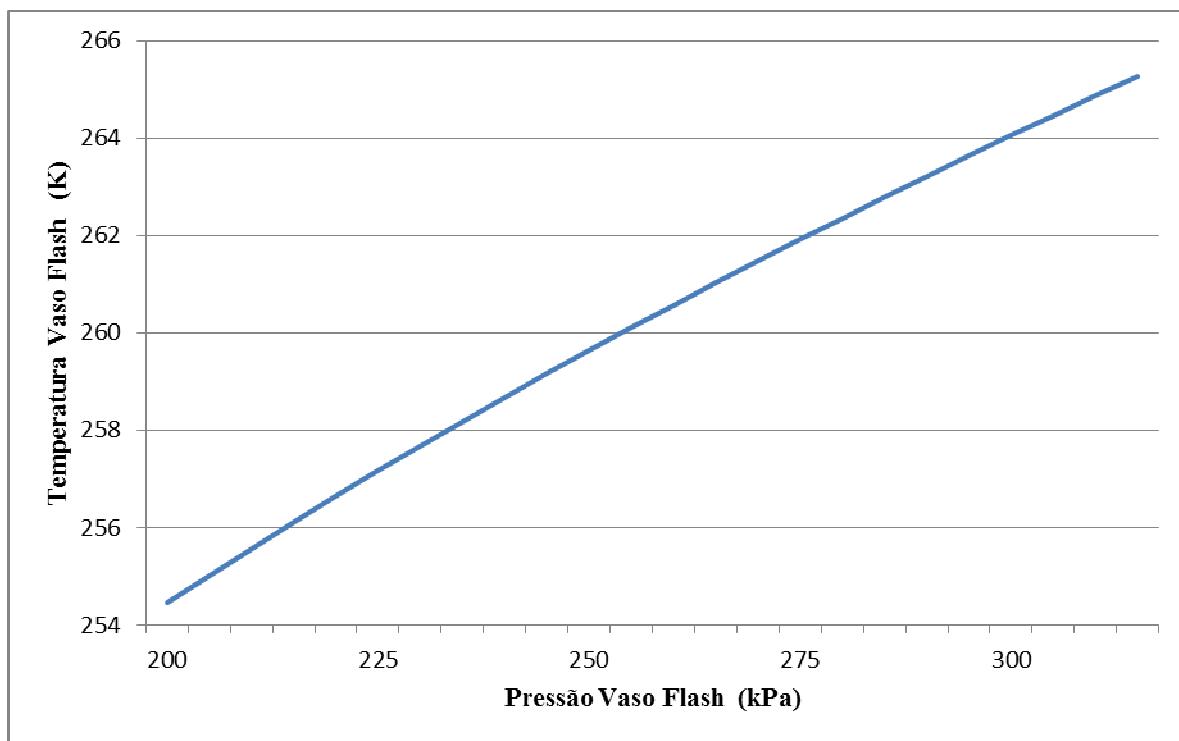


Figura 4.8 – Correlação entre a pressão e temperatura de operação do vaso de flash.

A correlação entre a pressão e temperatura de operação do vaso de flash é consequência da termodinâmica. O fenômeno de flash representa a vaporização de parte um determinado fluido. Para que isto ocorra, é necessário que o fluido encontre-se em uma determinada pressão, com a temperatura de saturação correspondente. Cada pressão possui uma temperatura correlacionada, e quanto maior a pressão, maior sua temperatura de saturação, como pode ser observado no gráfico acima, para a amônia. Se um determinado fluido encontra-se a uma determinada pressão, com uma temperatura inferior a sua temperatura de saturação, ele será líquido. Se ele se encontra na temperatura de saturação, pode estar na forma de líquido saturado, vapor saturado, ou qualquer mistura de ambos. Se ele está acima da temperatura de saturação, será vapor superaquecido.

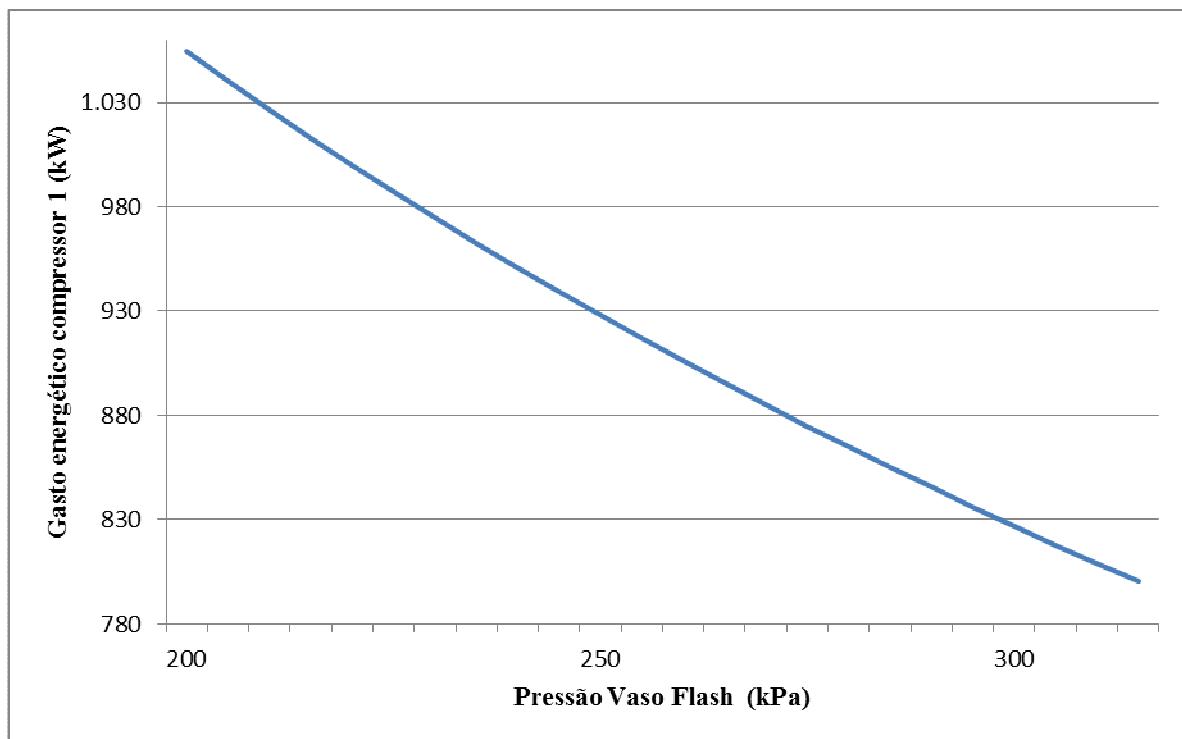


Figura 4.9 – Correlação entre a pressão do vaso de flash e o gasto energético do compressor 1.

A partir do gráfico acima, é possível ver que, quanto maior for a pressão de operação da do vaso de flash, e consequentemente da corrente de vapor 2 oriunda do flash, menor será o gasto energético requerido para a compressor 1, mantendo a sua pressão de descarga.

Isso ocorre, pois, quanto maior a pressão da corrente vapor, mais comprimida ela estará, logo, o compressor necessitará elevar menos a pressão da corrente, e consequentemente, gastará menos energia. Este é um ponto positivo do incremento da pressão operacional do vaso de flash, pois leva a uma redução do custo variável de operação da unidade.

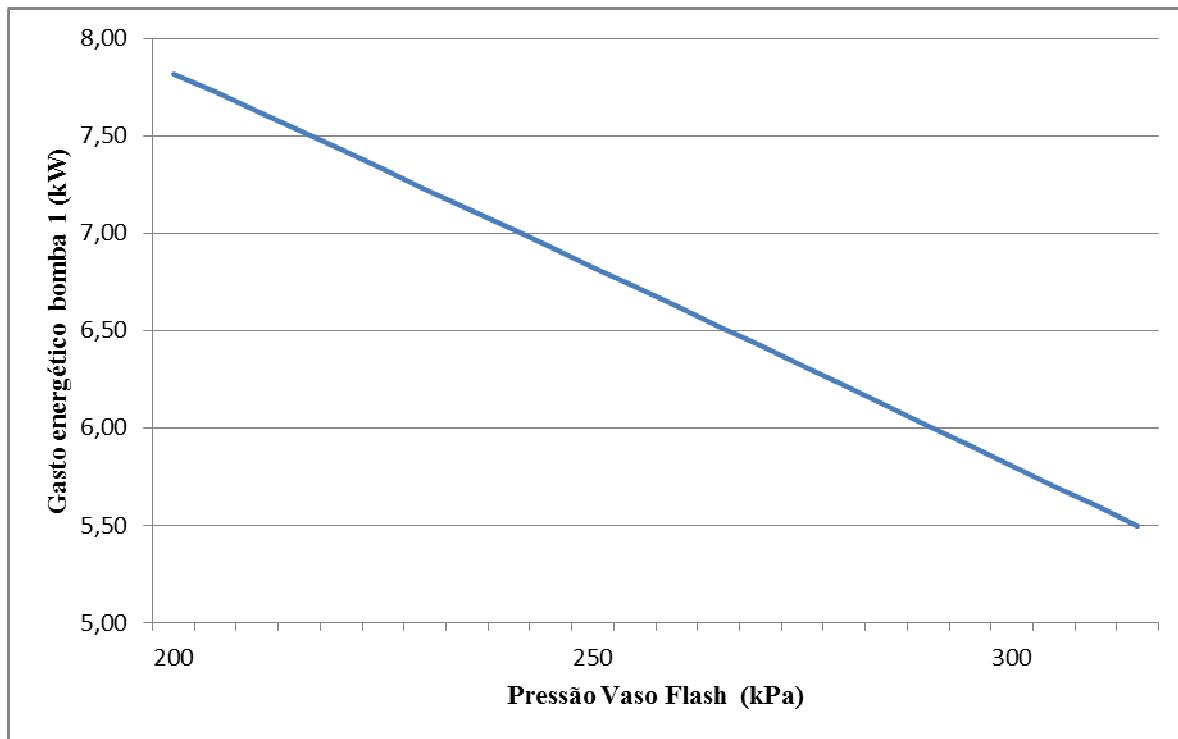


Figura 4.10 – Correlação entre a pressão do vaso de flash e o gasto energético da bomba 1.

A partir do gráfico acima, é possível ver que, quanto maior for a pressão de operação da do vaso de flash, e consequentemente da corrente de líquido 7 oriunda do flash, menor será o gasto energético requerido para a bomba 1, mantendo a sua pressão de descarga.

Isso ocorre por motivos similares ao do compressor 1. Quanto maior a pressão da corrente líquida, menor será a variação de pressão que a bomba necessitará imprimir no líquido, consequentemente, gastará menos energia. Da mesma maneira que o exposto anteriormente, o aumento da pressão operacional do vaso de flash leva a uma redução do custo variável de operação da unidade.

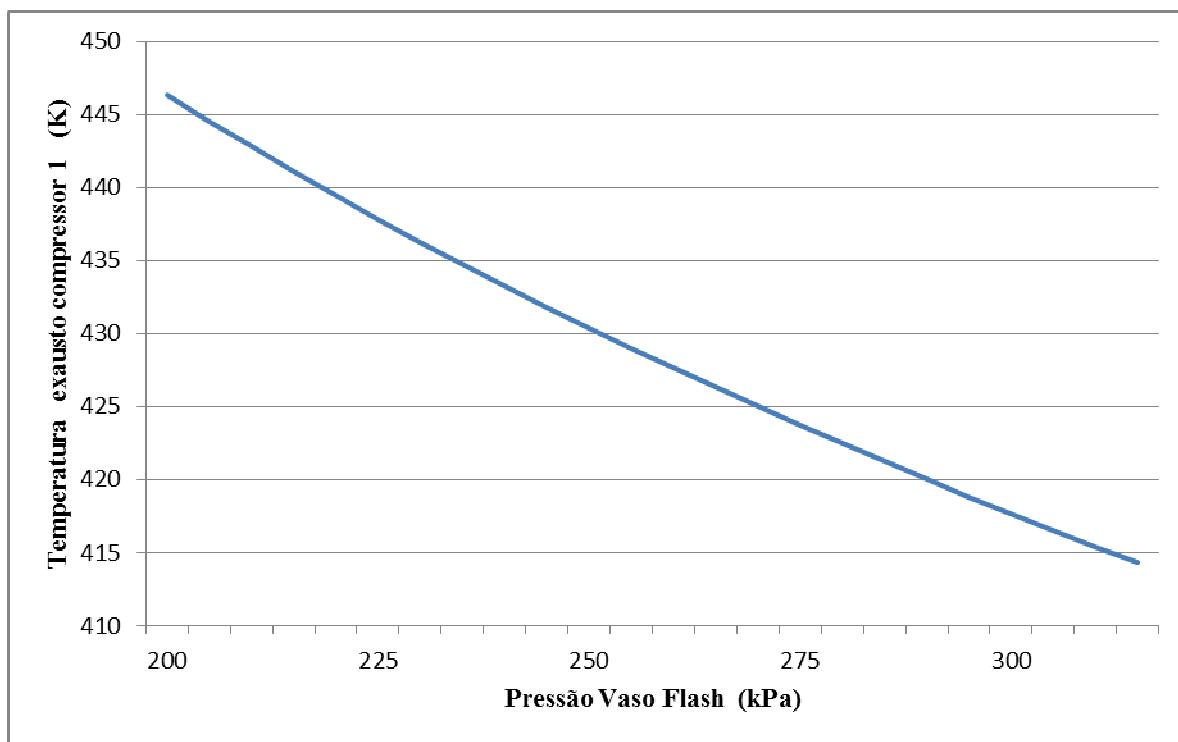


Figura 4.11 - Correlação entre a pressão do vaso de flash e a temperatura de exausto do compressor 1.

Através da Figura 4.11 observa-se que quanto maior for a pressão operacional do vaso de flash, menor será a temperatura de descarga do compressor 1, ou seja, da corrente 4. Isso é consequência de que, se a pressão da corrente de alimentação do compressor, a corrente 2, é maior, menor será a energia gasta pelo compressor para elevá-la até a pressão final de descarga do equipamento, e menor será a energia inserida no fluido, conforme demonstrado anteriormente. Como consequência, a temperatura de exausto do compressor será menor.

Essa corrente 4, de descarga do compressor 1, é enviada para o condensador 1, que utiliza água como fluido refrigerante para resfriá-la. Como a temperatura na corrente 4 é menor, menos resfriamento será necessário nos condensadores, o que explica o motivo pelo qual a temperatura da corrente 20, corrente de água de resfriamento que deixa o condensador, é menor do que a de projeto, conforme observado na Tabela 4.11.

- Pressão das esferas

Por fim, realizou-se a análise da correlação entre a pressão definida na lógica da válvula expansora 5, ou seja, a pressão de operação da esfera, com as demais correntes e operações unitárias da unidade industrial.

Variou-se a pressão da esfera de 200 kPa a 500 kPa e observou-se que ela impacta diretamente na temperatura da esfera, nos gastos energéticos do compressor 2 e da bomba 2 e na temperatura de envio da amônia para as unidades produtoras de MAP, relativa à corrente 15, e, conforme apresentado nas Figuras 4.12 a 4.15.

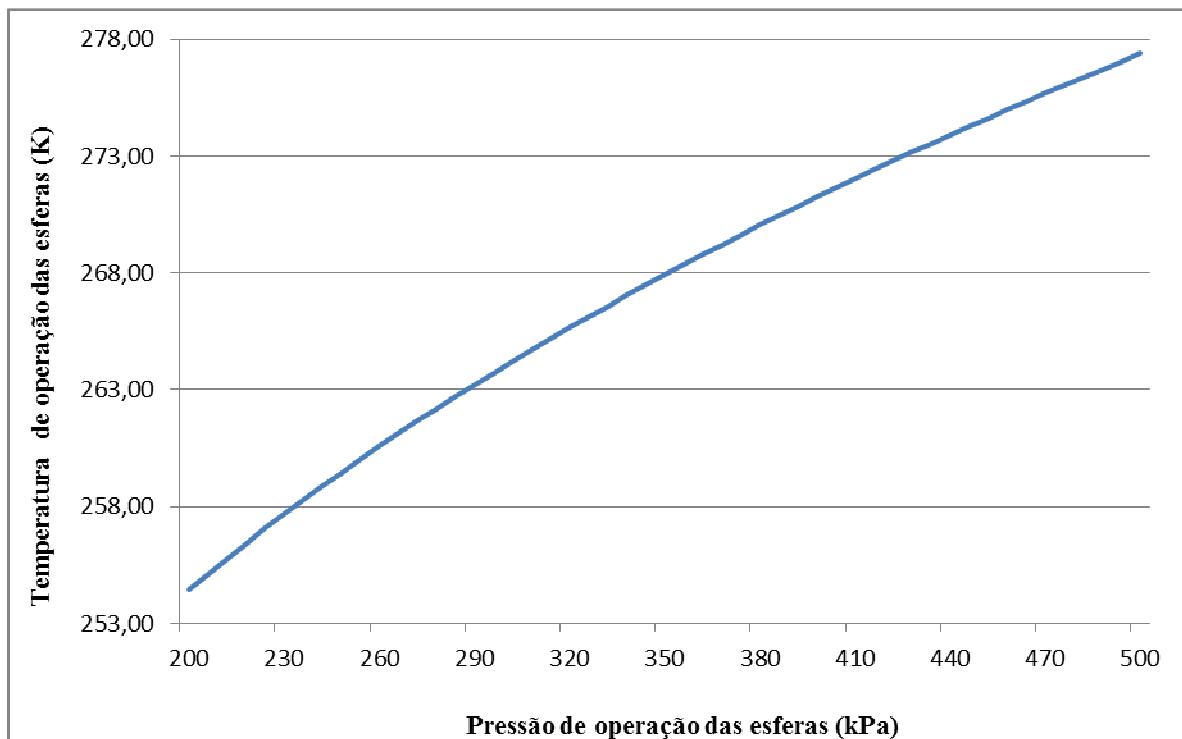


Figura 4.12 - Correlação entre a pressão e a temperatura de operação das esferas.

A proporcionalidade entre a temperatura e a pressão de operação das esferas se dá pelo mesmo motivo da proporcionalidade da temperatura e pressão de operação do vaso de flash. Do mesmo modo que o vaso, as esferas trabalham em equilíbrio líquido-vapor, logo, estão sempre na temperatura de saturação correspondente à pressão de trabalho.

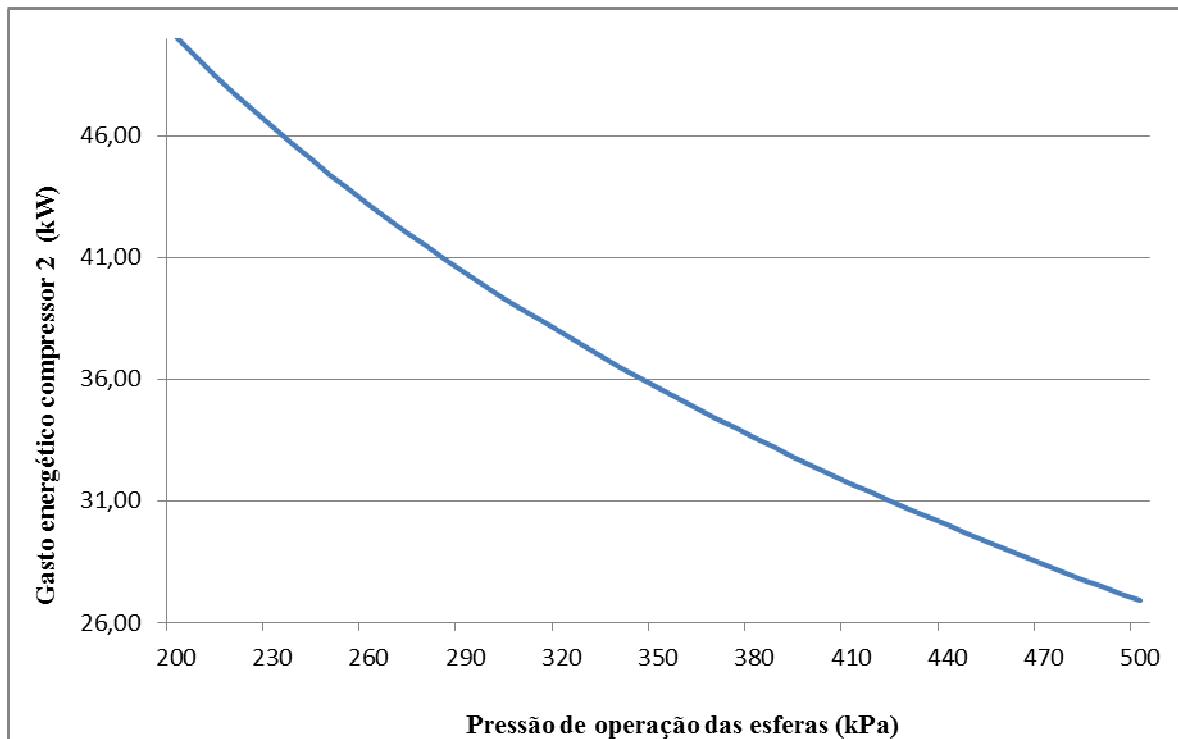


Figura 4.13 - Correlação entre a pressão de operação das esferas e o gasto energético do compressor 2.

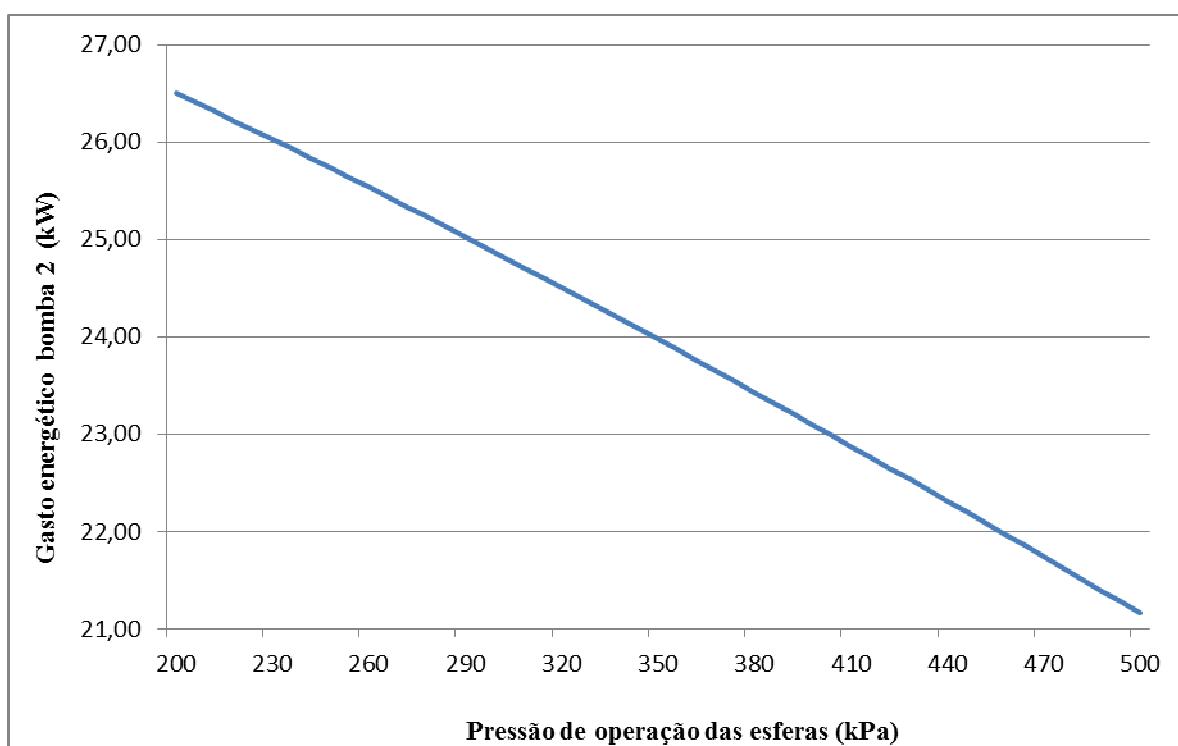


Figura 4.14 - Correlação entre a pressão de operação das esferas e o gasto energético da bomba 2.

Uma vez mais, observa-se o mesmo comportamento do gasto energético para os compressores e bombas subsequentes à esfera, quando comparados ao circuito de descarga do vaso de flash. Quanto maior a pressão de exausto das esferas, menor será o incremento de pressão necessário no compressor 2 e na bomba 2, menor seu gasto energético, e menor seu custo variável operacional.

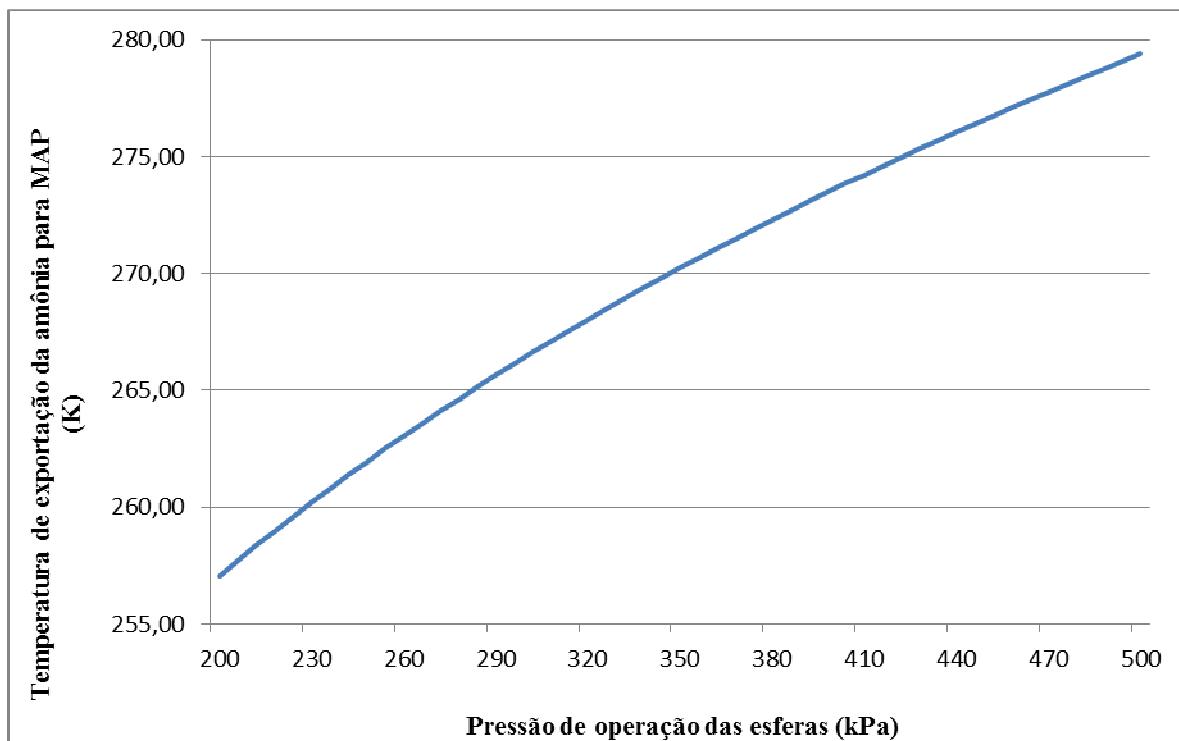


Figura 4.15 - Correlação entre a pressão de operação das esferas e a temperatura de exportação das esferas para as unidades produtoras de MAP.

Da Figura 4.15, observa-se que ao elevar a pressão de operação da esfera, a temperatura de exportação da amônia para o MAP eleva-se. Isso ocorre, pois, se a pressão de operação da esfera é maior, a temperatura de exausto da corrente líquida também será. Diferentemente de um compressor, a bomba imprime aumento de pressão em fluidos praticamente incompressíveis, logo, se a sucção da bomba opera com uma temperatura maior, por menor que seja o gasto energético no que diz respeito à pressão, a sua descarga também terá uma temperatura mais elevada.

Apesar de que a elevação da pressão de operação da esfera tenha vantagens em redução de custo variável operacional pela redução do gasto energético em equipamentos, as

desvantagens neste caso são mais significativas. A Figura 4.16 apresenta o gráfico que correlaciona a temperatura de exportação da amônia para as unidades de MAP e a pressão de vapor na corrente correspondente.

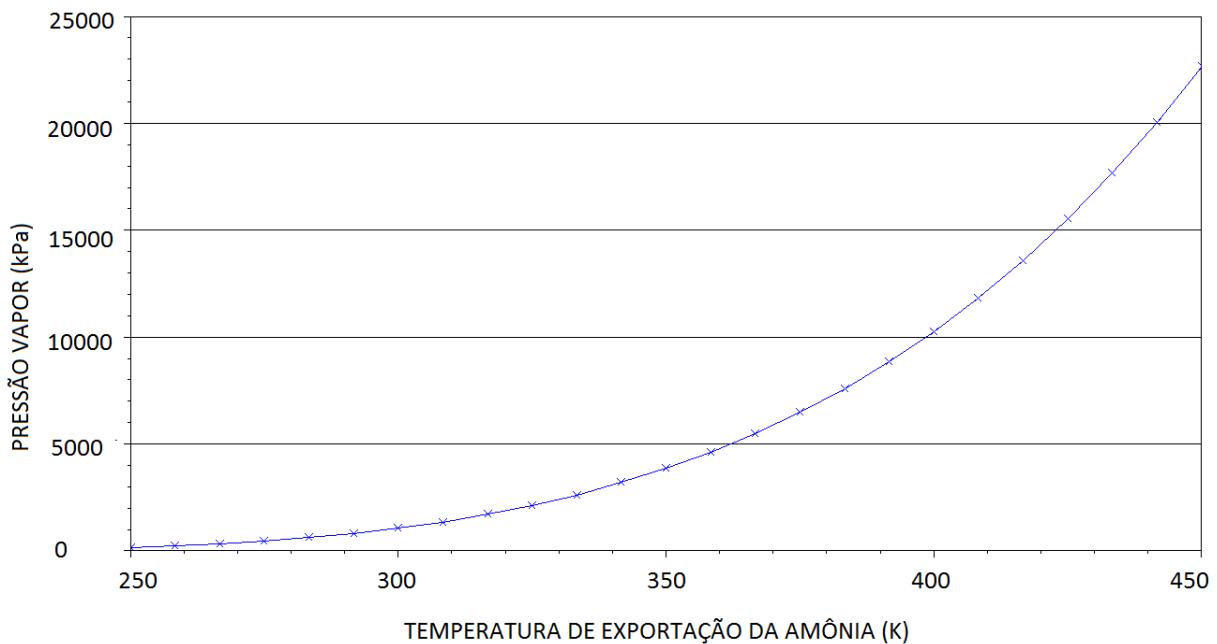


Figura 4.16- Correlação entre a temperatura de exportação de amônia para MAP e a pressão de vapor na corrente.

A pressão de vapor é a pressão exercida por um vapor quando este está em equilíbrio termodinâmico com o líquido que lhe deu origem em um sistema. O sistema alcança este equilíbrio quando a taxa de líquido vaporizado é igual à taxa de vapor condensado, em termos cinéticos. A pressão de vapor é uma medida da tendência de evaporação de um líquido. Quanto maior for a sua pressão de vapor, mais volátil será o líquido, e maior sua tendência de evaporação.

A partir da Figura 4.16, observa-se que quanto maior a temperatura de exportação da amônia, maior a sua pressão de vapor, ou seja, maior a sua tendência a evaporar, o que vem a comprovar o fato de que há formações de bolsões de vapor de amônia nas tubulações de exportação quando as unidades de MAP estão fora de operação para limpeza ou manutenção, o que é agravado pelo isolamento térmico antigo e ineficiente, o que deixa as linhas expostas

a temperaturas ambientes muitas vezes superiores a 40°C. Quando se retorna a operação da unidade, ocorre e a cavitação das bombas, constantes quebras e perda de produção de MAP. Pode-se concluir que, apesar de haver ganhos energéticos com a elevação de pressão de operação das esferas, as perdas com manutenção e produção demostram que esta elevação possui pontos prejudiciais ao fator de utilização da unidade.

#### **4.4 – Ajustes de parâmetros operacionais da unidade industrial**

Para realizar o ajuste de parâmetros operacionais no COCO da unidade industrial de descarga e estocagem de amônia líquida pressurizada do complexo químico industrial da empresa de fertilizantes, foram consideradas as seguintes premissas:

- A pressão e temperatura da carreta de descarga de amônia não influenciaram a unidade industrial, o que é um ponto extremamente positivo, dado que não seria possível alterar sua especificação, pois se trata de uma matéria prima externa. Foram mantidas, então, as condições em que a amônia é recebida atualmente, 298,15 K e 1.122,85 kPa;
- A elevação da pressão do vaso de flash demonstrou impactar positivamente no custo variável de operação da planta. Logo, esta variável foi elevada um pouco mais até 338,32 kPa. A elevação não foi maior por questões de segurança operacionais dos vasos de pressão, foi elevada até o limite de segurança operacional do equipamento;
- A elevação da pressão de operação da esfera apresentou impacto negativo na unidade, pois elevou a temperatura de exportação de amônia para as unidades produtoras de MAP. Logo, a pressão retornou a suas condições de projeto.

Os resultados da simulação da unidade industrial ajustada no software COCO são apresentados na Tabela 4.14.

Tabela 4.14 – Resultados da simulação da unidade industrial ajustada

Corrente	T (K)	P (kPa)	Vazão (t/h)
1	298,15	1.122,85	37,50
2	267,06	338,32	9,50
4	409,44	1.564,15	9,50
5	409,44	1.564,15	9,05
6	316,20	1.564,15	9,05
7	267,06	338,32	37,54
8	267,06	568,78	37,54
9	263,16	289,29	0,49
10	411,82	1.662,39	0,49
11	316,15	1.662,39	0,49
12	267,06	338,32	9,54
13	263,16	289,29	37,05
15	263,47	1.466,09	37,05
18	406,78	1.269,95	0,45
19	303,15	386,19	872,00
20	303,78	288,13	872,00
21	303,15	386,19	21,00
22	304,48	288,13	21,00

O simulador de processos COCO apresentou resultados com boa representatividade dos dados da unidade. Na Tabela 4.15 são apresentadas comparações de algumas variáveis de processo das unidades nos três cenários estudados, a simulação computacional da planta industrial com dados de projeto, a simulação com dados atuais de operação, e a simulação da unidade na sua condição ajustada proposta.

Tabela 4.15 – Comparaçāo entre os cenários de simulaçāo

Parāmetro / Simulaçāo	Projeto	Atual	Ajustada
P vaso flash (kPa)	281,44	318,71	338,32
T vaso flash (K)	262,49	265,54	267,06
P esferas (kPa)	289,29	367,74	289,29
T esferas (K)	263,16	269,19	263,16
Gasto energético compressor 1 (kW)	797,24	793,94	761,46
Gasto energético bomba 1 (kW)	6,18	5,42	5,01
Gasto energético compressor 2 (kW)	37,30	34,41	37,30
Gasto energético bomba 2 (kW)	25,04	23,65	25,04
T exportação MAP (K)	263,47	269,47	263,47

A partir dos resultados obtidos conclui-se que a condição operacional proposta pondera as alterações de variáveis, melhorando o sistema. Com a elevação da pressão de operação do vaso flash, obtém-se um ganho de 35,78 kW no compressor 1 e 1,17 kW na bomba 2, totalizando 36,95 kW quando comparado ao projeto. A temperatura de exportação da amônia por sua vez, permanece igual ao projeto.

Quando comparada à condição atual de operação, a situação proposta apresenta um ganho de 32,48 kW no compressor 1 e 0,41 kW na bomba 1. Por sua vez, apresenta uma elevação de consumo de energia de 2,89 kW no compressor 2 e 1,39 kW na bomba 2. Entretanto, ao considerar os quatro equipamentos mencionados, gera uma economia de 28,61 kW. Essa economia representa uma redução de custo variável de energia nestes equipamentos de 3,34%.

A situação proposta impacta em uma redução de 6K na temperatura de exportação para o MAP, o que contribui para a diminuição da pressão de vapor deste fluido nas tubulações da unidade, na diminuição da formação de bolsões de vapor de amônia, e na diminuição da ocorrência do fenômeno de cavitação das bombas, diminuindo os custos com manutenção e aumentando a disponibilidade das unidades produtoras de MAP.

## CAPÍTULO 5

### CONCLUSÕES E SUGESTÕES

#### 5.1 - Conclusões

A partir dos resultados obtidos com a elaboração deste trabalho, foi possível verificar que o simulador de processos livre COCO apresentou boa representatividade dos dados da unidade industrial de descarga e estocagem de amônia líquida pressurizada do complexo químico industrial.

Na simulação computacional dos dados de projeto da unidade, comprovou-se que o modelo baseado na equação de estado de Peng-Robinson é válido para amônia, nas faixas de pressão e temperatura da unidade industrial. A simulação dos dados foi fiel aos dados de projeto.

Na simulação computacional dos dados atuais de operação da unidade, observou-se que a alteração na especificação de recebimento da amônia, de 318,15 K e 1.760,29 kPa para 298,15 K para 1.122,85 kPa, não possui significância nas demais variáveis de processo da unidade. A elevação da pressão do vaso de flash de 281,44 kPa para 318,71 kPa, por sua vez, representa um ganho energético de 4,06 kW nos compressores e bombas da seção de descarregamento de amônia da unidade, quando comparada à condição original de projeto. A elevação da pressão de operação da esfera de 289,29 kPa para 367,74 kPa também impacta positivamente no consumo energético dos compressores e bombas da exportação, em 4,28 kW.

Entretanto, esta elevação tem um aspecto negativo, eleva em 6K a temperatura de exportação de amônia para as unidades produtoras de MAP. Isto impacta negativamente na unidade, pois, com o aumento da temperatura na linha, aumenta-se a pressão de vapor do fluido e a sua tendência a se volatilizar.

Como a unidade de amônia não opera continuamente, existem certos momentos em que a exportação é paralisada para limpeza e manutenção das unidades de MAP. Neste momento, formam-se bolsões de vapor de amônia no fluido estagnado na linha, que é agravado pelo isolamento térmico antigo e desgastado da unidade e pela elevada temperatura ambiente do Triângulo Mineiro. Ao retomar a operação, ocorre cavitação das bombas, o que ocasiona muitas quebras, custos de manutenção, e quebra de ritmo do MAP.

Por fim, na simulação computacional da unidade industrial de amônia com os parâmetros operacionais ajustados propostos, foi possível elevar o ganho energético nos compressores e bombas do descarregamento para 36,95 kW quando comparado ao projeto, ou 28,61 kW quando comparada à situação atual, através da elevação da pressão de operação do vaso de flash para 338,32 kPa. Isto representa uma redução de 3,34% no custo variável de energia destes equipamentos. Nesta simulação, retornou-se a pressão de operação das esferas para as condições de projeto, e observou-se que a temperatura de exportação de amônia atingiu novamente seus parâmetros originais.

## 5.2 – Sugestões

Este trabalho tem como sugestões para trabalhos futuros:

- Elaboração de um estudo de engenharia química avaliando quais as alternativas existentes, considerando as operações unitárias aplicáveis a fluidos como amônia, como resfriamento de linhas, flash de amônia nas unidades de MAP etc, para contornar os problemas decorrentes da volatilização da amônia ocasionando quebra de equipamentos e reduzir a temperatura da amônia na exportação para o MAP.
- Recuperar o isolamento térmico da unidade industrial de descarga e estocagem de amônia líquida pressurizada e das linhas de exportação para o MAP.
- Efetuar as modificações necessárias na unidade, nas válvulas e equipamentos, e ajustes nos parâmetros propostos na simulação.
- Realizar o acompanhamento de engenharia de processos da unidade nesta nova condição de operação e anotar as variáveis de processos.
- Retornar ao simulador de processos para validar esta nova condição e as sugestões propostas neste trabalho.

## **REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

AGARWAL, R.; LI, Y.; SANTOLLANI, O.; SATYRO, M.A.; VIELER, A.. Uncovering the Realities of Simulation – Part 1. CEP Magazine – Aiche, p. 42-52. May, 2001.

ARAÚJO, O. de Q. F. Modelagem Dinâmica de Processos, Nona Edição. Escola de Química – Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2003.

ASSOCIAÇÃO NACIONAL PARA DIFUSÃO DE ADUBOS. Disponível em <<http://www.anda.org.br>>. Acesso em: 26 fev. 2012.

BERTOLDI, O. J. Investigação de Estratégias de Otimização de Plantas Virtuais Usando os Softwares COCO, Scilab e Excel. Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, Brasil, 2012.

BERTUCCO, A. The Role of Process Simulation in Sustainable Industrial Development. In: Expert Group Meeting on: “Process Simulation and Sustainable Industrial Development: Present State-of-the-Art”. November 29- December 1<sup>st</sup>, 2004. San Marino, Italy.

BRAY, R.H. A Nutrient Mobility Concept of Soil-Plant Relationships. *Soil Science*, v. 78, n. 1, p. 9-22, 1954.

COCO SIMULATOR. Disponível em <<http://www.cocosimulator.org>>. Acesso em: 26 fev. 2012.

COPAS – COMPANHIA PAULISTA DE FERTILIZANTES. Informações Anuais-IAN. Rio de Janeiro, Comissão de Valores Imobiliários, 1994.

COX, R. K.; SMITH, J. F.; DIMITRATOS, Y. Can simulation technology enable a paradigm shift in process control? Modeling for the rest of us. *Journal of Computers and Chemical Engineering*, v. 30, n. 10-12, p. 1542-1552, 2006.

EMPRESA DE FERTILIZANTES. Fluxograma de Processo de Descarregamento, Estocagem e Transferência de Amônia. 2006

EMPRESA DE FERTILIZANTES. Boletins de Processo de Operação da Unidade de Descarregamento e Estocagem de Amônia. 2013.

FENGHOUR, A.; WAKEHAM, W.A.; VESOVIC, V.; WATSON, J.T.R.; MILLAT, J.; VOGEL, E. The Viscosity of Ammonia. *The Journal of Physical Chemistry*, v. 24, n. 5, p. 1649-1667, 1995.

GONÇALVES, R. V. Projeto Auxiliado por Computador de Processos Industriais Sustentáveis Usando os Softwares COCO e Scilab. Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, Brasil 2011. 126 p.

HANGOS, K.; CAMERON, I. *Process Modeling and Model Analysis, Volume 4*. London, Academic Press, 2001. 543 p.

KEMIRA, H.K. Chemical and Physical Specifications for Solid Fertilizers Including Tolerances, Product Quality, and Measuring Standards. In: *Phosphate Fertilizer Production Technology Workshop*. September 15-19, 2003. Brussels, Belgium.

KIISKI, H. Properties of Ammonium Nitrate based Fertilisers. University of Helsinki, Finland, 2009. 238 p.

KULAIF, Y. A Nova Configuração da Indústria de Fertilizantes Fosfatados no Brasil, Primeira Edição. Rio de Janeiro, Ministério da Ciência e Tecnologia, Centro de Tecnologia Mineral, 1999. 244 p.

LELE, G.S. Ammonia Storage: Selection and Safety Issues. Chemical Industry Digest, p. 85-90, May 2008.

MORAN, M.J.; SHAPIRO, H.N. Fundamentals of Engineering Thermodynamics, Fifth Edition. England, John Wiley & Sons, Inc., 2006. 832 p.

NAPOLEÃO, D.A. dos S. Determinação da Entropia de Mistura Amônia e Água para Aplicações em Processos de Refrigeração por Absorção. Universidade de Estado de São Paulo, Guaratinguetá, Brasil, 2003. 138 p.

NICODEMOS, R.M. Projeto Auxiliado por Computador de Processos Industriais: Análise de Flexibilidade. Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, Brasil, 2013. 90 p.

PERRY, R.H.; GREEN, D.W.; MALONEY, J.O. Perry's Chemical Engineers' Handbook, Seventh Edition, McGraw Hill Publishing, New York, 1997.

PETERS, M.S.; TIMMERHAUS, K.D.; WEST, R.E. Plant Design and Economics for Chemical Engineers, Fifth Edition. Boston , McGraw Hill Publishing, 2003. 988 p.

SEBORG, D.E.; EDGAR, T.F.; MELLICHAMP, D.A. Process Dynamics and Control, Second Edition. New Jersey, John Wiley & Sons, Inc., 2004. 713 p.

SIEGEL, N.R.; MELINE, R.S.; KELSO, T.M. High-Analysis Fertilizers from Phosphoric Acid and Conventional Ammoniating Materials. Journal of Agricultural and Food Chemistry, v. 10, n. 5, p. 350-361, 1962.

SINDEN, J.; LOURO, A. "Microsticker", a way of improving the agronomic efficiencies of micronutrients. In: Fertilizer Cono Sur Conference. November, 21-23, 2004. Punta del Este, Uruguay.

SMITH, J.M.; VAN NESS, H.C.; ABBOTT, M.M. Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química, Sétima Edição. Rio de Janeiro, LTC- Livros Técnicos e Científicos Editora S.A, 2007. 628 p.

SUPPES, G. J. Selecting Thermodynamic Models for Process Simulation of Organic VLE and LLE Systems. Department of Chemical Engineering, The University of Missouri-Columbia, 2006. Disponível em <<http://people.clarkson.edu/~wwilcox/Design/thermod.pdf>>. Acesso em: 10 out. 2011.

UNITED NATIONS INDUSTRIAL DEVELOPMENT ORGANIZATION – UNIDO; INTERNATIONAL FERTILIZER DEVELOPMENT CENTER – IFDC. Fertilizer Manual. Muscle Shoals, AL, USA, Kluwer Academic Publishers, 1998. 616 p.

VALDERRAMA, J.O. The State of the Cubic Equations of State. Industrial & Engineering Chemistry Research, v. 42, n. 8, p. 1603-1618, 2003.

VAN BATEN, J.; SZCZEPANSKI, R. A Thermodynamic Equilibrium Reactor Model as a CAPE-OPEN Unit Operation. The Journal of Computers and Chemical Engineering, v. 35, p. 1251-1256, 2010.

YOUNG, R.D.; HICKS, G.C.; DAVIS, C.H. TVA Process for Production of Granular Diammonium Phosphate. Journal of Agricultural and Food Chemistry, v. 10, n. 6, p. 442-447, 1962.

## APÊNDICE A

### SIMULAÇÕES COMPUTACIONAIS NO COCO

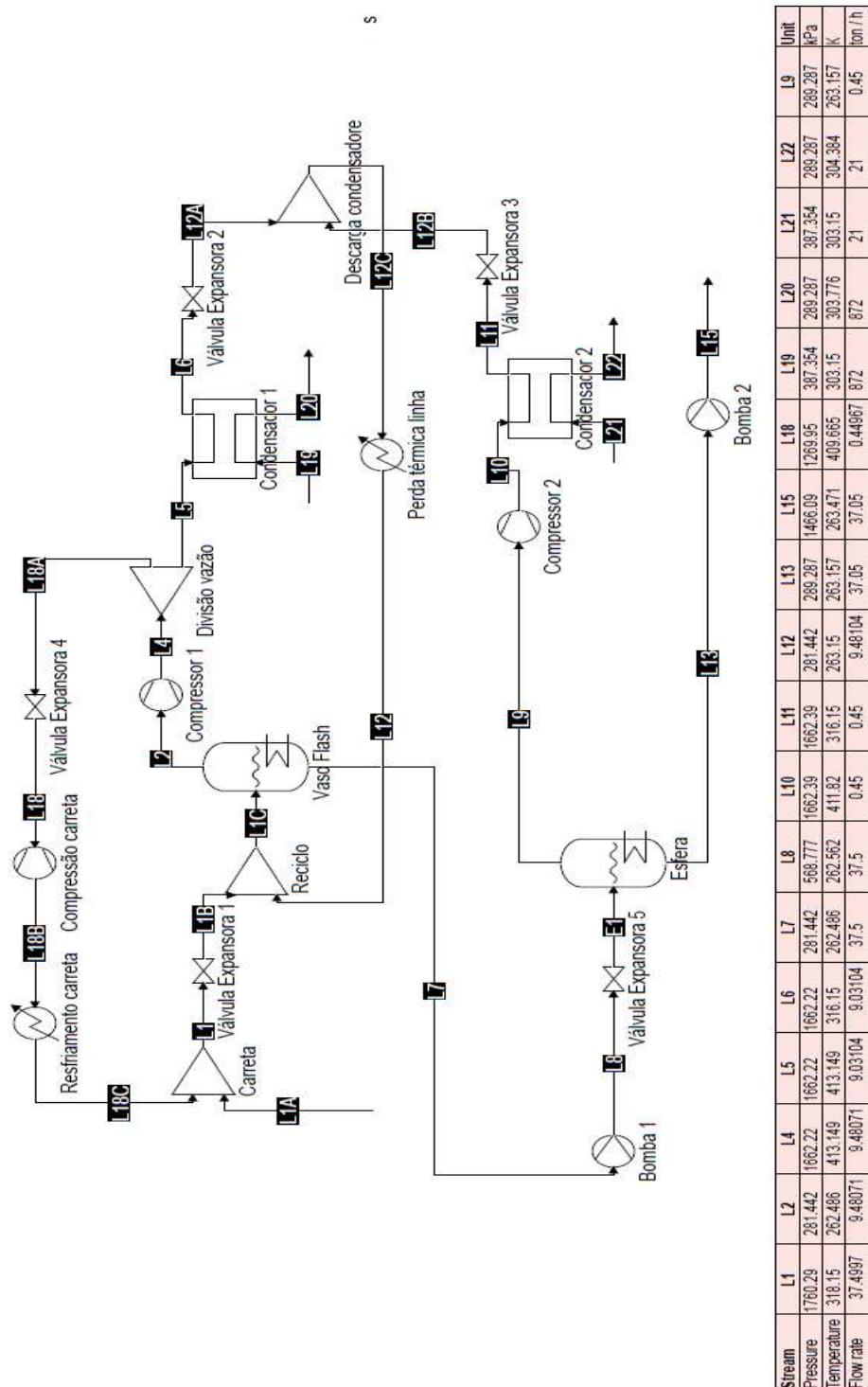


Figura A.1 – Simulação dos dados de projeto.

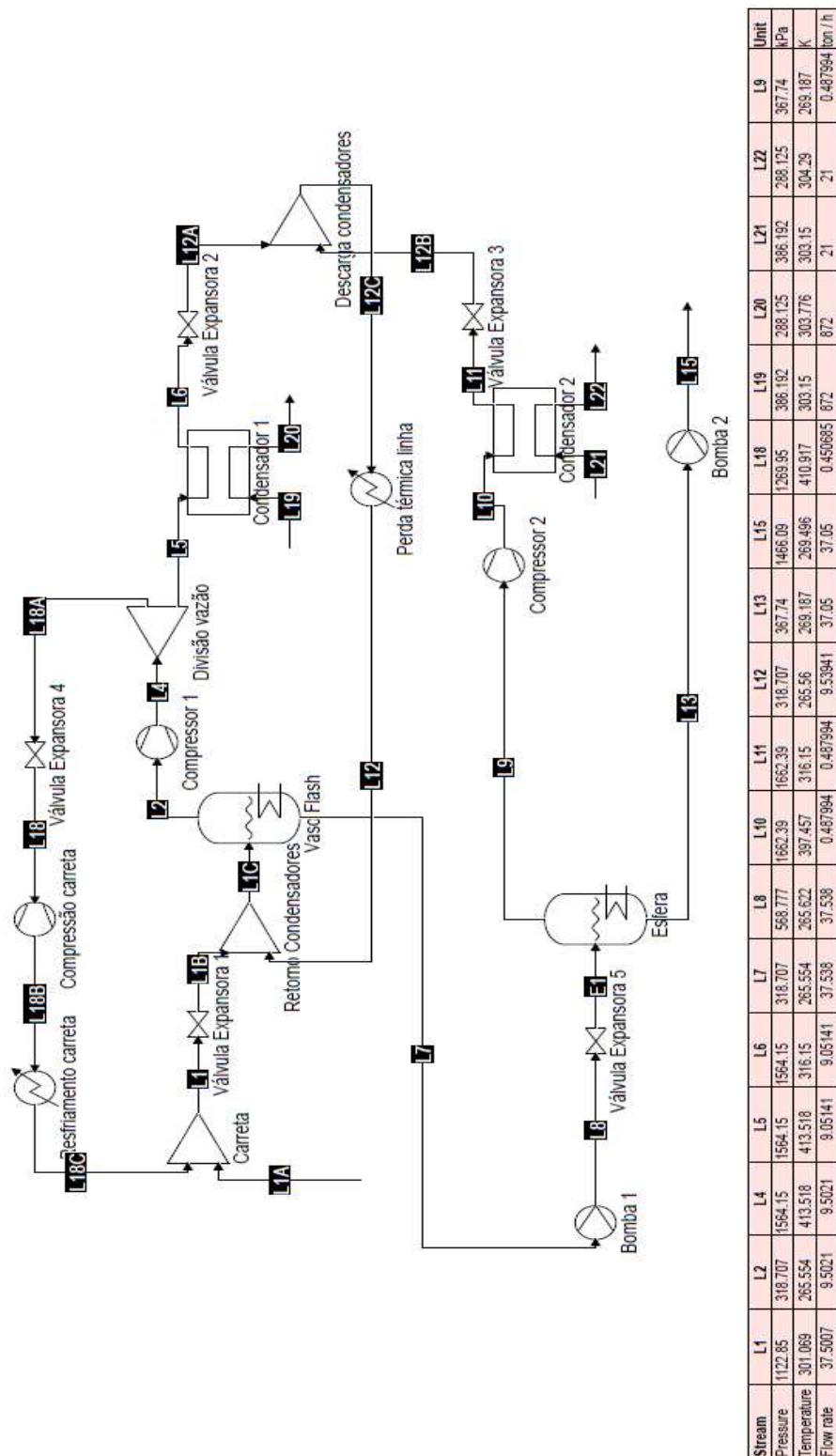
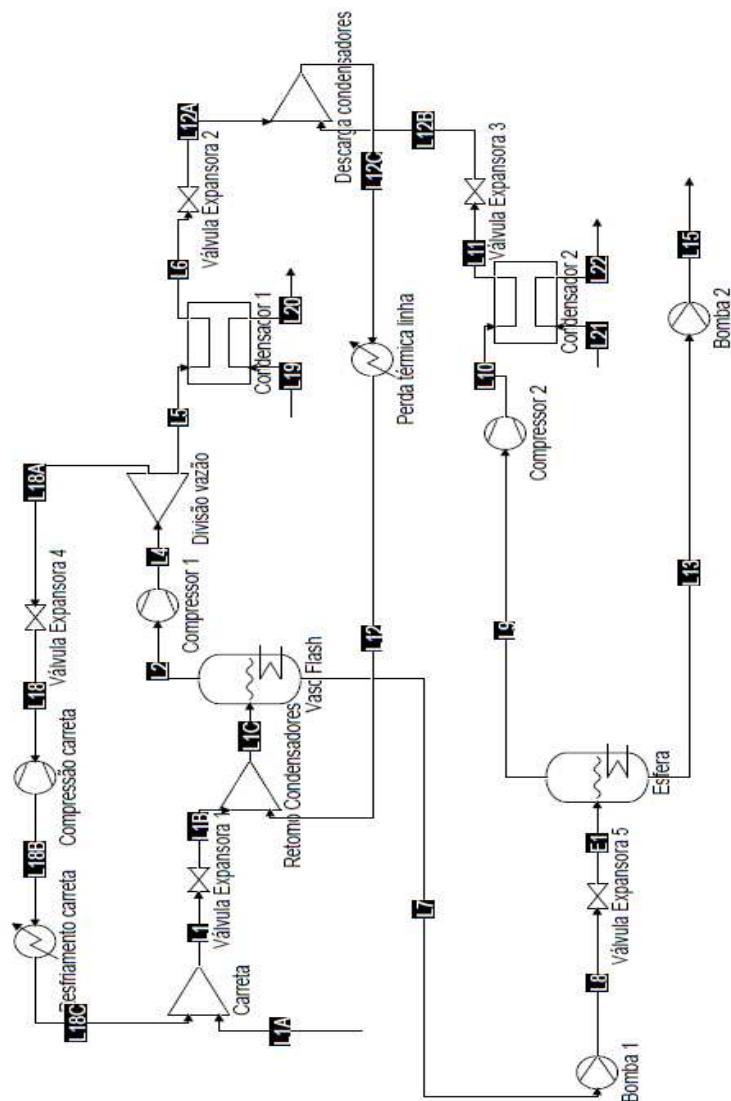


Figura A2 – Simulação dos dados atuais de operação.



Stream	L1	L2	L4	L5	L6	L7	L8	L9	L10	L11	L12	L13	L14	L15	L16	L17	L18	L19	L20	L21	L22	L9	Unit
Pressure	1122.85	339.32	1564.15	1564.15	1564.15	1564.15	588.777	338.32	1662.39	1662.39	1662.39	338.32	289.287	1466.09	1289.95	386.192	288.125	386.192	288.125	288.287	288.287	kPa	
Temperature	286.151	267.057	409.436	409.436	316.15	267.057	267.057	267.057	316.15	411.82	267.12	411.82	267.12	263.157	263.471	406.782	303.15	303.15	303.15	303.15	303.15	K	
Flow rate	37.502	9.49249	9.49249	9.49249	9.49249	9.49249	9.49249	9.49249	9.49249	9.49249	9.49249	9.49249	9.49249	0.45	0.45	9.49226	37.05	37.05	0.45	0.45	0.45	ton/h	

Figura A3- Simulação dos parâmetros ajustados.

## APÊNDICE B

### DADOS PARA ANÁLISE PARAMÉTRICA

Tabela B.1 – Dados de análise paramétrica da pressão da esfera

P Esferas (kPa)	T exportação amônia (K)	T Esfera (K)	Gasto Energético Compressor 2 (kW)	Gasto Energético Bomba 2 (kW)
200	257,03	254,45	50,04	26,50
206	257,70	255,13	49,26	26,41
212	258,34	255,78	48,50	26,31
218	258,98	256,43	47,76	26,22
224	259,59	257,06	47,05	26,12
230	260,20	257,67	46,36	26,03
236	260,79	258,27	45,69	25,93
242	261,37	258,87	45,04	25,83
248	261,94	259,45	44,40	25,74
254	262,50	260,01	43,78	25,64
260	263,05	260,57	43,18	25,54
266	263,58	261,12	42,60	25,44
272	264,11	261,66	42,02	25,34
278	264,63	262,19	41,46	25,24
284	265,14	262,71	40,92	25,13
290	265,64	263,22	40,38	25,03
296	266,13	263,72	39,86	24,93
302	266,62	264,22	39,35	24,82
308	267,09	264,70	38,86	24,72
314	267,56	265,18	38,37	24,61
320	268,02	265,66	37,89	24,51
326	268,48	266,12	37,42	24,40

332	268,93	266,58	36,96	24,30
338	269,37	267,03	36,51	24,19
344	269,80	267,48	36,07	24,08
350	270,23	267,92	35,64	23,98
356	270,66	268,35	35,22	23,87
362	271,07	268,78	34,80	23,76
368	271,48	269,21	34,39	23,65
374	271,89	269,62	33,99	23,54
380	272,29	270,04	33,59	23,43
386	272,69	270,44	33,21	23,32
392	273,08	270,85	32,83	23,21
398	273,47	271,24	32,45	23,10
404	273,85	271,64	32,08	22,99
410	274,22	272,02	31,72	22,88
416	274,60	272,41	31,36	22,76
422	274,96	272,79	31,01	22,65
428	275,33	273,16	30,67	22,54
434	275,69	273,54	30,33	22,42
440	276,04	273,90	29,99	22,31
446	276,40	274,27	29,66	22,20
452	276,74	274,63	29,34	22,08
458	277,09	274,98	29,02	21,97
464	277,43	275,33	28,70	21,85
470	277,77	275,68	28,39	21,74
476	278,10	276,03	28,08	21,62
482	278,43	276,37	27,78	21,51
488	278,76	276,71	27,48	21,39
494	279,08	277,04	27,18	21,28
500	279,40	277,38	26,89	21,16

Tabela B.1 – Dados de análise paramétrica da pressão do vaso de flash

P Vaso Flash (kPa)	T Vaso Flash(K)	T Exausto Compressor 1 (K)	Gasto Energético compressor 1 (kW)	Gasto Energético bomba 1 (kW)
200,00	254,45	446,29	1.054,35	7,82
205,00	255,02	444,52	1.040,23	7,72
210,00	255,57	442,78	1.026,48	7,62
215,00	256,11	441,10	1.013,09	7,53
220,00	256,64	439,45	1.000,04	7,43
225,00	257,16	437,85	987,32	7,33
230,00	257,67	436,29	974,90	7,23
235,00	258,17	434,76	962,78	7,13
240,00	258,67	433,27	950,94	7,03
245,00	259,16	431,81	939,36	6,93
250,00	259,64	430,39	928,05	6,83
255,00	260,11	428,99	916,99	6,73
260,00	260,57	427,63	906,16	6,62
265,00	261,03	426,30	895,56	6,52
270,00	261,48	424,99	885,17	6,42
275,00	261,92	423,71	875,00	6,32
280,00	262,36	422,46	865,03	6,22
285,00	262,79	421,23	855,26	6,11
290,00	263,22	420,02	845,67	6,01
295,00	263,64	418,84	836,26	5,91
300,00	264,05	417,68	827,03	5,81
305,00	264,46	416,54	817,97	5,70
310,00	264,86	415,42	809,06	5,60
315,00	265,26	414,32	800,32	5,49

## **ANEXO A**

**FISPQ AMÔNIA ANIDRA**

## FICHA DE INFORMAÇÕES DE SEGURANÇA DE PRODUTO QUÍMICO FISPQ

**Nome do produto:** AMÔNIA (NH<sub>3</sub>)

**FISPQ nº:** 01

Araucária Nitrogenados S/A

**Página** 1 de 11

**Data da última revisão:** 28 de abril de 2012

### **1. IDENTIFICAÇÃO DO PRODUTO E DA EMPRESA**

**Nome do produto:** AMÔNIA (NH<sub>3</sub>)

**Código interno de identificação do produto:** AMÔNIA ANIDRA (NH<sub>3</sub>)

**Nome da empresa:** Araucária Nitrogenados S/A

**Endereço:** Rua Eli Volpato, 999 - Tindiquera - Araucária - PR - Caixa Postal: 134 - CEP: 83707-720

**Telefone da empresa:** (41) 3641-1800

**Telefone para emergências:** (41) 3641-1881

**Fax:** (41) 3641-1721

**E-mail:** comercial@valefert.com

### **2. IDENTIFICAÇÃO DE PERIGOS**

**Perigos mais importantes:** Gás liquefeito sob pressão, tóxico e agressivo ao meio ambiente, de odor extremamente pungente, o que torna fácil a sua detecção pelo olfato mesmo a baixas concentrações. Devido à grande solubilidade em água, a Amônia, na forma gasosa, se dissolve nas mucosas dos olhos e trato respiratório, exercendo efeito irritante intenso e dano celular pela sua ação cáustica alcalina.

#### **Efeitos do produto**

**Efeitos adversos à saúde humana:** Efeito tóxico à saúde humana, o contato com a Amônia líquida pode causar severas queimaduras nos olhos e na pele. Sua ação tóxica sobre as mucosas interrompe a respiração e impede a visão, mesmo a baixas concentrações. Pode causar queimadura e asfixia. A concentração de 500 ppm causa irritação na garganta. 2000 ppm é perigoso para pequena exposição e 5000 ppm pode ser fatal até mesmo no caso de breve exposição.

**Inalação:** A inalação da Amônia gasosa, em grandes concentrações, pode causar morte.

**Contato com os olhos:** Amônia líquida pode causar severas queimaduras nos olhos e impede a visão, mesmo a baixas concentrações e na fase gasosa.

**Contato com a pele:** Amônia líquida é um irritante cutâneo que pode provocar queimaduras na pele.

**Ingestão:** Causa corrosão e dano imediato ao trato gastrintestinal.

**Queimadura:** A amônia líquida pode provocar queimaduras na pele.

**Efeitos ambientais:** Por ser muito solúvel em água e, mesmo em concentrações baixas, torna-se prejudicial à vida aquática. Animais expostos poderão sofrer danos teciduais e serem levados à morte. Queima as plantas por desidratação.

**Perigos físicos e químicos:** A amônia é um produto alcalino que libera calor quando reage com ácido. Em contato com Halogênios, Boro, Alquil Sulfatos 1.2 Dicloroetano, Óxidos de Etíleno, Platina, Triclorato de Nitrogênio e fortes oxidantes, pode causar reações extremamente exotérmicas ou explosivas. Em contato com metais pesados e seus compostos pode formar produtos explosivos. Em contato com cloro e seus compostos pode resultar a liberação de gás cloroamina. A amônia pode produzir significativa mistura explosiva quando em contato com hidrocarbonetos. O produto também é incompatível com aldeído acético, acroleína, hidrazina, ferrocianeto de potássio.

**FICHA DE INFORMAÇÕES DE SEGURANÇA DE PRODUTO QUÍMICO  
FISPQ**

**Nome do produto:** AMÔNIA (NH<sub>3</sub>)

**FISPQ nº:** 01

**Araucária Nitrogenados S/A**

**Página 2 de 11**

**Data da última revisão:** 28 de abril de 2012

**Perigos específicos:** A amônia se vaporiza rapidamente. O gás é mais leve do que o ar. A amônia é estável quando armazenada e usada sob condições normais de estocagem e manuseio. Acima de 450 °C pode decompor-se, liberando Nitrogênio e Hidrogênio, este último é altamente inflamável. Não ocorre polimerização.

**Principais sintomas:** A inalação pode causar dificuldade respiratória, broncoespasmo, queimaduras nas mucosas da boca, faringe e laringe, constrição e dor torácica e salivação. Dependendo da concentração e do tempo de exposição, o quadro respiratório pode evoluir com edema e espasmo de glote, asfixia, cianose, edema pulmonar, parada respiratória e morte. O contato da Amônia líquida com a pele pode causar queimaduras graves. A exposição dos olhos à Amônia na forma gasosa pode causar lacrimejamento, vermelhidão e inchamento das pálpebras. Os acidentes com Amônia líquida nos olhos são sempre graves, podendo causar perda permanente da visão. A exposição repetida ao produto pode causar bronquite crônica. Os sintomas de intoxicação por amônia iniciam-se com a irritação dos olhos, nariz e garganta, seguida de tosse, sufocação, dor no peito e vômitos.

**Classificação de perigo do produto químico e sistema de classificação usado:**

- Norma ABNT NBR 14725-2:2009 – (Adoção do Sistema Globalmente Harmonizado para classificação e Rotulagem de Produtos Químicos, GHS ONU) - Categoria 1.
  - Gás liquefeito, Gás tóxico.
- NFPA (National Fire Protection Association)
  - Saúde: 3
  - Inflamabilidade: 1
  - Reatividade: 0
  - Risco Específico: Corrosivo

**Visão geral de emergências:** Dependendo das proporções, isole e evacue a área. Procure bloquear o vazamento ou transferir o produto. Fique de costas para o vento. O acesso das pessoas às áreas contaminadas só deve ser permitido se estiverem usando roupas de proteção química e máscara com suplemento de ar.

**FICHA DE INFORMAÇÕES DE SEGURANÇA DE PRODUTO QUÍMICO  
FISPQ**

Araucária Nitrogenados S/A

Nome do produto: AMÔNIA (NH<sub>3</sub>)

FISPQ nº: 01

Página 3 de 11

Data da última revisão: 28 de abril de 2012

**Elementos apropriados da rotulagem**

ELEMENTOS DO RÓTULO	DADOS
Identificação do produto e telefone de emergência do fornecedor	<ul style="list-style-type: none"> <li>• <b>Nome comercial:</b> AMÔNIA (NH<sub>3</sub>)</li> <li>• <b>Sinônimo:</b> AMÔNIA ANIDRA, GÁS AMONÍACO.</li> <li>• <b>Telefone de emergência:</b> (41) 3641-1800</li> </ul>
Composição química	AMÔNIA ANIDRA (NH <sub>3</sub> )
Pictogramas de perigo	
Palavra de advertência	<b>PERIGO</b>
Frase de perigo	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Gás inflamável.</li> <li>• Contém gás sob pressão: pode explodir sob efeito do calor.</li> <li>• Fatal se inalado.</li> <li>• Causa queimadura severa a pele e dano aos olhos.</li> <li>• Tóxico para a vida aquática.</li> <li>• Tóxico se ingerido.</li> </ul>
Frases de precaução	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Mantenha afastado de fontes de calor e ignição. Não fume.</li> <li>• Não use em local sem ventilação adequada.</li> <li>• Administre oxigênio em caso de dificuldade respiratória, ou respiração artificial. Procure atendimento médico.</li> <li>• Em caso de derramamento, promova ventilação adequada para remover os vapores.</li> <li>• Em caso de fogo, use extintor de CO<sub>2</sub>, pó químico ou água em neblina.</li> <li>• Em caso de contato com os olhos, lave-os imediatamente com água em abundância levantando as pálpebras, não esfregue os olhos. Chame um médico.</li> <li>• Use equipamento de proteção individual apropriado (luvas de neoprene, roupas de proteção química, botas e máscara de filtro químico ou equipamento autônomo de respiração).</li> </ul>
Outras informações	<ul style="list-style-type: none"> <li>• A Ficha de Informações de Segurança de Produtos Químicos (FISPQ) deste produto químico perigoso pode ser solicitada via telefone, e-mail ou no site da empresa: <a href="http://www.valefertilizantes.com">www.valefertilizantes.com</a></li> </ul>

**3. COMPOSIÇÃO E INFORMAÇÕES SOBRE OS INGREDIENTES****Substância:** AMÔNIA (NH<sub>3</sub>)**Nome químico ou comum:** AMÔNIA (NH<sub>3</sub>)**Sinônimo:** AMÔNIA ANIDRA (NH<sub>3</sub>)**Nº CAS (Chemical Abstract Service):** 7664-41-7**Impurezas que contribuem para o perigo:** Nenhuma.

## FICHA DE INFORMAÇÕES DE SEGURANÇA DE PRODUTO QUÍMICO FISPQ

**Nome do produto:** AMÔNIA (NH<sub>3</sub>)

**FISPQ nº:** 01

Araucária Nitrogenados S/A

**Página** 4 de 11

**Data da última revisão:** 28 de abril de 2012

### 4. MEDIDAS DE PRIMEIROS-SOCORROS

**Medidas de primeiros-socorros:** Remova a vítima para o ar fresco. Chame um médico. Se a vítima não estiver respirando, aplique respiração artificial usando uma mascarilha. Remova roupas e calçados contaminados. Em caso de contato com gás liquefeito, descongele a parte afetada com água morna. ASSISTÊNCIA MÉDICA IMEDIATA É FUNDAMENTAL EM TODOS OS CASOS DE GRAVE EXPOSIÇÃO. A EQUIPE DE SOCORRO PARA RESGATE DEVE ESTAR EQUIPADA COM EQUIPAMENTOS DE RESPIRAÇÃO AUTÔNOMA E CONSCIENTE DOS RISCOS DE INFLAMABILIDADE E TOXICIDADE.

**Inalação:** Remova o acidentado para área não contaminada e arejada e administre oxigênio se disponível. Aplique manobras de ressuscitação em caso de parada cardiorrespiratória. Cuidado: Em caso de ressuscitação boca a boca pode haver queimadura química na pessoa que o está atendendo. Encaminhe o acidentado imediatamente ao hospital mais próximo.

**Contato com a pele:** Retire rapidamente as roupas e calçados contaminados e aplique um agente neutralizador (nome comercial Diphoterine). Em casos da não disponibilidade do mesmo, lave o local com água corrente em abundância. A seguir, utilize o neutralizante à base de ácido bórico (5%) ou água boricada (3%). Não esfregue o local.

**Contato com os olhos:** O atendimento imediato é fundamental. Os primeiros 10 segundos são críticos para evitar cegueira. Aplique agente neutralizador para os olhos (nome comercial Diphoterine). Em casos da não disponibilidade do mesmo, lave os olhos com água corrente em abundância, levantando as pálpebras para permitir a máxima remoção do produto. A seguir, utilize o neutralizante à base de ácido bórico (5%) ou água boricada (3%). Não esfregue os olhos com as mãos. Após estes cuidados encaminhe imediatamente ao médico oftalmologista.

**Ingestão:** Devido às características físicas da Amônia, os acidentes por ingestão são pouco prováveis, podendo ocorrer, entretanto, queimaduras na boca, faringe, esôfago e estômago. Nunca dê nada pela boca às pessoas inconscientes ou em estado convulsivo. O acidentado consciente e alerta pode ingerir água ou leite. Não provocar vômitos. Se os vômitos ocorrerem espontaneamente, a vítima deverá ser deitada de lado para prevenir a aspiração pulmonar. Encaminhar ao médico informando as características do produto.

**Quais ações devem ser evitadas:** Não induzir vômito. Não administrar líquidos a acidentado torporoso, inconsciente ou em crise convulsiva. **Não faça respiração boca-a-boca caso a vítima tenha inalado ou ingerido o produto.** Para estes casos utilize máscara de ressuscitação (mascarilha).

**Descrição breve dos principais sintomas e efeitos:** A Amônia é tóxica por inalação e tem efeito cáustico quando em contato com o corpo.

**Proteção do prestador de socorros:** Proteção respiratória adequada (equipamento autônomo ou máscara com adução de ar) e luvas de PVC.

**Notas para o médico:** A rápida penetração da Amônia líquida nos tecidos dos olhos pode provocar perfuração da córnea, catarata tardia, glaucoma, irite e atrofia da retina. Acidentes por inalação de gases irritantes requerem observação médica para a prevenção de edema pulmonar de instalação tardia, até 48 horas após a inalação. Pode ocorrer pneumonite química aguda na inalação de amônia em concentrações elevadas, mesmo em curtas exposições.

## FICHA DE INFORMAÇÕES DE SEGURANÇA DE PRODUTO QUÍMICO FISPQ

Nome do produto: AMÔNIA (NH<sub>3</sub>)

Araucária Nitrogenados S/A FISPQ nº: 01

Página 5 de 11

Data da última revisão: 28 de abril de 2012

### 5. MEDIDAS DE COMBATE A INCÊNDIO

**Meios de extinção apropriados:** Apresenta risco moderado ao fogo. Em casos de fogo em instalações, o melhor procedimento é estancar o fluxo de gás, fechando a válvula. Utilize água em neblina, CO<sub>2</sub> ou pó químico, para extinção da chama adjacente à válvula que controla o fornecimento do gás. Use água em neblina para resfriar os recipientes expostos ao fogo e interrompa o gás para proteção pessoal. A água reduz a concentração do gás devido à solubilidade da amônia. Para fogo, envolvendo Amônia líquida, usar pó químico ou CO<sub>2</sub> para combatê-lo.

**Meios de extinção não recomendados:** Evite a utilização de produtos halogenados.

**Perigos específicos referentes às medidas:** As águas residuais de controle do fogo podem causar poluição.

**Métodos especiais de combate a incêndio:** CUIDADO! Líquido corrosivo e gás sob pressão. Pode pegar fogo. Evacue todo o pessoal da área de risco. Não se aproxime da área sem máscara autônoma e roupa de proteção. Imediatamente resfrie os recipientes com jatos de água, observando uma distância máxima e tomando cuidado para não extinguir as chamas. Remova as fontes de ignição, se não houver riscos. Remova todos os cilindros da área de fogo, se não houver riscos. Enquanto isso continue a resfriar com jatos de água. Deixe o fogo queimar totalmente.

**Proteção das pessoas envolvidas no combate a incêndio:** Utilizar equipamentos de proteção individual, principalmente proteção respiratória. Em caso de fogo existe a possibilidade de decomposição com liberação de gases tóxicos. Utilize máscara autônoma ou máscara com ar mandado, e ainda roupas e luvas de PVC.

**Perigos específicos da combustão do produto químico:** Apresenta risco moderado quando exposto ao calor ou chama. Em presença de óleo e outros materiais combustíveis aumenta o risco de fogo. Sob ação de calor, pode se decompor liberando gases nitrosos tóxicos (NO<sub>x</sub>).

### 6. MEDIDAS DE CONTROLE PARA DERRAMAMENTO OU VAZAMENTO

#### Precauções pessoais

**Remoção de fontes de ignição:** Apresenta risco moderado quando exposta ao calor ou chama.

**Prevenção da inalação e do contato com a pele, mucosas e olhos:** Utilize equipamentos de proteção individual adequados. O acesso das pessoas nas áreas contaminadas só deve ser permitido se estiverem usando roupas específicas (em PVC) e proteção respiratória adequada, com filtros para gases ácidos (ou combinados) ou máscaras autônomas ou com adução de ar.

**Precauções ao meio ambiente:** Mantenha as pessoas distantes. Interrompa o vazamento se não houver riscos. Evite o contato com o solo e cursos d'água. Altas concentrações no ar põem em risco a vida humana, animal e vegetal. Os locais de armazenamento devem possuir diques de contenção.

**Métodos para limpeza:** Utilize equipamentos de proteção individual (roupas específicas em PVC e equipamento autônomo de proteção respiratória ou com adução de ar), isole a área, remova toda fonte de ignição e providencie ventilação adequada para dispersar o gás. Reduza o vapor do produto com neblina ou finos jatos de água.

**Diferenças na ação de grandes e pequenos vazamentos:** Para pequenos vazamentos, primeiro, isole a área em todas as direções em um raio de 30 metros. A seguir, proteja as pessoas no sentido do vento em um raio de 100 metros. Para grandes vazamentos, primeiro, isole a área em todas as direções em um raio de 60

## FICHA DE INFORMAÇÕES DE SEGURANÇA DE PRODUTO QUÍMICO FISPQ

Araucária Nitrogenados S/A

Nome do produto: AMÔNIA (NH<sub>3</sub>)

FISPQ nº: 01

Página 6 de 11

Data da última revisão: 28 de abril de 2012

metros. A seguir, proteja as pessoas no sentido do vento em um raio de 600 metros de dia ou 2.200 metros à noite.

### 7. MANUSEIO E ARMAZENAMENTO

**Manuseio:** Assegure ventilação suficiente ou a existência de exaustão no local para controlar a concentração ambiente em níveis baixos. Use sempre equipamentos de proteção individual (roupas de PVC, luvas de neoprene, botas e máscara com filtro químico ou equipamento autônomo de respiração).

**Medidas técnicas apropriadas:** Previna danos físicos aos tanques, cilindros, tubulações etc, e isole de substâncias incompatíveis.

**Prevenção da exposição do trabalhador:** Submeta todo sistema a um controle periódico de manutenção. A manutenção preventiva pode evitar vazamentos. Mantenha equipe permanentemente treinada.

**Prevenção de incêndio e explosão:** A amônia é inflamável e deve ser mantida distante de fontes de ignição.

**Precauções e orientações para manuseio seguro:** Para reduzir a possibilidade de risco à saúde, assegure ventilação suficiente ou existência de exaustão no local para controlar a concentração ambiente a níveis baixos. Utilizar sempre os equipamentos de proteção individual (Veja campo "Manuseio"). Evite contato com materiais incompatíveis e contaminações ambientais, conforme mencionado nos campos anteriores.

**Armazenamento:** Utilize sempre material especificado compatível com Amônia (tubulação: Aço Carbono – ASTM A 106; Tanques: Aço Carbono – normalizado - ASTM A 285/A 515/A 516). Sistemas a serem utilizados com amônia devem ser purgados antes com gás inerte. Quando não for possível eliminar a contaminação do ar, utilizar aço inoxidável.

#### Medidas Técnicas

**Condições adequadas:** Os locais destinados ao armazenamento deverão ser exclusivamente reservados para esta finalidade, bem ventilados e limpos, dotados de diques de contenção, sistema de combate a incêndio, sistema de resfriamento e abatimento quanto a vazamento. Dotar de sistema de válvula de segurança.

**Materiais para embalagem recomendados:** Não aplicável.

### 8. CONTROLE DE EXPOSIÇÃO E PROTEÇÃO INDIVIDUAL

#### Parâmetros de controle específicos

##### Limites de exposição ocupacional:

20 ppm / 14mg/m<sup>3</sup> até 48h semanais (NR 15 - Anexo 11).  
TLV-TWA – 25 ppm (17 mg/ m<sup>3</sup>) (ACGIH)  
TLV-STEL – 35 ppm (24 mg/ m<sup>3</sup>) (ACGIH)

**Indicadores biológicos:** Hemograma, plaquetas, gasimetria arterial. Vide quadro I da NR 7 da Portaria 3214/78 do Ministério do Trabalho e Emprego ([www.mte.gov.br](http://www.mte.gov.br)).

**Medidas de controle de engenharia:** Para reduzir a possibilidade de risco à saúde, assegure ventilação suficiente ou existência de exaustão no local para controlar a concentração ambiente a níveis baixos.

#### Equipamento de proteção individual apropriado:

Página 6 de 11

## FICHA DE INFORMAÇÕES DE SEGURANÇA DE PRODUTO QUÍMICO FISPQ

**Nome do produto:** AMÔNIA (NH<sub>3</sub>)

**FISPQ nº:** 01

Araucária Nitrogenados S/A

**Página** 7 de 11

**Data da última revisão:** 28 de abril de 2012

**Proteção dos olhos/face:** Use óculos de segurança contra produtos químicos e/ou protetores faciais.

**Proteção da pele e do corpo:** Utilize roupas de PVC e botas.

**Proteção das mãos:** Utilize luvas de PVC, neoprene, nitrílica ou latex natural de cano longo.

**Proteção respiratória:** Máscara Panorama com filtro para NH<sub>3</sub> ou combinado. Em grandes concentrações utilize máscara autônoma (pressão positiva) ou máscara com ar mandado. **Atenção:** máscaras com filtros mecânicos, não protegem trabalhadores expostos à atmosfera deficiente de oxigênio.

**Precauções especiais:** Dote a área de chuveiros de emergência e lava-olhos. Nunca coma, beba ou fume em área de trabalho. Pratique boa higiene pessoal principalmente antes de comer, beber e fumar.

### 9. PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS

**Estado físico:** Gás comprimido liquefeito.

**Forma:** Gás.

**Cor:** Incolor.

**Odor:** Odor característico, pungente, sufocante.

**pH:** Não aplicável.

**Ponto de fusão:** -77,73 °C (dados de literatura).

**Ponto de ebulição:** -33,35 °C (dados de literatura).

**Ponto de fulgor:** Não aplicável.

**Taxa de evaporação:** Não determinado.

**Inflamabilidade:**

**Limite inferior/superior de inflamabilidade ou explosividade:** 16% / 25%.

**Pressão de vapor:** Não aplicável.

**Densidade de vapor:** 0,597 (ar seco a 0 °C e 1 atm).

**Densidade:** (Gás a 21,1 °C, 1 atm): 0,71g/ml.

**Solubilidade:** Na água: solúvel (45,6% p/p a 25°C e 760 mmHg).

Em solventes orgânicos: solúvel em metanol (29,3% p/p) e etanol (21,0% p/p).

**Coeficiente de partição octanol/água:** Não determinado.

**Temperatura de auto-ignição:** 651 °C

**Temperatura de decomposição:** acima 450°C.

**Viscosidade:** 0,00118 Pa.s a 20°C e 95%.

### Outras informações

**Peso molecular:** 17 kg/kmol. Substância hidroscópica.

Apesar de a amônia possuir limites de explosividade, deve prioritariamente ser tratada como gás tóxico, não devendo ser esquecido, porém quando da realização de trabalhos a quente, já que apresenta características de inflamabilidade a altas temperaturas.

### 10. ESTABILIDADE E REATIVIDADE

**Estabilidade Química:** O produto é estável quando armazenado e usado sobre condições normais de estocagem e manuseio. Decompõe-se acima de 450 °C. Não ocorre polimerização.

**Reatividade:** Reage com os produtos relacionados abaixo.

**Possibilidade de reações Perigosas:** A combinação de amônia com mercúrio é altamente explosiva.

**Condições a serem evitadas:** Evite contatos com ácidos.

## FICHA DE INFORMAÇÕES DE SEGURANÇA DE PRODUTO QUÍMICO FISPQ

**Nome do produto:** AMÔNIA ( $\text{NH}_3$ )

**FISPQ nº:** 01

**Araucária Nitrogenados S/A**

**Página** 8 de 11

**Data da última revisão:** 28 de abril de 2012

**Materiais ou substâncias incompatíveis:** Halogênios, boro, 1,2 dicloroetano, óxidos de etileno, platina, tricloro de nitrogênio, oxidantes fortes. O produto é também incompatível com acrofeína, hidraxina, ferrocianeto de potássio, ácidos minerais não oxidantes, ácido sulfúrico, ácido nítrico, ácido orgânico, amida, anidridos orgânicos, isocianatos, acetato de vinila, óxidos de alcenos (etileno, propileno), epicloridrina, aldeídos, éteres, ouro, cobre. Destacam-se ainda as combinações com mercúrio, altamente explosivas.

**Produtos perigosos da decomposição:** Sob a ação do fogo pode decompor-se, liberando gases tóxicos.

### 11. INFORMAÇÕES TOXICOLOGICAS

#### **Informações de acordo com as diferentes vias de exposição**

**Toxicidade aguda:** Amônia é tóxica por inalação. Dependendo da concentração, o vapor de Amônia pode causar irritação imediata dos olhos, nariz e garganta, tosse e dificuldade de respirar. Exposição a elevadas concentrações, mesmo por curtos períodos, pode resultar em dano pulmonar. Pode ocorrer pneumonite química aguda. Edema pulmonar pode se instalar até 48 horas depois de exposições severas.

ACGIH: LC50 = 7338 ppm (1h, rato).

DL50 Oral = 350 mg/kg (rato).

**Toxicidade crônica:** Exposição reiterada a concentrações acima dos limites de tolerância para exposição ocupacional pode determinar distúrbios funcionais respiratórios.

**Genotoxicidade:** Em um estudo feito em humanos acerca dos efeitos genotóxicos da amônia, analisaram-se amostras de sangue de 22 trabalhadores expostos à amônia numa fábrica de fertilizantes e 44 trabalhadores não expostos. Um aumento na frequência de aberrações cromossômicas, aumento das trocas entre os cromatídeos irmãos e um aumento no index mitótico, comprovaram a genotoxicidade deste produto químico.

Não carcinogênico segundo a IARC, NTP e OSHA.

Não teratogênico.

Não tóxico à reprodução.

**Principais sintomas:** É um forte irritante do sistema respiratório superior e inferior. Os sintomas dependem da concentração inalada e da duração da exposição, podendo causar sensação de queimadura, tosse, respiração difícil, dor de cabeça, náuseas e eventualmente desmaio. Concentrações moderadas do vapor causam dermatite ou conjuntivite. Concentrações maiores ou contato com a pele e olhos causam queimaduras e inflamação dos olhos, com possível perda de visão. O contato com o tecido da pele ou com os olhos pode causar queimaduras frias.

**Efeitos específicos:** Não tem efeito carcinogênico, segundo a International Agency for Research on Cancer – IARC.

### 12. INFORMAÇÕES ECOLÓGICAS

#### **Efeitos ambientais, comportamentos e impactos do produto**

**Ecototoxicidade:** A Amônia é muito solúvel em água e mesmo em concentrações baixas pode se tornar prejudicial à vida aquática. Valores não encontrados.

**Persistência/degradabilidade:** O produto liberado tende à formação de hidróxido de amônio ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ). Valores não encontrados.

## FICHA DE INFORMAÇÕES DE SEGURANÇA DE PRODUTO QUÍMICO FISPQ

**Nome do produto:** AMÔNIA (NH<sub>3</sub>)

**FISPQ nº:** 01

Araucária Nitrogenados S/A

**Página** 9 de 11

**Data da última revisão:** 28 de abril de 2012

**Potencial bioacumulativo:** As plantas têm uma afinidade elevada com a Amônia gasosa. Valores não encontrados.

**Mobilidade no solo:** A amônia reage com a água podendo contaminar lençóis freáticos. Valores não encontrados.

**Outros efeitos adversos:** Devido à natureza corrosiva da Amônia, animais expostos a este produto poderão sofrer danos teciduais e ser levados à morte, dependendo da concentração ambiental. As plantas contaminadas com a Amônia podem adversamente ser afetadas ou destruídas.

### 13. CONSIDERAÇÕES SOBRE TRATAMENTO E DISPOSIÇÃO

**Métodos recomendados para tratamento e disposição aplicados ao:**

**Produto:** Não aplicável.

**Restos de produtos:** Não aplicável.

**Embalagem usada:** Não aplicável.

### 14. INFORMAÇÕES SOBRE TRANSPORTE

**Regulamentações nacionais e internacionais:**

**Terrestre:** Decreto nº 96.044 de 18.05.88 – Aprova o Regulamento para o Transporte Rodoviário de Produtos Perigosos.

**Fluvial:** Não encontrado.

**Marítimo:** IMDG – International Maritime Dangerous Goods Code.

**Aéreo:** ICAO-TI / IATA-DGR.

**Para produto classificado como perigoso para o transporte:**

**Número ONU:** 1005.

**Nome apropriado para embarque:** Amônia Anidra (NH<sub>3</sub>).

**Classe/subclasse de risco principal e subsidiário:** Classe/subclasse de risco principal: 2.3 (gás tóxico).

**Classe de risco subsidiário:** 8 (corrosivo).

**Número de risco:** 268.

**Grupo de embalagem:** Produto comercializado a granel.

**Informações especiais de embarque:** Os cilindros devem ser transportados em posição segura, em veículo bem ventilado. Cilindros transportados em veículo enclausurado, em compartimento não ventilado podem apresentar sérios riscos à segurança.

### 15. REGULAMENTAÇÕES

**Regulamentações:** As seguintes leis relacionadas são aplicadas a este produto. Nem todos os requerimentos são identificados.

O usuário deste produto é o único responsável pela obediência de todas as leis Federais, Estaduais e Locais.

- **DECRETO LEI 96044**

Aprova o regulamento para o transporte Rodoviário de Produtos Perigosos e dá outras providências.

- **PORTRARIA 204**

Instruções complementares ao Regulamento do Transporte Terrestre de Produtos Perigosos.

- **NBR 7500**

Símbolos de risco e manuseio para o transporte e armazenamento de materiais.

**FICHA DE INFORMAÇÕES DE SEGURANÇA DE PRODUTO QUÍMICO**  
**FISPQ**

**Nome do produto:** AMÔNIA (NH<sub>3</sub>)

**FISPQ nº:** 01

**Araucária Nitrogenados S/A**

**Página** 10 de 11

**Data da última revisão:** 28 de abril de 2012

**16. OUTRAS INFORMAÇÕES**

**Siglas utilizadas:**

ACGIH – American Conference of Governmental Industrial Hygienists

TLV-STEL (*Threshold Limit Value – Short Term Exposure Limit*) Limite de Exposição – Exposição de Curta Duração – ACGIH – é a concentração a que os trabalhadores podem estar expostos continuamente por um período curto sem sofrer irritação, lesão tecidual crônica ou irreversível ou narcose em grau suficiente para aumentar a predisposição a acidentes.

TLV-TWA (*Threshold Limit Value – Time Weighted Average*) Limite de Exposição – Limite de Exposição Média Ponderada no Tempo – ACGIH – é a concentração para a qual a maioria dos trabalhadores pode estar repetidamente exposta, dia após dia, considerando-se jornada de trabalho de 8h diárias e 40h semanais.

IARC (*International Agency for Research on Cancer*)

**Diphoterine:** Produto para primeiros socorros emergenciais empregado na descontaminação de pele e olhos em acidentes com agentes químicos agressivos, tais como ácidos e bases concentrados. Contém uma substância ativa não-toxica e não-irritante dissolvida em água que atua com eficácia imediata sobre tais agressores, interrompendo seu avanço, aliviando a dor e evitando que ocorra queimadura química.

**Necessidades especiais de treinamento:** Estabeleça por escrito um plano de emergência para ações em caso de vazamento de Amônia. Mantenha equipe treinada e realize treinamentos práticos periódicos.

**Uso recomendado e possíveis restrições ao produto químico:** O produto normalmente se destina à utilização como gás de refrigeração, componente básico para a fabricação de fertilizantes, Ácido Nítrico e Nitrato de Amônio.

**Referências bibliográficas:**

- Andrade Filho, A; Campolina, M.; Borges, M. Toxicologia na Prática Clínica. Belo Horizonte: Folium, 2005.  
 Associação Brasileira de Higienistas Ocupacionais. Limites de Exposição Ocupacional & Índices Biológicos de Exposição. São Paulo: ABHO, 2006.
- Guidance for Compilation of Safety Data Sheets for Fertilizer Material. European Fertilizer Manufacturers Association – EFMA, 1996.
- Hathaway, G.J.; Proctor, N.H. Proctor and Hughes' Chemical Hazards of the Workplace - Fifth Edition. New Jersey: John Wiley & Sons, 2004.
- International Agency for Research on Cancer. Overall Evaluations of Carcinogenicity to Humans. <http://monographs.iarc.fr/ENG/Classification/cirthgr01.php>. Last updated: 13 August 2007. Capturado na Internet em 24/10/2007.
- International Labour Office. Encyclopaedia of Occupational Health and Safety. 3 ed. Geneve, 1983.
- Manuais de Legislação Atlas. Segurança e Medicina do Trabalho. 60 ed. São Paulo: Atlas, 2007.
- Mendes, R. Patologia do Trabalho. 2 ed. São Paulo: Atheneu, 2003.
- Michel, O.R. Toxicologia Ocupacional. Rio de Janeiro: Revinter, 2000.
- Patnaik, P. Propriedades Nocivas das Substâncias Químicas. Belo Horizonte: Ergo, 2002.
- Wikipédia – Enciclopédia Livre – Internet
- CETESB – Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental ([www.cetesb.sp.gov.br](http://www.cetesb.sp.gov.br))
- Manual de Autoproteção: Produtos Perigosos – Manuseio e transporte Rodoviário – PP8 – Grupo Ambitec. São Paulo – SP– 8ª Edição. – Carlos Eduardo Viriato – 11/12/2006

**FICHA DE INFORMAÇÕES DE SEGURANÇA DE PRODUTO QUÍMICO  
FISPQ**

**Nome do produto:** AMÔNIA (NH<sub>3</sub>)

**FISPQ nº:** 01

**Araucária Nitrogenados S/A**

**Página 11 de 11**

**Data da última revisão:** 28 de abril de 2012

Hazardous Chemicals Desk Reference 4th Edition – Richar J. Lewis, SR – 1997  
Encyclopaedia Of Occupational Heath And Safet – 3th Edition- Luigi Parmeggiani – 1983;  
FUNDACENTRO (Fundação Jorge Dupart Figueiredo de Segurança e Medicina do Trabalho)  
[http://www.brown.edu/Departments/Visual\\_Art/documents/Ammonia.pdf](http://www.brown.edu/Departments/Visual_Art/documents/Ammonia.pdf). Acesso em 07/06/10.  
<http://www.tannerind.com/anhydrous-msds.html>. Acesso em 07/06/10.  
ABNT NBR 14725-4:2012