



Fundação Educacional do Município de Assis
Instituto Municipal de Ensino Superior de Assis
Campus "José Santilli Sobrinho"

EDUARDO GARCIA CAZZOLATO

**QUANTIFICAÇÃO DA RECUPERAÇÃO DE AMÔNIA VIA TORRE DE
LAVAGEM E BORBULHAMENTO DE GASES EM PROCESSO DE
HIDRATAÇÃO**

Assis

2012

EDUARDO GARCIA CAZZOLATO

QUANTIFICAÇÃO DA RECUPERAÇÃO DE AMÔNIA VIA TORRE DE
LAVAGEM E BORBULHAMENTO DE GASES EM PROCESSO DE
HIDRATAÇÃO

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao Instituto Municipal de Ensino Superior de Assis, como requisito do Curso de Graduação em Química Industrial.

Orientadora: Dr^a. Rosangela Aguilar da Silva

Área de Concentração: Ciências Exatas

Assis

2012

FICHA CATALOGRÁFICA

CAZZOLATO, Eduardo Garcia

Quantificação da recuperação de amônia via torre de lavagem e borbulhamento de gases em processo de hidratação / Eduardo Garcia Cazzolato. Fundação Educacional do Município de Assis - FEMA -- Assis, 2012.

42p.

Orientador: Rosângela Aguilar da Silva.

Trabalho de Conclusão de Curso – Instituto Municipal de Ensino Superior de Assis – IMESA.

1. Amônia. 2. Recuperação. 3. Volatilização

CDD: 660

Biblioteca da FEMA

QUANTIFICAÇÃO DA RECUPERAÇÃO DE AMÔNIA VIA TORRE DE LAVAGEM E BORBULHAMENTO DE GASES EM PROCESSO DE HIDRATAÇÃO

EDUARDO GARCIA CAZZOLATO

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao Instituto Municipal de Ensino Superior de Assis, como requisito do Curso de Graduação em Química Industrial, analisado pela seguinte comissão examinadora:

Orientadora: Dr^a. Rosangela Aguilar da Silva

Analisadora: M^a. Patrícia Cavani Martins De Mello

Assis

2012

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho ao meu pai e minha mãe, que me ajudaram a chegar a esta importante conquista.

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus pais que me incentivaram a concluir o curso.

Aos Professores e colegas de Curso, pois juntos chegamos aos nossos objetivos.

Em especial agradeço a minha Orientadora, Dra. Rosângela Aguiar da Silva.

A todos que, com boa intenção possibilitaram para que eu completasse meus objetivos.

RESUMO

Com a crescente expansão dos canaviais do Brasil para a fabricação de açúcar e álcool, cada vez mais o país necessita de fertilizantes que consigam suprir esta evolução e é necessário que haja processos mais eficientes que traduzam a evolução do setor agrícola. A necessidade de processos mais eficientes e mais rentáveis nos trouxe a preocupação de descobrir a quantidade de amônia recuperada e a influência da água de recuperação neste processo. No processo de hidratação de amônia anidra para a fabricação de adubos líquidos uma grande quantidade de amônia é volatilizada. O objetivo deste trabalho foi determinar a quantidade amônia recuperada em um processo de hidratação e a influência que tem a água de lavagem neste processo. Para avaliarmos a recuperação de amônia foi analisada em duplicata as águas de recuperação de amônia antes e depois da hidratação da amônia, sendo acompanhados os níveis do tanque de água de recuperação. O método de análise utilizado para a determinação de amônia foi o de volumetria de neutralização. Os resultados mostraram que a quantidade de água e sua concentração inicial de nitrogênio não têm grande influência na quantidade de amônia recuperada e que a quantidade de amônia recuperada foi de 1,14% da quantidade de amônia descarregada.

Palavras-chave: Amônia; Recuperação; Volatilização.

ABSTRACT

With the growing expansion of sugarcane plantations in Brazil for the manufacture of sugar and alcohol, increasing the need for fertilizer parents who can meet this development and there needs to be more efficient processes that reflect the evolution of the agricultural sector. The need for more effective and more profitable concern brought us to discover the amount of ammonia recovered from the water and the influence of this recovery process. In the process of hydration of anhydrous ammonia fertilizer for manufacturing a large quantity of liquid ammonia is volatilized. The aim of this study was to determine the amount recovered ammonia in a hydration process and the influence that has the wash water in the process. To evaluate the recovery of ammonia was analyzed in duplicate the recovery of ammonia water before and after hydration ammonia levels being accompanied water tank for recovery. The analysis method used for the determination of ammonia was volumetry of neutralization. The results showed that the amount of water and its initial concentration of nitrogen does not have great influence on the amount of ammonia recovered and the amount of recovered ammonia was 1.14% of the amount of ammonia discharged.

Keywords: Ammonia; Recovery; Volatilization.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1	Esquema do Ciclo do Nitrogênio	10
Figura 2	Reação simplificada da uréia	15
Figura 3	Reação da uréia em solos com ph menor que 6,3	15
Figura 4	Reação da uréia em solos com pH igual ou acima de 6,3.....	15
Figura 5	Tiofosfato de N-n-butiltriamida (NBPT)	17
Figura 6	Fosfato de N-n-butiltriamida (NBPTO) (Análogo de oxigênio)	17
Figura 7	Fluxograma de uma usina de amônia	22
Figura 8	Difusor de amônia anidra em água	23
Figura 9	Processo de Hidratação de Amônia Anidra.....	24
Figura 10	Mostra dois calorímetros simples. O da esquerda equipado com um termômetro digital e o da direita, com um termômetro a álcool.....	25

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Matérias primas alternativas para a produção de amônia e seus Custos	20
Tabela 2	Concentrações de amônia e nitrogênio em cada amostra	29
Tabela 3	Relação do teor de nitrogênio com a quantidade de água presente da torre de lavagem de gases	30
Tabela 4	Quantidade de nitrogênio recuperado por descarga de amônia	30

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	06
2. O SOLO	07
3. NITROGÊNIO	08
4. CICLO DO NITROGÊNIO	09
4.1. NITRIFICAÇÃO.....	10
4.2. DESNITRIFICAÇÃO	11
4.3. AMONIFICAÇÃO	11
4.4. ASSIMILAÇÃO	12
5. FERTILIZANTES NITROGENADOS	13
5.1. SOLUÇÃO DE URÉIA-NITRATO DE AMÔNIO (URAN).....	13
5.2. NITRATO DE AMÔNIO	14
5.3. URÉIA.....	15
5.3.1. Urease	16
5.3.2. Inibidor de Urease	17
5.4. SULFATO DE AMÔNIO.....	18
5.5. AQUAMÔNIA.....	19
6. PROCESSO DE PRODUÇÃO DE AMÔNIA	20
6.1. MATERIAS PRIMAS.....	20
6.2. PROCESSO DE OBTENÇÃO DE AMÔNIA.....	21
7. HIDRATAÇÃO DE AMÔNIA	23
8. APLICAÇÃO NO ENSINO MÉDIO	25
8.1 MATERIAIS	25
8.2 PROCEDIMENTO	26
9. METODOLOGIA	27
9.1. MATERIAIS E REAGENTES.....	27
9.2. AMOSTRAGEM.....	27

9.3 PROCEDIMENTO ANALÍTICO	28
9.3.1 Preparo da Solução de Carbonato de Sódio 0,05 mols/L.....	28
9.3.2 Preparo da Solução de HCl 0,1 mols/L.....	28
9.3.3 Padronização da Solução de HCl.....	28
9.3.4 Determinação da Concentração de Amônia	28
10. RESULTADOS E DISCUSSÕES	29
11. CONCLUSÕES	31
REFERÊNCIAS.....	32

1. INTRODUÇÃO

Atualmente o Brasil se destaca no cenário mundial como um dos maiores produtores de cana de açúcar. Para chegar a este patamar estes produtos apresentam grandes quantidades de fertilizantes sólidos e fluídos. Estes apresentam cada vez mais oscilação de preço devido à grande parte das matérias primas serem importadas (CANTARELLA; COSTA; VITTI, 2003).

A partir de 1997, a agroindústria sucroalcooleira precisou adaptar seu sistema de colheita de cana sem queima prévia para atender as restrições ambientais e isto fez com que todas as metodologias de tratamentos da cana tivessem que ser reformuladas, sendo necessário verificar desde equipamentos até os produtos que melhor se adaptavam a essas mudanças (ABDALLA; VITTI; YAMADA, 2006).

Nesse sistema de colheita da cana uma espessa camada de palha fica sobre o solo, estimando-se que no estado de São Paulo esse valor varia de 13 a 20 Mg ha⁻¹ de matéria seca (CANTARELLA; COSTA; VITTI, 2003).

Para a utilização de fertilizantes fluídos, principalmente os derivados da aquamônia, foram necessárias mudanças dos implementos, pois o excesso de palha dificulta a incorporação dos fertilizantes fluídos no solo.

Segundo Korndöfer et al. (1995) para a aplicação do fertilizante aquamônia é obrigatória uma profundidade de ± 15 cm para evitar perdas de nitrogênio por volatilização e isso fica cada vez mais difícil devido a grande quantidade de palha.

Outro problema é o processo de fabricação deste fertilizante, pois necessita de um grande investimento inicial, e seu processo de fabricação tem uma grande taxa de volatilização (ANDERSON; KORNDÖRFER; MUNDIM; SIMÕES, 1995).

O objetivo deste trabalho foi verificar a eficiência de um sistema de recuperação de gases por meio da análise da quantidade de amônia recuperada e avaliar se a quantidade de água de recirculação da torre influencia na quantidade de amônia recuperada.

2. O SOLO

O solo ajuda no crescimento e desenvolvimento dos vegetais, por ser um meio natural composto por materiais minerais e orgânicos. Para avaliar se o solo é fértil ele deve ter quantidades suficientes e balanceadas dos nutrientes necessários para as plantas (SILVA, 2008).

Com o uso correto dos nutrientes, o solo se torna responsável por 50% da produção de uma planta. As práticas corretivas do solo, como: a calagem, a fosfatagem, a potassagem, o uso de resíduos orgânicos e a prática da adubação mineral e orgânica, são utilizados com a finalidade de tornar o solo mais produtivo. A análise química é muito importante para a caracterização da fertilidade dos solos (SILVA, 2008).

O solo é uma das partes naturais do ambiente global e está em constante inter-relação com as águas superficiais, as águas subterrâneas, as rochas, o ar, as condições climáticas e com o ecossistema. (PÉREZ, 1997).

Envolvendo a superfície do planeta, os solos participam de seus principais ciclos vitais. Eles estão na base da reciclagem da cadeia de nutrientes originados das rochas e transformados pela ação da atmosfera, da água e da atividade biológica (LE SOL, 2007).

Por meio do processo de reciclagem, os solos também neutralizam as toxinas. No entanto, quando os dejetos urbanos, industriais e agropecuários ocorrem em excesso, os solos tornam-se incapazes de estocá-los e reciclá-los. (BORGGAARD, 2007).

3. NITROGÊNIO

Mais de 90% do nitrogênio contido na maioria dos solos é orgânico. Este nitrogênio orgânico é o principal produto da biodegradação de plantas e animais mortos no solo. Ele é eventualmente hidrolisado a NH_4^+ (nitrogênio inorgânico), que pode ser oxidado a NO_3^- (nitrogênio inorgânico) pela ação das bactérias presentes no solo (SANTOS, 2001).

O nitrogênio confinado no solo é muito importante para manter a fertilidade do solo, não é um produto significativo do desgaste mineral, ao contrário do fosfato ou potássio. A atmosfera é uma das fontes de nitrogênio do solo, o qual é transformado por bactérias fixadoras de nitrogênio através de um processo bioquímico.

As bactérias fixadoras de nitrogênio não fornecem nitrogênio suficiente para manter a fertilidade do solo. O nitrogênio inorgânico, proveniente de fertilizantes ou da água da chuva, é constantemente perdido, na maior parte, pela lixiviação. O húmus do solo, porém, serve como um reservatório de nitrogênio que as plantas precisam (SANTOS, 2001).

Um dos principais componentes das proteínas e da matéria viva é o nitrogênio. Plantas e cereais cultivados em solos ricos em nitrogênio não somente rendem mais, como também são frequentemente ricos em proteínas e, portanto, mais nutritivos (SANTOS, 2001).

4. CICLO DO NITROGÊNIO

O nitrogênio é um elemento químico essencial, pois participa da constituição de ácidos nucleicos, de proteínas e da clorofila. Qualquer um desses compostos é fundamental para a existência da vida nesse planeta (CHAGAS, 2006).

A maior fonte de nitrogênio da natureza é a atmosfera, na forma gasosa (N_2), numa proporção de 78% do ar, porém é muito difícil utilizar tal substância. Para repassar nitrogênio para os seres vivos (fixação de nitrogênio) e para suprir as necessidades de sobrevivência, existem três formas de fixação:

FIXAÇÃO FÍSICA – os raios elétricos vindos do céu (trovões e relâmpagos) transformam instantaneamente o gás N_2 em amônia (NH_3) que fica no solo e é útil para as plantas. Mas a quantidade de nitrogênio fixado dessa forma é muito pequena e insuficiente (BARBOZA, 2012).

FIXAÇÃO QUÍMICA – realizada por meio do uso de adubos (fertilizantes químicos ou estrume), que são ricos em amônia e sais nitrogenados que são rapidamente aproveitados pelos vegetais. É o modo de fixação mais comum (BARBOZA, 2012).

FIXAÇÃO BIOLÓGICA – realizada por bactérias do gênero *Rhizobium* que apresentam um metabolismo capaz de converter o N_2 do ar em sais nitrogenados que são liberados no solo e nutrem os vegetais. Esses micro-organismos podem ainda se associar a raiz de algumas plantas leguminosas (feijão, soja, alfafa, ervilha, trecho etc.), deixando o processo de nitrificação mais rápido ainda. Esse micro-organismo é conhecido como adubo verde (BARBOZA, 2012).

O nitrogênio dos vegetais é absorvido pelos animais através da alimentação e, tanto plantas quanto animais quando morrem, devolvem compostos nitrogenados para a natureza com o apoio dos decompositores (CHAGAS, 2006). Na figura 1 é apresentado o ciclo do nitrogênio.

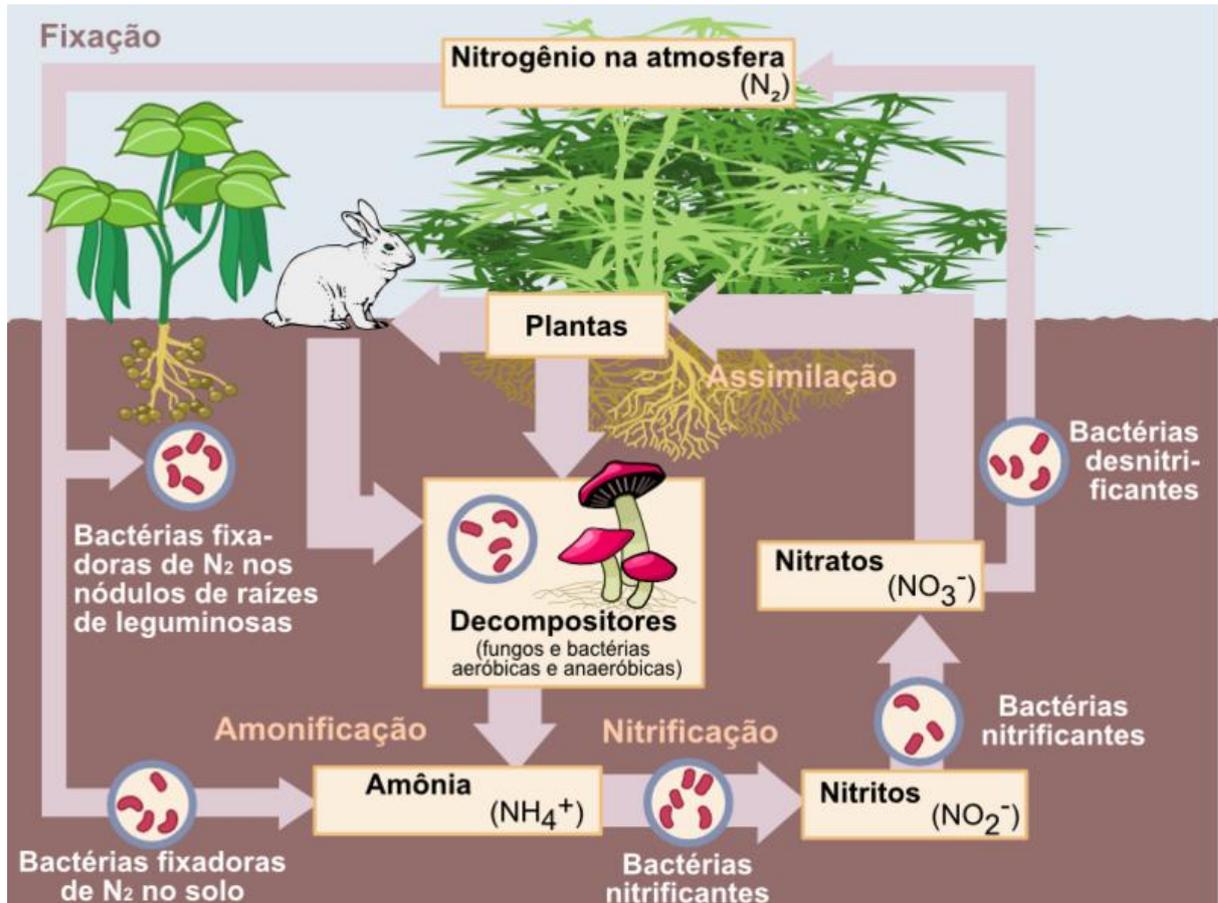


Figura 1 - Esquema do Ciclo do Nitrogênio

4.1. NITRIFICAÇÃO

Várias espécies de bactérias comumente encontradas nos solos são capazes de oxidar a amônia ou amônio. A oxidação do amoníaco, conhecida como nitrificação, é um processo que produz energia e a energia liberada é utilizada por estas bactérias para reduzir o dióxido de carbono, da mesma forma que as plantas autotróficas utilizam a energia luminosa para a redução do dióxido de carbono. Tais organismos são conhecidos como autotróficos quimiossintéticos. As bactérias nitrificantes quimiossintéticas, *Nitrosomonas* e *Nitrosococcus* oxidam o amoníaco a nitrito (LESSA, 2007).

4.2. DESNITRIFICAÇÃO

A desnitrificação é o processo pelo qual o azoto volta à atmosfera sob a forma de gás quase inerte (N_2). Este processo é realizado por algumas espécies de bactérias (*Pseudomonas* e *Clostridium*) em ambiente anaeróbico. Estas bactérias utilizam nitratos alternativamente ao oxigênio como forma de respiração e liberam azoto em estado gasoso (LESSA, 2007).

4.3. AMONIFICAÇÃO

Grande parte do nitrogênio encontrado no solo provém de materiais orgânicos mortos e estão sob a forma de compostos orgânicos complexos, tais como proteínas, aminoácidos, ácidos nucleicos e nucleotídeos. Estes compostos nitrogenados são, em geral, rapidamente decompostos em substâncias mais simples por organismos que vivem nos solos. As bactérias saprófitas e várias espécies de fungos são os principais responsáveis pela decomposição de materiais orgânicos mortos. Estes microrganismos utilizam as proteínas e os aminoácidos como fonte para suas próprias proteínas e liberam o excesso de nitrogênio sob a forma de amônio. Este processo é denominado amonificação. O nitrogênio pode ser fornecido sob a forma de gás amoníaco, mas este processo ocorre geralmente apenas durante a decomposição de grandes quantidades de materiais ricos em nitrogênio, como numa grande porção de adubo ou fertilizante. Em geral, a amônia produzida por amonificação é dissolvida na água do solo, onde se combina a prótons para formar o íon amônio (LESSA, 2007).

4.4. ASSIMILAÇÃO

Uma vez que o nitrato se encontra no interior da célula, é novamente reduzido à amônia. Este processo de redução requer energia, em contraste com o processo de nitrificação, que envolve oxidação do NH_2^+ e liberação de energia. Os íons amônio formados pelo processo de redução são transferidos a compostos carbonados para produzir aminoácidos e outros compostos orgânicos nitrogenados. Este processo é conhecido como aminação. A incorporação do nitrogênio em compostos orgânicos ocorre, em grande parte, nas células jovens e em crescimento das raízes. As etapas iniciais do metabolismo do nitrogênio parecem ocorrer diretamente nas raízes; quase todo o nitrogênio que ascende no xilema do caule já se encontra sob a forma de moléculas orgânicas, principalmente aminoácidos (LESSA, 2007).

5. FERTILIZANTES NITROGENADOS

Todos os fertilizantes nitrogenados derivam da amônia, matéria prima essencial para toda a linha de produção. Dela se fabrica o nitrato de amônio reagindo com ácido nítrico, uréia reagindo com dióxido de carbono, sulfato de amônio reagindo com ácido sulfúrico e fosfato monoamônio reagindo com ácido fosfórico (ABDALLA; VITTI; YAMADA, 2006).

Em termos mundiais, a participação desses fertilizantes na matriz nitrogenada era bem equilibrada até a década de 70, mas ao longo das últimas décadas ficou evidente o aumento da participação da uréia da referida matriz. Em 2006, esta participação chegou a 52%, e em 2011 alcançou 56%, segundo estimativas da IFA apresentadas no mês de dezembro/2011, em Nova Deli. Neste mesmo ano, a participação de uréia no Brasil, usando os dados de consumo aparente da ANDA, alcançou 52% (ABDALLA; VITTI; YAMADA, 2006).

5.1. SOLUÇÃO DE URÉIA-NITRATO DE AMÔNIO

Também denominado como Uran, este fertilizante líquido é produzido a partir de uma mistura em solução aquosa de uréia com nitrato de amônio na relação de 1:1 em concentração de nitrogênio, obtendo no final um produto com concentração de 32% de nitrogênio com uma faixa de pH entre 7,0 a 7,5 (ABDALLA; VITTI; YAMADA, 2006).

Os Estados Unidos são responsáveis por 50% da produção mundial e 75% do consumo mundial, enquanto que o antigo bloco soviético é responsável por 72 % das exportações mundiais (ABDALLA; VITTI; YAMADA, 2006).

Sua participação na matriz nitrogenada do mundo é de 6% e seu consumo mundial cresceu a uma taxa de 3% ao ano no período de 2002 a 2010.

No Brasil não existem dados confiáveis sobre a produção do Urânio. Os poucos pontos de produção existentes são artesanais a partir da dissolução dos produtos adquiridos no estado sólido (ABDALLA; VITTI; YAMADA, 2006).

5.2 NITRATO DE AMÔNIO

O nitrato de amônio é um produto sólido, perolado ou granulado que possui grande valor agrônômico por conter um radical nítrico e outro amoniacal, sofrer menor perda por volatilização e acidificar menos o solo, comparado aos demais fertilizantes nitrogenados (ABDALLA; VITTI; YAMADA, 2006).

O nitrato de amônio foi o produto de maior utilização no mundo desde a década de 20 e manteve esta liderança até a década de 80, quando alcançou, em 1988, um consumo aparente de 17,7 milhões de toneladas de nitrogênio. Em 2002, esse valor se situava em 13,6 milhões de toneladas de nitrogênio, apresentando uma baixa na utilização mundial (ABDALLA; VITTI; YAMADA, 2006).

Cerca de 80% da produção mundial de nitrato de amônio se concentra na Europa, Estados Unidos e na antiga União Soviética, sendo que estas regiões concentram 72% do consumo do produto (ABDALLA; VITTI; YAMADA, 2006).

No Brasil há um único produtor, a Vale Fertilizantes, com uma unidade em Cubatão, São Paulo, voltada ao mercado de fertilizantes, com capacidade de produção de 406.000 toneladas por ano (ABDALLA; VITTI; YAMADA, 2006).

5.3 URÉIA

É o mais importante adubo nitrogenado. Embora o fertilizante esteja incluído entre os chamados adubos minerais, é um composto orgânico. No início do século XIX, foi o primeiro composto orgânico sintetizado pelo homem, com base em matérias primas inorgânicas (RAIJ, 2011).

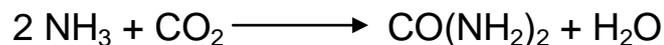


Figura 2 – Reação simplificada de produção da uréia

No Brasil esse produto responde por cerca de 60% dos fertilizantes nitrogenados comercializados. Há uma clara preferência da indústria pela fabricação da uréia em comparação com outras fontes sólidas de nitrogênio, devido ao menor custo e maior facilidade de produção (KISSEL; KOELLIKER, 1988).

A principal desvantagem da uréia é a grande perda de N por volatilização. Quando aplicada, a uréia sofre hidrólise enzimática liberando N amoniacal. Em solos com pH ácido, menor a 6,3 a perda de uréia pela volatilização do íon amônio é catalisada pela enzima urease, conforme figura 7 (KISSEL; KOELLIKER, 1988):

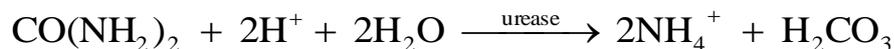


Figura 3 - Reação da uréia em solos com ph menor que 6,3

Em solos com pH maiores ou iguais a 6,3 a reação é:

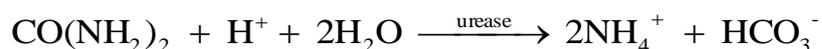


Figura 4 - Reação da uréia em solos com pH igual ou acima de 6,3

A reação de hidrólise consome prótons (H^+); assim, mesmo em solos ácidos, a uréia está sujeita a perdas de N por volatilização de NH_3 . Segundo Overrein & Moe (1967) a reação pode levar o pH do solo próximo de 9 nas imediações dos grânulos desse fertilizantes.

5.3.1. Urease

A urease é uma enzima extracelular produzida por bactérias, actinomicetos e fungos do solo ou, ainda, originada de restos vegetais (REYNOLDS, 1987). Sua atividade é aparentemente ótima em pH 8,5 a 9,0 (BREMNER; TABATANAI, 1972) e os valores de K_m (constante de Michaelis, é a medida de afinidade pelo substrato) aparentemente para uréia situam-se na faixa de 1,1 a 3,4 $mmol L^{-1}$ (TABATABAI, 1994).

A urease catalisa a hidrólise da uréia (composto orgânico) a CO_2 e NH_3 , sendo amplamente distribuída na natureza (GERBER; KANDELER, 1988). A velocidade da hidrólise da uréia é influenciada pelo tipo de vegetação, bem como pela quantidade aplicada. A intensidade do efeito da matéria orgânica na atividade da urease dependerá da sua disponibilidade como fonte energética para os microrganismos e também da facilidade de decomposição microbiana da matéria orgânica (CAMARGO; SANTOS, 1999). A análise da atividade de urease no solo pode fornecer uma indicação do potencial do solo em converter N orgânico em mineral, dando início ao processo de mineralização do N. A amônia, o principal produto da hidrólise da urease, podendo ter vários destinos, de acordo com as condições ambientais, sendo o N possível de ser imobilizado pelos microrganismos, absorvido pelos vegetais superiores, adsorvido pelos minerais de argila além de ser oxidado a nitrato, iniciando assim o processo de nitrificação (VICTORIA et al., 1992)

5.3.2. Inibidor de Urease

Para que ocorra um maior tempo hábil entre a aplicação e a incorporação da uréia, o inibidor de urease previne a hidrólise, reduz o pico de alcalinidade permitindo maior tempo para o deslocamento do N-NH₃ no solo e diminuindo a sua volatilização (AHMAD; BREMNER, 1995).

O inibidor ocupa o local de atuação da urease e inativa a enzima. Assim, retarda o início e reduz o grau de velocidade de volatilização de N-NH₃. O atraso da hidrólise reduz a concentração de N-NH₃ presente na superfície do solo diminuindo o potencial de volatilização de N-NH₃ e permite o deslocamento da uréia para horizontes mais profundos no solo.

O (tiofosfato de N-nbutiltriamida) – NBPT, não é um inibidor direto da urease. Ele tem que ser convertido ao seu análogo de oxigênio (fosfato de N-n-butiltriamida) – NBPTO – que é o verdadeiro inibidor (AHMAD; BREMNER, 1995). A conversão do NBPT em NBPTO é rápida em solos bem arejados (minutos ou horas), mas pode levar vários dias em condições de solos inundados (WATSON, 2000). As fórmulas estruturais desses compostos são apresentadas nas figuras 5 e 6.

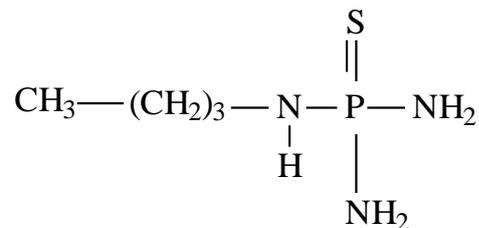


Figura 5 - Tiofosfato de N-n-butiltriamida (NBPT)

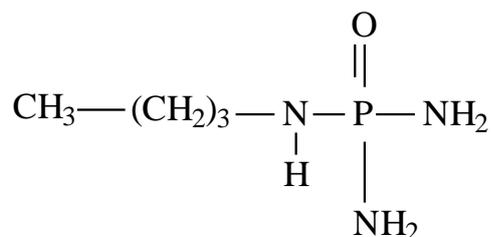


Figura 6 - Fosfato de N-n-butiltriamida (NBPTO) (Análogo de oxigênio)

Resultados obtidos em condições controladas de laboratório indicam redução da atividade da urease com o aumento da concentração do NBPT aplicado com ureia (CARMONA et al., 1990). CHRISTIANSON et al. (1990) observaram 68% de inibição na hidrólise da uréia com 0,01 g de NBPT por kg de uréia e 1,5 a 3 vezes menos perdas de N-NH₃ quando o valor foi aumentado para 1g kg⁻¹.

A volatilização de NH₃ ocorre quando fertilizantes que contém ou produzem NH₄⁺ são aplicados a solos com reação alcalina, situação em que a reação passa de amônio para amônia e libera um hidrogênio (CANTARELLA; COSTA; VITTI, 2003).

Portanto, em solos ácidos, como os que predominam no Brasil, ao contrário do que ocorre com a uréia, outros fertilizantes nitrogenados contendo N amoniacal, tais como o sulfato de amônio e o nitrato de amônio, tendem a manter a maior parte do N na forma NH₄⁺, que é estável.

5.4 SULFATO DE AMÔNIO

É um adubo de baixa higroscopicidade e excelentes propriedades físicas. Outra vantagem desse adubo é o alto teor de enxofre que contém cerca de 22%, não sendo superado neste aspecto por nenhum outro fertilizante, exceto enxofre elementar. As desvantagens desse adubo são o teor relativamente baixo de nitrogênio e seu elevado poder de acidificação (RAIJ, 2011).

Foi durante muito tempo um portador importante do nitrogênio nos fertilizantes, embora sua produção esteja em declínio. De uma produção correspondente a 2,5 milhões de toneladas anuais, 24% provêm da lavagem do gás da coqueria pelo ácido sulfúrico, para retirada da amônia (BRINK, SHREVE, 1997).

5.5 AQUAMÔNIA

A aquamônia ou amônia aquosa contendo de 15-20% de N (m/m), produzida por hidratação da amônia anidra, vem sendo usada no Brasil como fertilizante nitrogenado de solo em áreas cultivadas com cana-de-açúcar, podendo vir a ser empregada na adubação de outras culturas. Sua produção e utilização em formulação única em 20%, ou em suspensões contendo P e K, teve início no princípio dos anos 80 (BENDASSOLLI, IGNOTO, TRIVELIN, 2002).

6. PROCESSO DE PRODUÇÃO DE AMÔNIA

6.1. MATERIAS PRIMAS

A amônia é intermediária no processo de produção de fertilizantes e para produzi-la emprega-se o hidrogênio e o nitrogênio do ar, que se combinam pelo emprego de altas temperaturas e pressões na presença de catalisadores, o que exige instalações especiais e consome grande quantidade de energia, com um custo energético muito alto (CASTELLANE; CRUZ; FERREIRA, 1993).

Várias matérias primas e combustíveis são usadas para a produção de amônia, havendo como opção de fonte de hidrogênio o gás natural, o gás de refinaria, a nafta, o óleo pesado e o coque ou carvão, dependendo da disponibilidade e do custo da região onde será instalada a planta (ABDALLA; VITTI; YAMADA, 2006).

Com maior eficiência energética e menor custo de capital, o gás natural atualmente é usado para a produção de 75% da amônia no mundo (ABDALLA; VITTI; YAMADA, 2006).

A tabela 1 apresenta dados de consumo e custo de capital para diferentes matérias primas/combustível para a produção de amônia.

Matéria-prima/Combustível	Consumos de energia (G joule t-1 de amônia)	Custo de Capital (%)
Gás Natural	29	100
Nafta	32	116
Óleo pesado/Coque	36	160
Carvão	41	200

Tabela 2 - Matérias primas alternativas para a produção de amônia e seus custos

Segundo Isherwood (2005), para a produção de fertilizantes no mundo utiliza-se 1,2% de todo o consumo mundial de energia, sendo que, destes, 92,5% são usados

para a produção de fertilizantes nitrogenados. Boa parte desta energia é usada como matéria-prima e combustível, especialmente para a produção de amônia, por se tratar de um processo que requer elevado consumo de energia.

Dentre as quatro plantas de produção de amônia instaladas no Brasil, duas utilizam o gás natural como matéria prima, no caso a Fafen-BA, em Camaçari, BA, e a Fafen, em Laranjeiras, SE, ambas unidades de negócio da Petrobras (PETROBRAS, 2012). As outras duas unidades são da Vale Fertilizantes, a de Cubatão, SP, utiliza gás de refinaria e a de Araucária, PR, a utiliza resíduo asfáltico (ABDALLA; VITTI; YAMADA, 2006).

6.2. PROCESSO DE OBTENÇÃO DE AMÔNIA

Numerosas variações de pressão, de temperatura, de catalisador e de equipamento foram adotadas em usinas localizadas em todo o mundo, a partir do processo Haber original. Conforme fluxograma (figura 7) é apresentado o processo de obtenção de amoníaco, sendo o hidrogênio proveniente do vapor de água-hidrocarbonetos (gás natural) (BRINK; SHREVE, 1977).

Este sistema pode ser desmembrado na seguinte sequência de etapas coordenadas (BRINK; SHREVE, 1977).

- O gás da síntese do amoníaco é preparado pela reforma catalítica do hidrocarboneto gasoso no reformador primário a alta pressão, e com vapor de água superaquecido; e com ar, no reformador secundário para injetar-se o nitrogênio. A quantidade de ar é ajustada para garantir que a razão molar H_2/N_2 seja de 3 para 1;
- O CO é convertido a CO_2 pela reação de deslocamento com o vapor de água H_2O (reformador a vapor), catalisada pelo óxido de ferro;
- O CO_2 é removido pela solução quente de K_2CO_3 reativada (com a regeneração no refervedor dando CO_2);

- O processo é seguido, pela metanação (reação de dióxido ou monóxido de carbono com hidrogênio para a formação de água e metano), pois assim ele é retirado do sistema e não vai para o reator da síntese;
- A mistura 3/1 de hidrogênio e nitrogênio isenta de CO, é comprimida a 150-200 atm, ou mais, e misturada aos gases recomprimidos da recirculação. Os gases passam então para um trocador de calor secundário, refrigerador e separador, para remoção do amoníaco residual;
- No conversor de Amônia, os gases são aquecidos, num trocador de calor em contracorrente até a temperatura da reação e reagem em presença do catalisador, depois do que são resfriados e a maior parte do amoníaco é liquefeita;
- Uma parte dos gases é purgada, para obstar o acúmulo adverso de diluentes, como o metano ou o argônio, e o restante é recomprimido para recirculação;
- O gás purgado é remetido para o reformador primário;

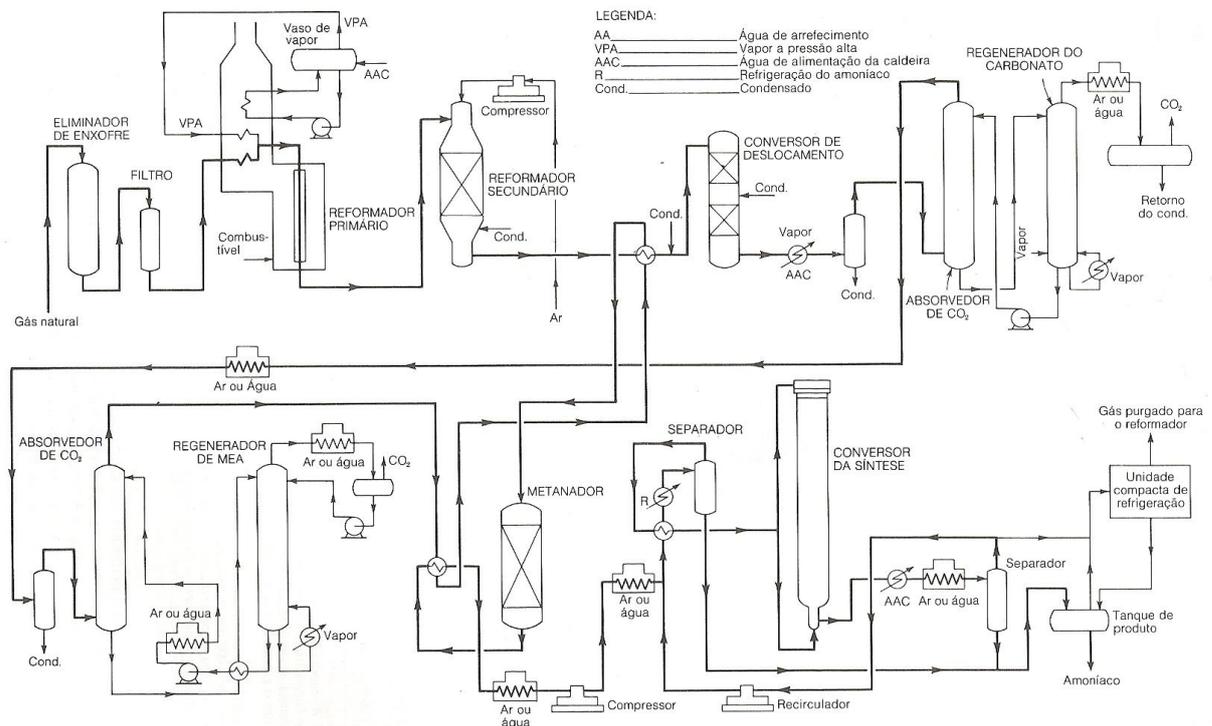


Figura 7 - Fluxograma de uma usina de amônia.

7. HIDRATAÇÃO DE AMÔNIA

Conforme (figura 8) a aquamônia é produzida pela reação de amônia e água e um choque num difusor dentro de um encanamento. A amônia é introduzida por uma tubulação a qual está conectada ao tanque de transporte por meio de engate rápido (ANDERSON; KORNDÖRFER; MUNDIM; SIMÕES, 1995).

No processo de hidratação de amônia anidra é primeiramente necessário que seja colocado uma quantidade de água no sistema, sendo esta quantidade de água proporcional à quantidade de amônia que vai ser hidratada (BENDASSOLLI, IGNOTO, TRIVELIN, 2002).

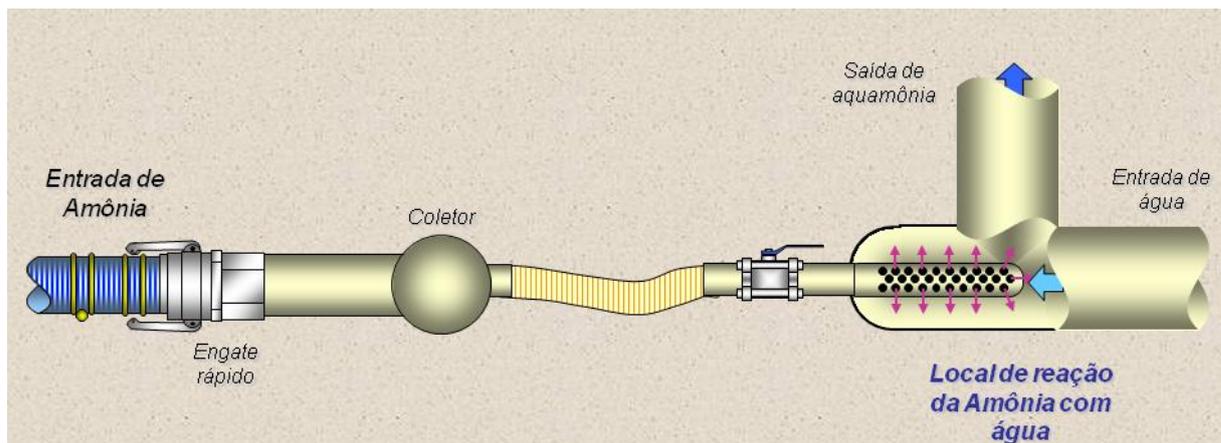


Figura 8 - Difusor de amônia anidra em água

A amônia é recebida no sistema com 5 Kg/cm^2 de pressão e reage com a água que está sendo recircula do tanque de dissolução. A reação é exotérmica e eleva a temperatura da solução até $50\text{-}60 \text{ }^\circ\text{C}$, sendo necessário seu resfriamento para $30 \text{ }^\circ\text{C}$ ou mesmos para que o produto retorne ao tanque de dissolução. O resfriamento é feito utilizando-se um trocador regenerativo, que resfria o produto e o retorna para o tanque de onde foi retirado. Desta forma, o tanque que continha água no início do processo fica com uma solução diluída de aquamônia, sendo que sua concentração vai se elevando durante o processo, de forma que quando toda a carga do caminhão for processada, isto após cerca de 4 horas de operação, o tanque conterà uma

solução de aquamônia com 20% de nitrogênio, como produto final do processo (ANDERSON; KORNDÖRFER; MUNDIM; SIMÕES, 1995).

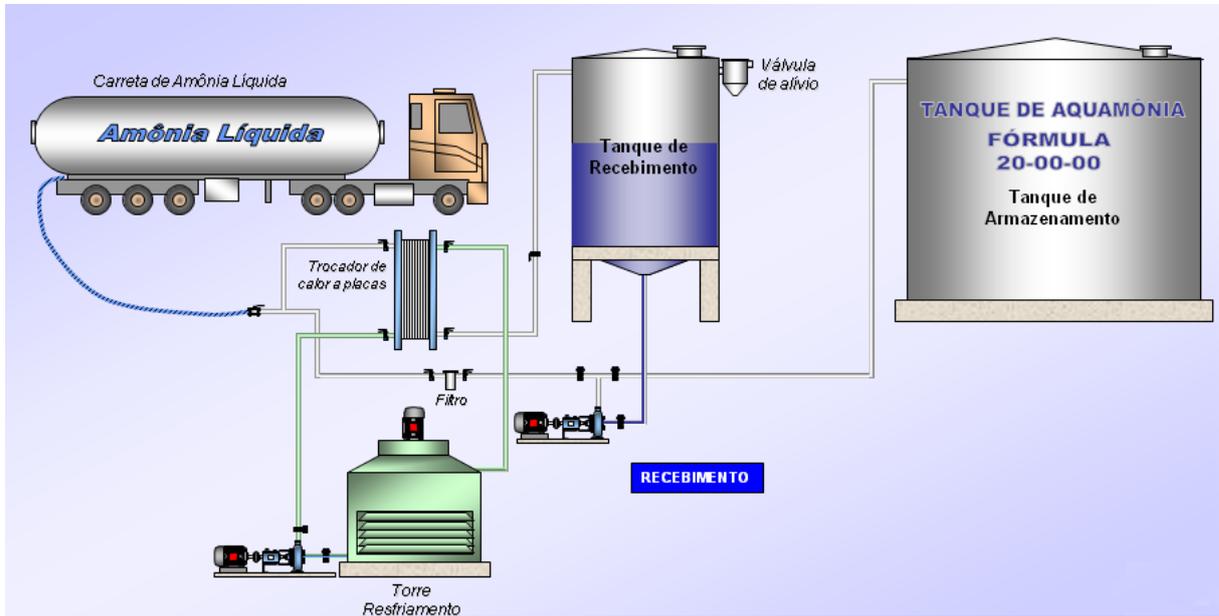


Figura 9 - Processo de Hidratação de Amônia Anidra

8. APLICAÇÃO NO ENSINO MÉDIO

Para exemplificar o que ocorre na reação de hidratação da amônia anidra, será realizado um experimento de termoquímica bem simples como ferramenta para os cálculos de entalpia de alguns produtos.

Serão utilizados materiais encontrados diariamente pelas pessoas e de baixo custo.

8.1 MATERIAIS

Para a execução do experimento são necessários os seguintes materiais:

- Recipiente de isopor (usado para manter a temperatura de mamadeiras, latas de bebidas etc.);
- Termômetro de álcool ou termômetro digital, para medir temperaturas entre 20 e 60°C (facilmente obtido no comércio).
- Fermento biológico (fermento de pão) fresco ou desidratado.
- Água oxigenada comercial a 10 volumes.

A figura 10 apresenta dois modelos de calorímetros simples para serem utilizados em aulas do ensino médio.



Figura 10 – Modelos de calorímetros simples. O da esquerda equipado com um termômetro digital e o da direita, com um termômetro a álcool.

8.2 PROCEDIMENTO

- Cortar um porta-lata de isopor e para adaptar uma tampa.
 - Fazer um furo e adaptar um termômetro, verificando que ele está bem inserido.
 - Fazer outro furo bem pequeno ao lado para que ocorra a saída de gases do frasco.
 - Colocar no interior do compartimento de isopor um frasco de 100 mL de água oxigenada a 10 volumes.
 - Medir exatamente a temperatura da solução. Essa será a temperatura inicial (T_i)
 - Adicionar aproximadamente meia colher de chá de fermento biológico, e tampar rapidamente o calorímetro. O furo previamente feito na tampa do calorímetro permite a saída do gás oxigênio produzido.
 - Agitar suavemente para misturar bem o fermento com a água oxigenada, e observar cuidadosamente a variação da temperatura do sistema, até atingir um valor máximo estabilizado. Essa será a temperatura final (T_f). Calcule ΔT ($\Delta t = T_f - T_i$).
- Com este experimento é possível verificar a liberação de calor (reação exotérmica) e também fornece o ΔT necessário para o cálculo da entalpia da reação (BRAATHEN; FONTES; LUSTOSA; SEVERINO, 2008).

9. METODOLOGIA

9.1 MATERIAIS E REAGENTES

- Balão de 1000 mL
- Balão de 250 mL
- Bureta de 25 mL
- Suporte para bureta
- Pipeta volumétrica de 1 mL
- Pipeta volumétrica de 2 mL
- Erlenmeyer de 250 mL
- Proveta de 50 mL
- Ácido Clorídrico PA
- Carbonato de Sódio PA
- Erlenmeyer 200 mL

9.2 AMOSTRAGEM

Foram retiradas 24 amostras da água da torre de lavagem antes da descarga de amônia, para determinar a concentração de nitrogênio antes do processo. Posteriormente foram analisadas as concentrações de amônia da torre de lavagem de gases para a verificação da quantidade de amônia recuperada no sistema e a partir disso verificar a quantidade de amônia recuperada na torre de lavagem de gases e então avaliar se a quantidade de água nas caixas influência a recuperação de amônia. Todas as amostras foram analisadas em duplicata.

9.3 PROCEDIMENTO ANALÍTICO

9.3.1 Preparo da Solução de Carbonato de Sódio 0,05 mols/L

Pesou-se em balança analítica 0,5300 g de Na_2CO_3 anidro previamente seco em estufa a 250°C por 1 hora, transferiu-se para um balão volumétrico de 100 mL e completou-se o volume com água destilada e deionizada.

9.3.2 Preparo da Solução de HCl 0,1 mols/L

Transferiu-se 8,3415 mL de HCl concentrado para um balão volumétrico de 1 litro e completou-se o volume com água destilada e deionizada.

9.3.3 Padronização da Solução de HCl

Transferiu-se com auxílio de uma pipeta volumétrica 20 mL da solução de Na_2CO_3 0,05 mols/L para um erlenmeyer de 125 mL, adicionou-se 20 mL de água, 3 gotas do indicador alaranjado de metila e titulou-se com solução de HCl até a mudança de cor da solução. Anotou-se o volume gasto para o cálculo da concentração de HCl. Esse procedimento foi realizado em duplicata.

9.3.4 Determinação da Concentração de Amônia

Transferiu-se com o auxílio de uma pipeta volumétrica 2 mL da solução desconhecida de amônia para um erlenmeyer de 125 mL, adicionou-se 20 mL de água, 3 gotas do indicador alaranjado de metila e titulou-se com solução de HCl padronizado até a mudança de cor da solução. Anotou-se o volume gasto para o cálculo da concentração de amônia. Este procedimento foi realizado para todas as amostras.

10. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados das análises de amônia pelo método de volumetria de neutralização estão apresentados na tabela 2. As amostras foram denominadas de torre de recuperação antes (referência para água antes do descarregamento de amônia) e torre de recuperação depois (referência para água com amônia recuperada). Referente à pressão de descarga das carretas, todas as amostras foram obtidas com a mesma pressão de descarga cerca de 4,8 Kg/cm², devido a modificações nesta pressão trazer problema de rompimentos de selos mecânicos de tanques e aumento do tempo de descarregamento.

A análise dos resultados da tabela 2, mostra que houve a recuperação de amônia na torre de lavagem de gases nos três descarregamentos e nos mostra também que independente da concentração inicial de amônia na água a torre conseguiu recuperar praticamente a mesma quantidade de amônia por descarregamento de carreta, sendo que em cada processo ocorre o descarregamento de 25 toneladas de amônia anidra.

DATA	LOCAL	NH ₃ g/L	N g/L	% N
20/08/2012	Torre de Recuperação - Antes	13,6744	11,2613	1,1261
	Torre de Recuperação - Antes	13,6744	11,2613	1,1261
	Torre de Recuperação - Depois	19,7243	16,2435	1,6244
	Torre de Recuperação - Depois	19,8900	16,3800	1,6380
DATA	LOCAL	NH ₃ g/L	N g/L	% N
29/08/2012	Torre de Recuperação - Antes	2,4863	2,0475	0,2048
	Torre de Recuperação - Antes	2,4863	2,0475	0,2048
	Torre de Recuperação - Depois	5,9670	4,9140	0,4914
	Torre de Recuperação - Depois	5,6355	4,6410	0,4641
DATA	LOCAL	NH ₃ g/L	N g/L	% N
05/09/2012	Torre de Recuperação - Antes	7,7903	6,4155	0,6416
	Torre de Recuperação - Antes	7,9560	6,5520	0,6552
	Torre de Recuperação - Depois	13,2600	10,9200	1,0920
	Torre de Recuperação - Depois	13,5915	11,1930	1,1193

Tabela 2 – Concentrações de amônia e nitrogênio em cada amostra.

DATA	LOCAL	Água na Caixa/Litros	Kg N na Água	Kg NH3 na Água
20/08/2012	Torre de Recuperação - Antes	43900	494,37	600,31
	Torre de Recuperação - Antes	43900	494,37	600,31
	Torre de Recuperação - Depois	43900	713,09	865,89
	Torre de Recuperação - Depois	43900	719,08	873,17
DATA	LOCAL	Água na Caixa/Litros	Kg N na Água	Kg NH3 na Água
29/08/2012	Torre de Recuperação - Antes	83650	171,27	207,97
	Torre de Recuperação - Antes	83650	171,27	207,97
	Torre de Recuperação - Depois	83650	411,06	499,14
	Torre de Recuperação - Depois	83650	388,22	471,41
DATA	LOCAL	Água na Caixa/Litros	Kg N na Água	Kg NH3 na Água
05/09/2012	Torre de Recuperação - Antes	55000	352,85	428,46
	Torre de Recuperação - Antes	55000	360,36	437,58
	Torre de Recuperação - Depois	55000	600,60	729,30
	Torre de Recuperação - Depois	55000	615,62	747,53

Tabela 3 – Relação do teor de nitrogênio com a quantidade de água presente da torre de lavagem de gases.

DATA	Kg N recuperado	Kg NH3 recuperado
20/18/2012	221,72	269,23
29/08/2012	228,36	277,30
05/09/2012	251,50	305,39
Média	233,86	283,97

Tabela 4 – Quantidade de nitrogênio recuperado por descarga de amônia.

Com os resultados da tabela 3 e 4 é possível verificar que a quantidade de água que recircula no processo de lavagem não interfere na quantidade amônia recuperada pois a diferença foi muito pequena e esta diferença pode ser proveniente de outros processos que utilizam as mesmas torres de lavagem devido ao borbulhamento ser um processo global e estar conjugado com os tanques de armazenamento de produtos e de fabricação.

A análise dos dados mostra que cada processo analisado recuperou cerca de 1,14%. de toda amônia descarregada. Considerando que o processo utiliza 4000 toneladas/ano, a recuperação é de aproximadamente 45,6 toneladas de amônia por ano ou duas carretas de amônia.

11. CONCLUSÕES

A torre conseguiu recuperar praticamente a mesma quantidade de amônia para os 3 processos analisados.

Com os referidos resultados verificou-se que a quantidade de água utilizada para recuperar a amônia não interfere na quantidade de amônia recuperada.

Referente à quantidade de amônia recuperada foi possível constatar que o processo é eficiente, pois no local não é perceptível odores característicos que demonstrem vazamentos ou dispersões de amônia em quantidades elevadas.

No mercado atual em que a amônia anidra custa cerca de R\$ 2.100,00 por tonelada, conclui-se que o processo fornece um retorno de R\$ 95.760,00 por ano, ou seja o processo se paga ou tem um *payback* muito rápido.

REFERÊNCIAS

ABDALLA, Silvia Regina Stipp; VITTI, Godofredo Cesar; YAMADA, Tsuioshi, Nitrogênio e enxofre na agricultura brasileira. In: SIMPÓSIO SOBRE NITROGÊNIO E ENXOFRE NA AGRICULTURA BRASILEIRA, 1, 2006, Piracicaba, São Paulo, **Anais do Simpósio Sobre Nitrogênio e Enxofre na Agricultura Brasileira**, v.1, abril, 2006.

ANDERSON, David L., KORNDÖRFER, Gaspar Henrique, MUNDIM, Vladimir C., SIMÕES, Maurício S., Produção de adubos fluidos para cana-de-açúcar. **Revista STAB**, v. 14, n. 2, novembro/dezembro, 1995.

BARBOZA, Carlos Barboza Filho. **Ciclo do Nitrogênio**. Pirapozinho. Disponível em: <<http://www.geocities.ws/carlosgbf/cnitrogenio.html>>. Acesso em: 15 julho. 2012.

BYRNES B.H.; CARMONA G.; CHRISTIANSON C.B., Temperature and low concentration effects of the urease inhibitor N-n-butyl thiophosphoric triamide (NBPT) on ammonia volatilization from urea. In. INTERNATIONAL FERTILIZER DEVELOPMENT CENTER, 7, 1990. U.S. A, **The International Fertilizer Society**, maio, 1990.

BOARETTO, Antonio Enedi; VITTI Godofredo Cesar, Fertilizantes fluidos, In: SIMPÓSIO BRASILEIRO SOBRE FERTILIZANTES FLUIDOS, 1, 1993, Piracicaba, São Paulo, **Fertilizantes Fluidos**, v.1, dezembro, 1994.

BORGGGAARD, O. K. **Future of soil science**. Disponível em: <<http://www.iuss.org/2006%20-%20Future%20of%20Soil%20Science.pdf>>. Acesso em: 05/10/2010.

BRAATHEN, Christia; FONTES, Alzira Clemente; LUSTOSA, Alexandre Alves; SEVERINO, Karlaine Guimarães. **Entalpia de Decomposição do Peróxido de Hidrogênio: uma Experiência Simples de Calorimetria com Material de Baixo Custo e Fácil Aquisição.** Curitiba, Disponível em: <<http://www.google.com.br/url?sa=t&rct=j&q=entalpia%20de%20decomposi%C3%A7%C3%A3o%20do%20per%C3%B3xido&source=web&cd=1&cad=rja&ved=0CCUQFjAA&url=http%3A%2F%2Fpessoal.educacional.com.br%2Fup%2F47040001%2F1603448%2Fconstruindoumcalor%25C3%25ADmetro.pdf&ei=D-x9UJP9J4n49QTJnYGABg&usq=AFQjCNHOzTd6BFnjZSsezuHp1eKKV1BMkQ>>. Acesso em: 16 outubro. 2012.

BREMNER, J.M.; AHMAD, N. **Recent Research On Problems In The Use Of Urea As A Nitrogen Fertilizer.**, 42, 1995, Iowa, Estado Unidos: Klawer Academic Publishers.

CANTARELLA, H; COSTA, M. C. G; VITTI G. C., **Volatilização de n-nh3 de fontes nitrogenadas em cana-de-açúcar M. C. G. colhida sem despalha a fogo.**Curso de Pós-Graduação do Departamento de Solos e Nutrição de Plantas. Professores: Godofredo Cesar Vitti. Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo – ESALQ/USP. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-06832003000400007>. Acesso em: 25 set. 2011.

GRANDIN, Karl. **Biografia de Haber.** Amsterdam. Disponível em: <http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1918/haber.html>. Acesso em: 15 julho. 2012.

GRANDIN, Karl. **Biografia de Bosch.** Amsterdam. Disponível em: <http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1931/bosch.html> Acesso em: 15 julho. 2012.

KISSEL, D.E.; KOELLIKER, J.K., Chemical equilibria affecting ammonia volatilization. In: AMMONIA VOLATILIZATION FROM UREA FERTILIZERS, 1, 1988, Tennessee, **Conference About Ammonia Volatilization From Urea Fertilizers**, 1, 1988.

LE SOL: **Epiderme vivant de la terre**. Publicação conjunta de IUGS/ISRIC/UNESCO. Disponível em: <<http://www.iuss.org/Soil%20brochure%20-%20French.pdf>> Acesso em: 05/10/2011.

LESSA, Ruth Néia Teixeira. **Ciclo do Nitrogênio**, Disponível em: <www.ufpel.edu.br/igq/livrovirtual/estanteamb.../nitrogenio.pdf>. Acessado em 01/08/2012.

MALAVOLTA, Eurípedes, **Manual de Química Agrícola Adubos e Adubação**, 3.ed. São Paulo: Editora Agronômica Ceres LTDA, 1981.

MOE, P.G.; OVERREIN, L.N., Factors Affecting Urea Hydrolysis And Ammonia Volatilization In Soil. **Soil Science Society Of America Proceedings**, Madison, 21 janeiro, 1967. Ciências do Solo. p.57-61.

PÉREZ, D. V. **A ciência do solo como uma das chaves para entender o ambiente global**. 1997. 39 p. Monografia (Pós-Graduação Lato Sensu) - Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

RAIJ, Bernadro Van. **Fertilidade do Solo e Manejo de Nutrientes**, v. 1. Piracicaba: Internacional Plant Nutrition Institute, 2011.

SANTOS, Angélica Freitas. **Matéria orgânica no solo**. 2001. Disponível em <http://www.uenf.br/uenf/centros/cct/qambiental/so_comporg.html>. Acesso em: 16/05/2010.

SILVA, Daniela Bendana. **Comparação entre solo *in natura* e adubado com composto orgânico do Horto Medicinal da UNIPAR**. In: *XVI ENCONTRO DE QUIMICA DA REGIÃO SUL*, 16, 2008, Blumenau SC, Brasil.

TRIVELIN, Paulo Cesar Ocheuze; VITTI, André Cesar, Manejo do nitrogênio e enxofre na nutrição e adubação da cana de açúcar. In: SIMPÓSIO DE TECNOLOGIA DE PRODUÇÃO DE CANA DE AÇÚCAR, 2, 2005, Piracicaba, São Paulo, **Anais do Simpósio de Tecnologia de Produção de Cana de açúcar**, v.1, junho, 2005.

WATSON, C.J. Urease activity and inhibition – Principles and practice. In: THE INTERNATIONAL FERTILIZER SOCIETY MEETING, 11, 2000, London, Inglaterra, **The International Fertilizer Society**, v.454, novembro, 2000.