

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
CENTRO DE ENERGIA NUCLEAR NA AGRICULTURA

CARLOS ROBERTO SANT'ANA FILHO

Produção de ácido nítrico (H^{15}NO_3) enriquecido no ^{15}N .

PIRACICABA - SP

2006

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
CENTRO DE ENERGIA NUCLEAR NA AGRICULTURA

CARLOS ROBERTO SANT'ANA FILHO

Produção de ácido nítrico (H^{15}NO_3) enriquecido no ^{15}N .

PIRACICABA - SP

2006

CARLOS ROBERTO SANT'ANA FILHO

Produção de ácido nítrico (H^{15}NO_3) enriquecido no ^{15}N .

Dissertação apresentada ao Centro de Energia Nuclear na Agricultura da Universidade de São Paulo como parte dos requisitos para obtenção de título de Mestre em Ciências.

Área de concentração: Energia Nuclear na Agricultura e no Ambiente.

Orientador: Prof. Dr. José Albertino Bendassolli

PIRACICABA - SP

2006

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

Seção Técnica de Biblioteca - CENA/USP

Sant'Ana Filho, Carlos Roberto

Produção de ácido nítrico ($H^{15}NO_3$) enriquecido no ^{15}N / Carlos Roberto Sant'Ana Filho; orientador José Albertino Bendassolli. - - Piracicaba, 2006.

68 f. : fig.

Dissertação (Mestrado – Programa de Pós-Graduação em Ciências. Área de Concentração: Energia Nuclear na Agricultura e no Ambiente) – Centro de Energia Nuclear na Agricultura da Universidade de São Paulo.

1. Enriquecimento isotópico 2. Fertilizantes nitrogenados 3. Físico-química inorgânica 4. Isótopos estáveis I. Título

CDU 631.842:621.039.85

Aos meus pais Carlos Roberto de Sant'Ana e
Elaine Ap. Belanga de Sant' Ana
pelo Amor, carinho e incansável apoio ao longo de toda a minha vida.

Ao meu irmão
Rafael de Sant'Ana pelo apoio e carinho.

A minha namorada
Josiane Cristina Margato pela compreensão, carinho e Amor em todos os momentos.

Em especial a minha
avó Helena,
minha tia Lúcia e
meu tio Osvaldo Campos
pelo apoio a minha caminhada acadêmica, Amor e carinho.

DEDICO.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, meus agradecimentos ao Prof. Dr. José Albertino Bendassolli, que sempre esteve disposto a me ajudar e, acima de tudo, foi um grande incentivador de novos desafios.

Ao Centro de Energia Nuclear na Agricultura e à Universidade de São Paulo, que me ofereceram apoio institucional e infraestrutura necessária para o desenvolvimento das atividades de pesquisa.

À Fundação de Amparo e Apoio à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pelo apoio financeiro ao projeto de pesquisa.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior pela bolsa concedida.

Aos pesquisadores do Laboratório de Isótopos Estáveis do CENA/USP, Prof. Dr. Paulo C. O. Trivelin, Prof. Dr. Jefferson Mortatti e Prof. Dr. Helder de Oliveira pela amizade e colaborações.

Aos técnicos e funcionários do Laboratório de Isótopos Estáveis do CENA/USP: Bento M. Neto, Clelber V. Prestes, José A. Bonassi, Hugo H. Batagelo, Juliana G. Giovannini, Miguel Baldessin, Glauco A. Tavares e Magda G. Bartolamei pelo carinho e auxílio na execução deste trabalho.

A Profa. Dra. Sonia Maria de Stefano Piedade pesquisadora do Departamento de Ciência Exatas da ESALQ/USP pelo auxílio na interpretação dos dados estatísticos do trabalho.

A Marília pelo auxílio na edição da dissertação e as funcionárias da biblioteca do CENA/USP.

Aos companheiros de Pós Graduação do laboratório de Isótopos Estáveis: André Vitti, Gleuber, Isabela, Calos Faroni, Henrique, Alexssandra, Claudinéia, Anderson, Everaldo, João

Paulo, Milton, Josiane, Glauber e Alexandre pela amizade e colaboração no trabalho. Da mesma forma, agradeço aos estagiários do departamento: Carol, Rômulo, Murilo, Magali, Gisele, Gleison, Flávio, Ciro e Felipe pela agradável convivência.

Aos meus novos amigos e companheiros de Pós Graduação: Fernanda, Silvio, Mário, Marcio e Anderson que fizeram dos nossos curtos encontros momentos inesquecíveis.

Ao desenhista João Geraldo Brancalion pelo apoio técnico no desenvolvimento do trabalho.

Ao técnico Osmir Pereira pelo apoio técnico, na pessoa de quem agradeço a todos os funcionários do setor de manutenção do CENA/USP.

A todos os professores do CENA/USP, pela convivência e conhecimentos transmitidos.

A todas as pessoas que direta ou indiretamente auxiliaram na realização deste trabalho.

Produção de ácido nítrico (H^{15}NO_3) enriquecido no ^{15}N

Autor : Carlos Roberto Sant'Ana Filho

Orientador: Prof. Dr. José Albertino Bendassolli

RESUMO

No presente trabalho foi produzido o H^{15}NO_3 enriquecido no isótopo ^{15}N (5 a 90 % em átomos de ^{15}N) a partir da oxidação da $^{15}\text{NH}_3$ anidra previamente enriquecida. A metodologia proposta difere do método industrial, com relação à substituição da torre de absorção por um reator de hidratação de aço inoxidável revestido internamente com Teflon, sob refrigeração, em sistema de monopressão. No processo a $^{15}\text{NH}_3(\text{g})$ foi oxidada em forno catalítico de Pt/Rh para obter ^{15}NO , que em uma segunda oxidação produz o $^{15}\text{NO}_2$. Esse, na presença de H_2O , sob pressão e refrigeração forma o H^{15}NO_3 . O rendimento do processo foi avaliado em função da temperatura de oxidação da $^{15}\text{NH}_3$ anidra e da relação entre os gases reagentes ($^{15}\text{NH}_3$ e O_2), fazendo-se uso do fluxo total ou parcial dos gases pelo forno catalítico. Com base nas melhores condições (temperatura e proporção entre os gases) obtidas, foram realizados testes avaliando os parâmetros: tempo de passagem dos gases pelo leito catalítico; pressão no sistema; tempo de exaustão dos gases no reator de hidratação. Os testes foram realizados em triplicatas, empregando NH_3 anidra com abundância isotópica natural (0,366 % em átomos ^{15}N). As melhores condições obtidas utilizando o reator de hidratação foram: uso do fluxo parcial dos gases; 50 % em excesso de O_2 ; temperatura de 500 °C; 0,2 minuto de passagem dos gases pelo catalisador; pressão do sistema de 0,4 MPa; tempo de exaustão dos gases do reator de hidratação de 30 minutos e 500 mL de H_2O para hidratação dos gases. Nessas condições, foi possível a conversão (N-NH_3 à N-NO_3^-) de 62,2 % e o balanço global de nitrogênio totalizou 86,8 %, obtendo-se cerca de 510 mL de solução 0,05 mol L^{-1} de H^{15}NO_3 .

No trabalho também foi avaliado o método convencional de produção do HNO_3 , no qual utilizou-se uma coluna de aço inoxidável para a oxidação e hidratação dos gases. Os testes foram realizados em triplicatas, empregando-se as melhores condições obtidas com o reator de hidratação. Em termos de rendimento, os resultados demonstraram baixa eficiência da

coluna de absorção, obtendo-se em média 18 % de conversão e o balanço global do nitrogênio totalizou 68 %.

O custo de produção do H^{15}NO_3 foi avaliado levando-se em consideração as melhores condições do processo e os resultados mostraram-se competitivos com o preço de produção internacional (FOB).

A partir do H^{15}NO_3 foi possível a obtenção de fertilizantes nítricos ($\text{NH}_4^{15}\text{NO}_3$ marcado nas fontes nítrica e/ou amoniacal; K^{15}NO_3 ; $\text{Ca}^{15}\text{NO}_3)_2$) com elevado enriquecimento em ^{15}N . Nesses compostos foram realizadas determinações do teor de nitrogênio nítrico (% N-NO_3^-) e da abundância isotópica (% átomos de ^{15}N). Os resultados evidenciaram pureza superior a 99 % e ausência de fracionamento isotópico.

Production of Nitric Acid (H^{15}NO_3) labeled with the ^{15}N

Author: Carlos Roberto Sant'Ana Filho

Adviser: Prof. Dr. José Albertino Bendassolli

ABSTRACT

In the present work, H^{15}NO_3 enriched in the ^{15}N isotope (5 to 90 % in ^{15}N atoms) was produced from the oxidation of previously enriched anhydrous $^{15}\text{NH}_3$. The proposed methodology differs from the one used in industry due to the replacement of the absorption tower with a stainless steel hydration reactor, internally lined with Teflon, under refrigeration in a monopressured system. In the process, the $^{15}\text{NH}_3$ was oxidized inside a Pt/Rh catalytic furnace to obtain ^{15}NO , which after a second oxidation becomes $^{15}\text{NO}_2$. The latter, in the presence of H_2O , under pressure and refrigeration becomes H^{15}NO_3 . The process yield was evaluated according to the anhydrous $^{15}\text{NH}_3$ oxidation temperature and the relation among the reagent gases ($^{15}\text{NH}_3$ and O_2), by using total or partial flow of gases through the catalytic furnace. Based on the best condition obtained (temperature and gas ratios), tests were carried out to evaluate the following parameters: gas exhaustion time inside the hydration reactor; time spent by the gases to go through the catalytic furnace; system pressure. These tests were made with three replicates using anhydrous NH_3 with natural isotopic abundance (0.366 % in ^{15}N atoms). The best conditions obtained using the hydration reactor were: partial gas flows; O_2 in excess of 50 %; temperature of 500 °C; 0.2 minute for the gases to go through the catalyzer; system pressure of 0.4 MPa; 30-minute exhaustion time for gases inside the hydration reactor, and 500 mL H_2O for gas hydration. Under these conditions we were able to convert 62.2 % of the N- NH_3 into N- NO_3^- ; the overall nitrogen balance totaled 86.8 %, producing 510 mL of a H^{15}NO_3 solution at 0.05 mol L^{-1} .

In our work, we also evaluated the conventional HNO_3 production method which uses a stainless steel column for gas oxidation and hydration. Tests were performed with three replications each, and the best conditions obtained with the hydration reactor were used. In terms of yield, the results showed low absorption column efficiency, with a mean conversion rate of 18 % and an overall nitrogen balance of 68 %.

H^{15}NO_3 production costs were evaluated by considering the best conditions for the process; the results proved competitive in relation to international production prices.

From H^{15}NO_3 it was possible to obtain nitric fertilizers ($\text{NH}_4^{15}\text{NO}_3$ labeled at nitric and/or ammoniacal sources; K^{15}NO_3 ; $\text{Ca}(^{15}\text{NO}_3)_2$) with high enrichment in ^{15}N . Nitric nitrogen (% N-NO_3^-) and isotopic abundance (% in ^{15}N atoms) determinations were made for these compounds. The results showed purity rates higher than 99 % and no isotopic fractionation.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.	Ciclo do nitrogênio	3
Figura 2.	Diagrama de fluxos de um sistema industrial em cascata (2 colunas) para enriquecimento de $H^{15}NO_3$ a 99 % em átomos de ^{15}N	8
Figura 3.	Sistema de troca química (NO/HNO_3) para a produção de $H^{15}NO_3$	9
Figura 4.	Amônia como chave para a produção de fertilizantes nitrogenados	13
Figura 5.	Fluxograma da produção de HNO_3 a partir do amoníaco unidade Du Pont ...	16
Figura 6.	Sistema de colunas de resinas catiônicas para a obtenção $(^{15}NH_4)_2SO_4$, em processo cascata	19
Figura 7.	Sistema de purificação de $(^{15}NH_4)_2SO_4$ enriquecido em ^{15}N	22
Figura 8.	Sistema completo de produção de $^{15}NH_3$ anidra	24
Figura 9.	Processo de transferência de $^{15}NH_3$ anidra	25
Figura 10.	Central de distribuição de Oxigênio (5.0) e Nitrogênio (Comercial)	28
Figura 11.	Forno infravermelho com controlador de temperatura e reator de catálise (Pt/Rh)	30
Figura 12.	Sistema completo de produção de $H^{15}NO_3$ enriquecido em ^{15}N (duplo reator)	31
Figura 13.	Sistema de recuperação dos gases do reator misturador, empregando-se fluxo parcial	32
Figura 14.	Reator de produção de $H^{15}NO_3$ com controlador de temperatura	33
Figura 15.	Reator de produção de $H^{15}NO_3$ com revestimento de Teflon (vaso de reação e tampa)	34
Figura 16.	Coluna de absorção em aço inoxidável 316 (enchimento tipo anel rasching $\frac{1}{4}' \times \frac{1}{4}'$)	36
Figura 17.	Sistema completo de produção de $H^{15}NO_3$ enriquecido em ^{15}N (coluna de absorção)	37
Figura 18.	Sistema analisador automático ANCA-MS/CFIRMS da Europa Scientific (UK)	42
Figura 19.	Rendimento de conversão ($N-NH_3$ a $N-NO_3^-$) e balanço global ($N-NH_3 + N-NO_3^-$), em função do tempo (0,2; 1; 3; 15 e 30 minutos) de passagens dos gases pelo forno de catálise	51

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.	Isótopos do elemento nitrogênio	1
Tabela 2.	Métodos utilizados na separação dos isótopos estáveis de nitrogênio	7
Tabela 3	Rendimento de conversão (N-NH ₃ a N-NO ₃ ⁻) em função da temperatura de reação (400, 500, 600, 700, 800 e 900 °C) e quantidade de O ₂ (Estequiométrico, 25, 50 e 100 % em excesso), utilizando-se fluxo total dos gases	45
Tabela 4.	Balanço global de N (em relação ao N-NH ₃ inicial) em função da temperatura de reação (400, 500, 600, 700, 800 e 900 °C) e quantidade de O ₂ (Estequiométrico, 25, 50 e 100 % em excesso), utilizando-se fluxo total dos gases	46
Tabela 5.	Rendimento de conversão (N-NH ₃ a N-NO ₃ ⁻) em função da temperatura de reação (350, 500, 650 e 800 °C) e quantidade de O ₂ (Estequiométrico, 25, 50 e 100 % em excesso), utilizando-se fluxo parcial dos gases	48
Tabela 6.	Balanço global de N (em relação do N-NH ₃ inicial) em função da temperatura de reação (350, 500, 650 e 800 °C) e quantidade de O ₂ (Estequiométrico, 25, 50 e 100 % em excesso), utilizando-se fluxo parcial dos gases	49
Tabela 7.	Rendimento de conversão (N-NH ₃ a N-NO ₃ ⁻) e balanço global (N) em função do tempo de passagem dos gases pelo catalisador de Pt/Rh	50
Tabela 8.	Rendimento de conversão (N-NH ₃ a N-NO ₃ ⁻) e balanço global (N) em função da pressão no sistema de produção	52
Tabela 9.	Rendimento de conversão (N-NH ₃ a N-NO ₃ ⁻) e balanço global (N) em função do tempo de exaustão dos gases no reator de hidratação	53
Tabela 10.	Custos fixos e variáveis na produção de H ¹⁵ NO ₃	55

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO DA LITERATURA	5
2.1. Métodos de separação dos isótopos estáveis de nitrogênio	5
2.2. Produção de fertilizantes nitrogenados	11
2.2.1. Síntese de NH ₃	12
2.2.2. Síntese de HNO ₃	14
3. MATERIAIS	18
3.1. Equipamentos	18
3.2. Vidrarias	18
3.3. Reagentes	18
3.4. Sistemas de colunas	19
3.5. Resina de troca iônica	19
4. MÉTODOS	21
4.1. Obtenção de (¹⁵ NH ₄) ₂ SO ₄	21
4.2. Processo de purificação de (¹⁵ NH ₄) ₂ SO ₄	21
4.3. Produção de ¹⁵ NH ₃ anidra	23
4.4. Processo de produção de H ¹⁵ NO ₃	24
4.4.1. Processo de carga do reator	24
4.4.2. Oxidação da ¹⁵ NH ₃ anidra	28
4.4.3. Oxidação do ¹⁵ NO	30
4.4.4. Absorção do ¹⁵ NO ₂	34
4.4.4.1. Reator de hidratação	34
4.4.4.2. Coluna de absorção	35
4.4.5. Purificação dos gases de exaustão	38
4.5. Obtenção de compostos nítricos enriquecidos em ¹⁵ N	38
4.5.1. Processo de obtenção de K ¹⁵ NO ₃ e Ca(¹⁵ NO ₃) ₂	38
4.5.2. Processo de obtenção de NH ₄ ¹⁵ NO ₃ marcado na fonte N- ¹⁵ NO ₃ ⁻ e/ou N- ¹⁵ NH ₄ ⁺ ..	39
4.6. Análises químicas e isotópicas nos compostos nítricos	40
4.6.1 Determinação do teor de nitrogênio (% N)	40
4.6.2. Análises isotópicas (% em átomos de ¹⁵ N) por espectrometria de massas	40
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	43

5.1. Obtenção de $(^{15}\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	43
5.2. Purificação de $(^{15}\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	43
5.3. Produção de $^{15}\text{NH}_3$ anidra	44
5.4. Processo de produção de H^{15}NO_3	44
5.4.1. Sistema de produção com reator de hidratação dos gases	44
5.4.2. Sistema de produção com colunas de aço inoxidável	53
5.5. Estimativa de produção e de custo do H^{15}NO_3	54
5.6. Obtenção dos compostos nítricos enriquecidos em ^{15}N	56
5.6.1. Produção de K^{15}NO_3 e $\text{Ca}(^{15}\text{NO}_3)_2$	56
5.6.2. Produção de $\text{NH}_4^{15}\text{NO}_3$ marcado na fonte $\text{N-}^{15}\text{NO}_3^-$ e/ou $\text{N-}^{15}\text{NH}_4^+$	57
6. CONCLUSÕES	58
REFERÊNCIAS	59

1. INTRODUÇÃO

O ciclo do nitrogênio, um elemento essencial aos seres vivos, vem sendo bastante estudado em função de seu papel no metabolismo de aminoácidos e proteínas. O nitrogênio é considerado um fator limitante para a produção primária, tanto na terra como no ambiente aquático, uma vez que o mesmo é o principal componente das enzimas que controlam as reações bioquímicas nas quais o carbono é reduzido e oxidado (Schlesinger, 1991). Na maioria dos estudos com isótopos estáveis (traçador), empregam-se os isótopos dos elementos leves e o nitrogênio e seus isótopos têm grande importância nos estudos dos sistemas biológicos, além de participarem na maioria das reações geoquímicas (Fritz & Fontes, 1989).

Naturalmente o nitrogênio apresenta dois isótopos estáveis, o ^{14}N e o ^{15}N , com abundância isotópica de 99,634 e 0,366 % em átomos respectivamente (Tabela 1). O emprego de técnicas isotópicas em trabalhos de pesquisa utilizando o ^{15}N , isótopo estável mais pesado do nitrogênio, como traçador, tem proporcionado vastas aplicações permitindo a elucidação de muitos dos aspectos envolvidos no ciclo do nitrogênio, tanto na área agrônômica (sistema solo-planta-atmosfera) (Trivelin et al., 2002), como biomédica (Schelp, 1995).

Tabela 1. Isótopos do elemento nitrogênio.

Isótopos	Abundância isotópica natural (%)	Tipo de desintegração	$T_{1/2}$ (meia vida)
^{12}N		β^+	0,011 s
^{13}N		β^+	9,97 min
^{14}N	99,634	Estável	
^{15}N	0,366	Estável	
^{16}N		β^-	7,2 s
^{17}N		$B^- (n)$	4,16 s
^{18}N		β^-	0,63 s

Fonte: Weast, 1998.

A técnica isotópica que emprega o ^{15}N como traçador consiste, basicamente, em se fornecer ao organismo em estudo um composto químico no qual a razão isotópica ($^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$) do composto considerado é diferente da natural, e em seguida avaliar a distribuição do isótopo

no sistema em estudo. Em muitos trabalhos de pesquisa, envolvendo a técnica isotópica com ^{15}N , na área agrônômica e biomédica, existe a necessidade de utilização de compostos nitrogenados altamente enriquecidos no isótopo, devido à diluição isotópica dos sistemas em estudo (Knowles & Blackburn, 1993). Esses compostos até recentemente não eram produzidos no Brasil e América do Sul, devido a dificuldades de ordem metodológica, e para as pesquisas envolvendo estes compostos, existia a necessidade de importação dos Estados Unidos da América, da Europa ou Ásia.

Em diversas áreas das ciências agrônômicas (Fertilidade e Química do Solo, Nutrição de plantas, entre outras), as técnicas isotópicas com ^{15}N revelaram-se importante ferramenta, cabendo ressaltar aqui alguns trabalhos publicados por pesquisadores brasileiros: Trivelin et al. (1998), Fenilli et al. (2002), Mortatti et al. (2002), Ambrosano et al. (2003), Gava et al. (2003), entre outros. Mesmo assim o seu uso ainda é limitado pela dificuldade de obtenção e considerável preço no mercado internacional, dos fertilizantes marcados, variando proporcionalmente com o enriquecimento e composto. O H^{15}NO_3 (solução 50 % m/v) enriquecido a 95 % em átomos de ^{15}N tem um preço médio de US\$ 90.00 (noventa dólares) por grama do composto. Em particular os compostos marcados no nitrato ($^{15}\text{NO}_3^-$) têm apresentado interesse por pesquisadores, entretanto os mesmos não são obtidos atualmente no país, dificultando sua utilização.

Desta forma, a obtenção de compostos nítricos marcados com o isótopo ^{15}N seria de grande importância em estudos do ciclo do nitrogênio (Figura 1), notadamente na área agrônômica. Nesse contexto, pode-se mencionar que o produto inicial da decomposição da matéria orgânica (mineralização) nos solos é o amônio e sob condições que favorecem o crescimento das plantas, grande parte do nitrogênio mineral em solos está na forma oxidada. A oxidação da forma amoniacal (NH_4^+) à nítrica (NO_3^-) ocorre no solo mediado por bactérias nitrificadoras. No solo o nitrato é prontamente disponível para o uso pelas culturas agrícolas e também para os microorganismos, sendo imobilizado. Ambas as formas (NH_4^+ e NO_3^-) podem ser absorvidas pelas plantas em taxas e proporções dependentes da espécie, estágio de desenvolvimento, pH do meio e fatores do ambiente (Beever, 1976; Takács & Tecsí, 1992).

O nitrato pode ser perdido do solo por desnitrificação, um processo pelo qual o nutriente é reduzido ao óxido nitroso (N_2O) ou N elementar (N_2) e nessas avaliações de perdas o ^{15}N pode ser uma ferramenta extremamente importante (Schimel & Mosier, 1993). Atualmente, está aumentando a aplicação no solo de fontes menos propícia a volatilização, como por exemplo, o NH_4NO_3 , devido que a $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ um dos fertilizantes mais utilizados

nas adubações (menor custo por unidade de N), apresenta altas perdas por volatilização, quando aplicada na superfície do solo, principalmente sobre resíduos culturais (Vitti, 2002).

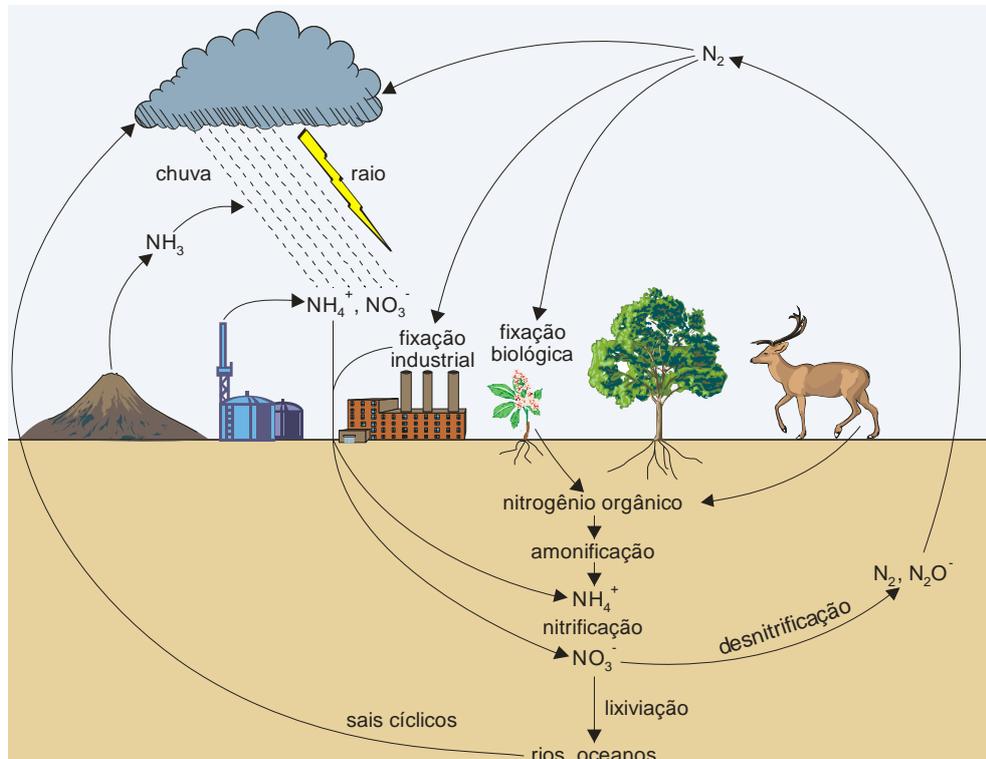


Figura 1. Ciclo do nitrogênio (adaptado de Salisbury & Ross, 1992)

Os nitratos são extremamente móveis nos solos, movimentando-se junto com o fluxo de água, podendo ser lixiviado no perfil do solo até atingir o lençol freático, o que ocorre com mais facilidade em solos de textura arenosa. Essa lixiviação do nitrato pode resultar na contaminação de fontes de água potável, levando a surtos de hemoglobinemia e outras doenças. A técnica isotópica utilizando-se de compostos marcados em $^{15}NO_3^-$ e/ou $^{15}NH_4^+$, nos estudos de lixiviação em solos, é de grande interesse e importância, principalmente em áreas de aplicação de doses elevadas do nutriente (Barraclough, et al., 1983 e Barraclough, et al. 1984). Estudos das transformações no sistema solo-planta, com emprego da fonte duplamente marcada ($^{15}NH_4^{15}NO_3$), também podem ser avaliada com a técnica do traçador isotópico (Barraclough, et al., 1985). Avaliação da absorção de diferentes fontes nitrogenadas ($^{15}NO_3^-$, $^{15}NH_4^+$ e $^{15}NH_2$) por culturas, podem ser realizados com o emprego de compostos com marcação na fonte de interesse (Anti, et al., 2002).

Na agricultura moderna as fontes ou fertilizantes nitrogenados usam de formas amoniacais e nítricas. Como exemplos de fertilizantes que usam fontes nítricas destacam-se: NH_4NO_3 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, NaNO_3 , KNO_3 , entre outros.

Especificamente com relação à separação isotópica de elementos leves (^{15}N e ^{34}S) a produção, no Brasil, de compostos marcados nos isótopos pesados, pode destacar o Laboratório de Isótopos Estáveis do Centro de Energia Nuclear na Agricultura (CENA/USP). No Laboratório foi desenvolvido no início dos anos setentas o primeiro sistema para enriquecimento isotópico ($^{15}\text{NH}_4^+$), por cromatografia de troca iônica, e produção de compostos marcados em sistema de colunas de resina (Trivelin, 1976 e Trivelin et al. 1979). Assim, foi possível a produção de outros compostos nitrogenados: $^{15}\text{NH}_3(\text{aq})$ e $^{15}\text{NH}_3$ – anidra (Bendassolli et al., 2002); uréia- ^{15}N (Bendassolli et al., 1988); urân- ^{15}N (Bendassolli et al., 1989); mistura de uréia- ^{15}N /sulfato de amônio- ^{15}N e uréia- $^{15}\text{N}/\text{KCl}$ em pérolas (Bendassolli et al., 1991); Glicina- ^{15}N (Tavares et al., 2006); $(^{15}\text{NH}_4)_2^{34}\text{SO}_4$ (Maximo et al., 2005); Alanina- ^{15}N (Oliveira, 2001); Glifosato- ^{15}N (Tavares, 2005).

A partir de 1996, foi avaliada nova metodologia para separação dos isótopos de nitrogênio (Maximo et al., 1998), envolvendo a regeneração da resina catiônica com solução de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ em substituição à solução de H_2SO_4 (Trivelin, et al., 1979), objetivando redução nos custos.

Outro fato importante que deve ser ressaltado é que o CENA/USP possui laboratórios de espectrometria de massas e pessoal qualificado para análise de isótopos estáveis com tradição de mais de 30 anos nesse campo, o que facilitará o desenvolvimento de métodos para determinação isotópica nos compostos produzidos.

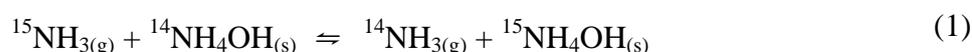
A partir destas considerações o presente trabalho tem o objetivo de avaliar os parâmetros (temperatura; pressão; razão dos reagentes; fluxo dos gases; volume e líquido de hidratação) envolvidos no processo (bateladas) de obtenção de H^{15}NO_3 enriquecido em ^{15}N .

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Métodos de separação dos isótopos estáveis de nitrogênio.

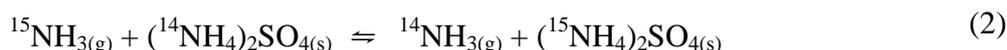
A ocorrência natural do isótopo pesado de nitrogênio foi verificada por Naudé (1930), com a utilização de espectrógrafo de massas para análises de espectros de absorção do gás NO, encontrando uma relação entre átomos de ^{14}N e ^{15}N de $270 \pm 140: 1$.

Urey & Greiff (1935) desenvolveram o primeiro método prático de enriquecimento isotópico de ^{15}N utilizando-se da troca química. A reação pode ser representada, pela eq.(1).



Onde (g) e (s) significam fase gasosa e fase solução respectivamente.

Urey & Aten (1936) obtiveram o fator de separação isotópica para os isótopos ^{14}N e ^{15}N igual a 1,0257, em estudos envolvendo o equilíbrio entre NH_3 e $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ na fase gasosa e solução respectivamente. A eq. (2) representa a reação de troca isotópica ocorrida em uma coluna de troca química, onde o gás NH_3 na fase ascendente entra em contato com a solução de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ na fase descendente.



Urey et al. (1937), utilizando-se coluna de fracionamento isotópico, sob condições de fluxo em contra corrente entre o $\text{NH}_3(\text{g})$ e $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4(\text{aq})$, sob baixa pressão, foi possível obter um nível de enriquecimento de 2,54 % em átomos de ^{15}N . A reação de troca isotópica entre as moléculas de $\text{NH}_3(\text{g})$ e $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4(\text{aq})$ foi representada na eq. (2).

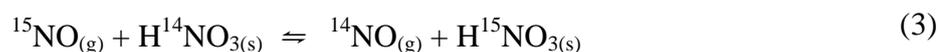
Thode & Urey (1939) obtiveram pequenas quantidades de $^{15}\text{NH}_4^+$, com níveis de 72,8 % em átomos de ^{15}N , a partir de estudos envolvendo a reação de troca entre $\text{NH}_3(\text{g})$ e $\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{aq})$ em sistemas de coluna de 43,5 m de altura.

Com o sucesso obtido, nos processos de separação isotópica, surgiram às primeiras aplicações práticas do ^{15}N como traçador. Shoenheimer et al. (1937) sintetizaram a glicina e o ácido hipúrico que foram aplicados em estudos bioquímicos. Vickery et al. (1940) utilizaram a $^{15}\text{NH}_3$ na determinação da assimilação do composto para plantas de tabaco.

Após a segunda guerra mundial, o desenvolvimento das técnicas de detecção de isótopos estáveis, especialmente a espectrometria de massas, trouxe como consequência o grande interesse do seu uso em diversos campos da ciência.

Klima & Ward (1956 e 1957) procuraram estudar diferentes reações de troca química, e verificaram que a reação entre a NH_3 e o $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ revelou-se mais favorável economicamente que a apresentada por Urey et al. (1937).

Spindel & Taylor (1955) desenvolveram estudos a partir da troca química entre o NO e HNO_3 , representado pela eq (3), em colunas de 4,7 m de altura, obtiveram um enriquecimento de 99,8 % em átomos de ^{15}N com uma constante de equilíbrio de 1,06. Com base nesse estudo, Gowland & Johns (1961) atingiram a produção diária de 0,3 g de nitrogênio a 99,8 % em átomos de ^{15}N .



London (1961) relata que apesar dos resultados obtidos terem sido considerados satisfatórios, o enriquecimento isotópico continuou sendo objeto de pesquisas. A Tabela 2 apresenta, segundo Krell, citado por Ducatti (1985), os métodos mais utilizados na obtenção de compostos enriquecidos no isótopo ^{15}N , descrevendo o fator de fracionamento isotópico de cada método.

Axente et al. (1976), utilizando-se do método da troca química entre NO - HNO_3 em sistema em contra corrente à pressão atmosférica e temperatura ambiente e empregando altas concentrações (2 e 10,6 mol L^{-1}) de HNO_3 na fase líquida, constataram que o equilíbrio isotópico foi alcançado após 45 e 4,5 minutos, respectivamente, para solução 2 e 10,6 mol L^{-1} .

Krell & Jonas (1977) compararam dois sistemas de separação dos isótopos estáveis de nitrogênio, qual seja, a troca química no sistema $\text{NO}/\text{NO}_2/\text{HNO}_3$ e o de destilação do NO a baixa temperatura (-151 °C). Ambos os sistemas foram comparados, principalmente, com relação ao aspecto econômico e ao uso de energia, objetivando um processo industrial para obtenção de nitrogênio com elevado enriquecimento no isótopo ^{15}N . Com o sistema de troca química, em único estágio, foi possível obter enriquecimento da ordem de 10 % em átomos de ^{15}N e o sistema contando com duas colunas em série pode-se obter enriquecimento de 99 % em átomos de ^{15}N . No processo de troca química, à temperatura ambiente, a reação de troca é representada na eq. (4) e, na destilação fracionada em contra corrente à baixa temperatura, na eq. (5).

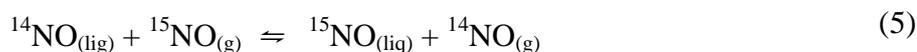
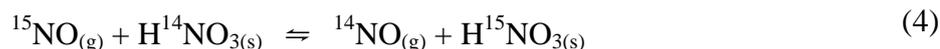


Tabela 2. Métodos utilizados na separação dos isótopos estáveis de nitrogênio.

Sistemas	Método	Fator de fracionamento
N ₂	Destilação à baixa temperatura (-209 °C)	1,006
NO	Destilação à baixa temperatura (-209 °C)	1,030
NH ₃ -NH ₄ R	Troca iônica	1,026
NH ₃ -NH ₄ ⁺	Troca química	1,023
NO-HNO ₃	Troca química	1,055
NO-NOCl	Troca química	1,026
NO-NO(HSO ₄)	Troca química	1,033
NH ₃	Fotoquímica	-

Adaptado de Ducatti (1985)

No trabalho, Krell & Jonas (1977) mostraram que o custo de produção do sistema de destilação a baixa temperatura é cerca de três vezes maior que aquele de troca química (U\$\$ 643 e U\$\$ 204 o grama do isótopo puro – NH₃ e HNO₃ enriquecidos na faixa de 95 a 99 % em átomos de ¹⁵N). Nesse trabalho também foram avaliados os parâmetros: fator de fracionamento de 1,027 (destilação) e 1,055 (troca química); HETP de 1,5 a 6 cm (destilação) e 2,5 a 4,0 cm (troca química); produção máxima: 96,3 mg L⁻¹(destilação) e 191,0 mg L⁻¹ (troca química). No sistema empregado (troca química), utilizou-se de colunas de 200 mm (primeira) e 150 mm (segunda) de diâmetro e 11,5 m de comprimento para a produção de H¹⁵NO₃ com enriquecimento de 1 e 10 % em átomos de ¹⁵N respectivamente. Para o sistema com elevado enriquecimento foram empregadas duas colunas, sendo a primeira de 56 mm e, a segunda, com 27 mm de diâmetro, tendo ambas 10,5 m de comprimento, obtendo H¹⁵NO₃ com 25 e 99 % em átomos de ¹⁵N respectivamente. A Figura 2 mostra o esquema em diagramas de fluxo, utilizado para a produção de H¹⁵NO₃ com elevado enriquecimento.

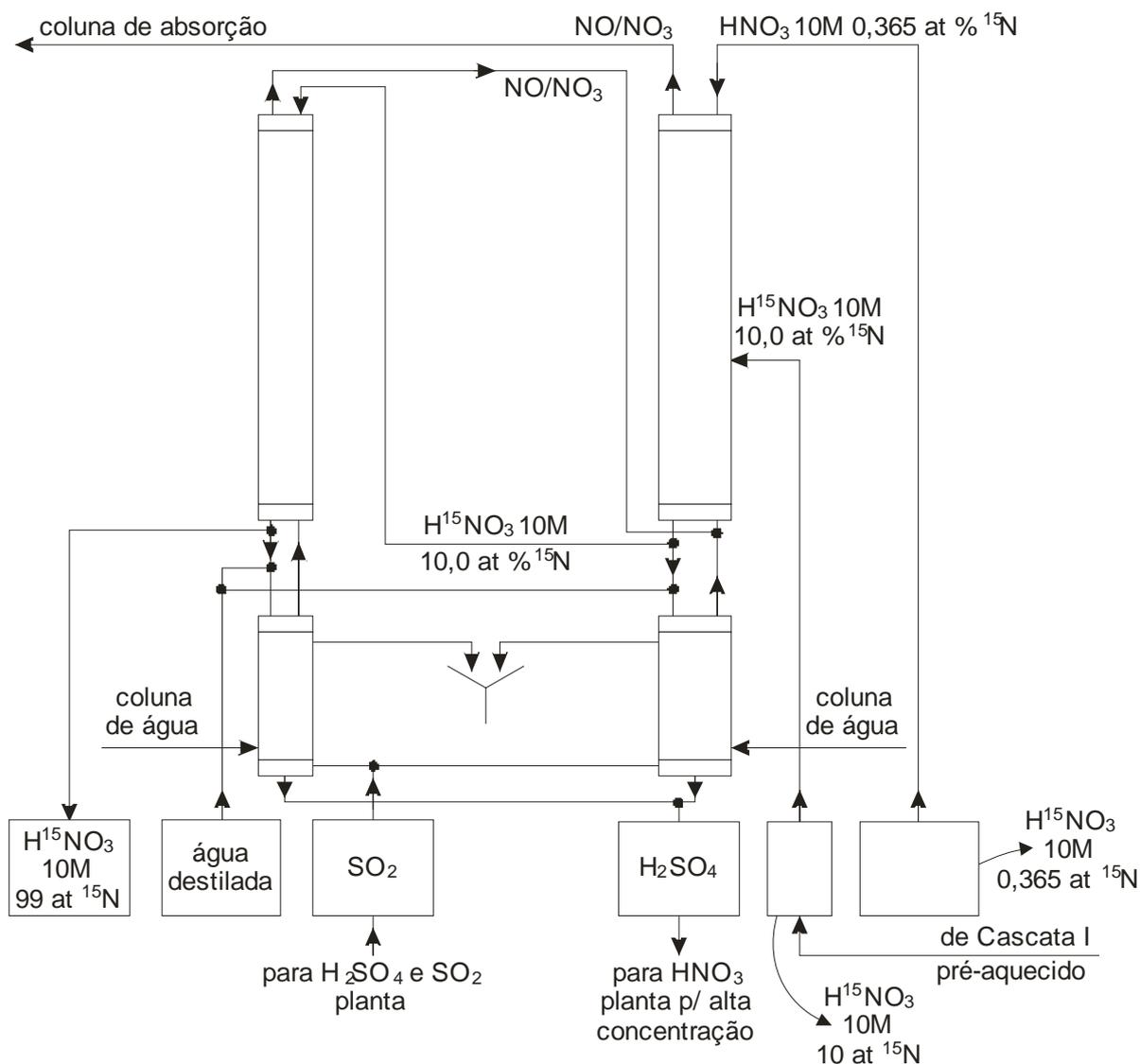


Figura 2. Diagrama de fluxo de um sistema industrial em cascata (2 colunas) para enriquecimento de H^{15}NO_3 a 99 % em átomos de ^{15}N (Krell & Jonas, 1977).

Ducatti (1985) desenvolveu um trabalho teórico e experimental objetivando o enriquecimento de nitrato na forma de HNO_3 , em sistema de troca química. O sistema de troca química para o enriquecimento de ^{15}N no HNO_3 (fase líquida), em contra corrente com o NO (gás), foi desenvolvido inicialmente por Spindel e Taylor (1955). Na Figura 3, podem-se observar as principais unidades operacionais do sistema NO/HNO_3 , que, em muitos casos, a literatura cita como sistema Nitrox. No trabalho, o autor obteve H^{15}NO_3 com enriquecimento da ordem de 5 % em átomos de ^{15}N , sendo o fator de fracionamento e números de placas teóricas determinadas simultaneamente: $1,062 \pm 0,001$ e $46,3 \pm 7,1$ respectivamente. Segundo

Krell e Jonas (1977) citados por Ducatti (1985), as principais desvantagens deste sistema foram: largo consumo de SO_2 e a produção de uma tonelada de H_2SO_4 como subproduto, para cada átomo grama de ^{15}N puro obtido.

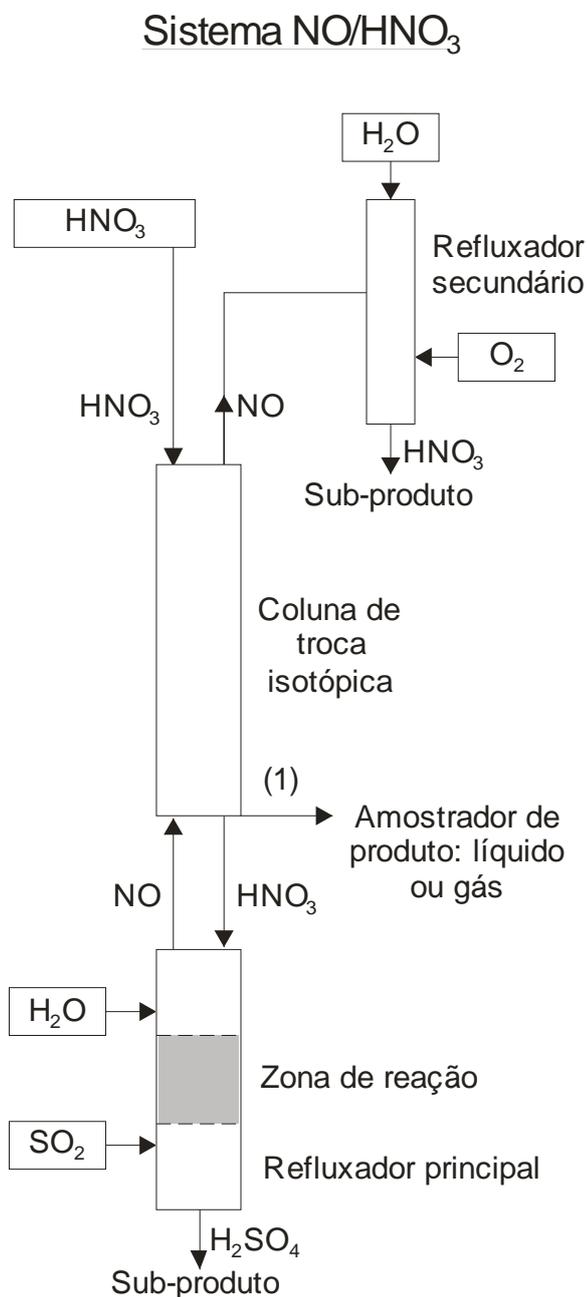


Figura 3. Sistema de troca química (NO/HNO_3) para a produção de H^{15}NO_3 (Ducatti, 1985).

Outra forma de separação dos isótopos estáveis de nitrogênio é a cromatografia de troca iônica, que apresenta, quando comparada a outros métodos, vantagens econômicas e

operacionais, já que não demanda gastos consideráveis com energia elétrica, bastando a ação gravitacional sobre as soluções afluentes utilizadas no sistema, sendo a complexidade do sistema em si insignificante. Spedding et al. (1955) desenvolveram, pela primeira vez, estudos visando à separação isotópica do nitrogênio por cromatografia de troca iônica, observando que a admissão de solução de NH_4OH a uma coluna de resina catiônica na forma iônica H^+ dava origem a uma banda de radical NH_4^+ , em decorrência da interação entre o H^+ adsorvido e a NH_3 em solução.

Ishimori (1960) estudou o equilíbrio isotópico entre os íons NH_4^+ , adsorvido em trocador iônico, e soluções aquosas de NH_3 e íon NH_4^+ e, realizou ainda, observações sobre a influência das concentrações e temperatura no equilíbrio.

London (1961) relata a produção de nitrogênio altamente enriquecido no isótopo ^{15}N obtido por Spedding et al. (1955). Na mesma época, Comas et al. (1961) trabalhando com o método cromatográfico de troca iônica para a separação isotópica do nitrogênio, estudaram a influência dos ânions hidroxila, cloreto e acetato (associado ao NH_4^+). Nesse trabalho, o emprego do ânion hidroxila se revelou mais favorável na separação dos isótopos de nitrogênio, os demais resultavam em valores do fator de fracionamento isotópico muito próximo da unidade.

Spedding (1963), ao descrever a teoria do método de separação isotópica por troca iônica, relatou a importância do equacionamento do balanço de materiais. Assim o conhecimento dos fatos experimentais tais como: capacidade da resina, constantes de equilíbrio das reações e fator de fracionamento são extremamente importantes. Nesse processo, foi possível separar cerca de 100 g de nitrogênio a 99,7 % em átomos de ^{15}N .

Urgell et al. (1964) desenvolveram trabalhos no sentido de separar os isótopos de nitrogênio por troca iônica num sistema de colunas de resina Dowex 50WX12, 100-200 “mesh”, de 5 cm de diâmetro e 150 cm de altura, onde a banda de NH_4^+ deslocada (24 e 81 metros) com solução de NaOH $0,6 \text{ mol L}^{-1}$, atingiu enriquecimento de 1,5 a 24,3 % em átomos de ^{15}N . Na mesma época, Rosset et al. (1964) ao estudarem trabalhos empregando o método cromatográfico de troca iônica em colunas de resina para a separação isotópica, concluiu que o referido método se reveste de característica de economia e de eficiência, e deveriam ser ressaltadas quando comparado com outros métodos de separação isotópica.

Carrillo et al. (1968), realizaram estudos comparativos sobre o fator de fracionamento isotópico entre quatro compostos nitrogenados (NH_4OH , N-butilamina, dimetilaminaetanol e trietilamina) e a influência das temperaturas de 25, 40, 55 e 70 °C. Neste trabalho foi constatado que o fator de fracionamento para o NH_4OH foi sempre maior à temperatura de 25

°C. Os autores concluíram que este composto era o mais indicado para o processo de separação isotópica.

No Brasil, o Laboratório de Isótopos Estáveis do CENA/USP foi o pioneiro e único a desenvolver tecnologia objetivando a separação dos isótopos estáveis de nitrogênio, atualmente com tradição de mais de 30 anos.

Trivelin (1976) e Trivelin et al. (1979) desenvolveram estudos para avaliar a produção de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ enriquecido a 5 % em átomos de ^{15}N , pelo método da cromatografia de troca iônica, em sistemas de colunas de resina, deslocando uma banda de NH_4^+ com solução de NaOH. Os autores utilizaram-se de solução 1 mol L^{-1} de H_2SO_4 no processo regenerativo das resinas, onde os íons Na^+ adsorvidos foram deslocados pelo H^+ até a saturação dos sítios ativos da resina (R-H^+). A banda de NH_4^+ foi obtida a partir da admissão de solução de $\text{NH}_3(\text{aq})$ na coluna de resina (parte superior), quando esta ainda apresentava seus sítios ativos carregados na forma H^+ . A banda ficava confinada entre dois limites bem definidos por altos valores de equilíbrio químico e, ao ser deslocada, apresentava um acúmulo de ^{15}N na parte traseira da banda. Com esse sistema foi possível obter cerca de 100 g mês de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ com baixo enriquecimento isotópico (5 % em átomos ^{15}N).

Maximo (1998) avaliou um método de separação dos isótopos de ^{15}N empregando dois sistemas diferentes de colunas de resina catiônicas Dowex 50WX8 (malha de 100-200 “mesh”). O sistema 1 composto de 7 colunas de acrílico de 200 cm de comprimento e 14,5 cm de diâmetro preenchidas com resina até a altura de 170 cm e, o sistema 2, constituído de 7 colunas de mesmo comprimento mas com diâmetro de 9,5 cm. Nesse processo, a interação (cascata) entre os sistemas, foi possível obter $^{15}\text{NH}_4^+$ com enriquecimento de 42 % em átomos de ^{15}N .

Em outro trabalho Maximo et al. (2000) verificou a eficiência da separação isotópica do ^{15}N utilizando três sistemas de colunas de resinas Dowex 50WX8. No processo, o sistema 1 e 2 foram os mesmos mencionados anteriormente, porém no sistema 3 as colunas apresentam o diâmetro de 5,2 cm. A interação (cascata) entre os três sistemas de colunas foi possível produzir, mensalmente, 100 g de $(^{15}\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ a 90 % em átomos ^{15}N , com custo 30 % inferior ao preço médio internacional (FOB).

2.2 Produção de Fertilizantes nitrogenados

O nitrogênio é um elemento fundamental para a vida dos organismos vivos. Para as plantas, exerce um papel vital. O nitrogênio é encontrado de forma abundante na atmosfera, no estado gasoso, representando 78 % em volume. No entanto, apresenta-se inerte, necessitando transformá-lo em forma assimiláveis pelas plantas. Embora alguns microrganismos possam assimilar o nitrogênio da atmosfera, transformando-o em substâncias aproveitáveis pelas plantas, na agricultura moderna esse elemento é fornecido na forma de alguns compostos químicos, que são conhecidos como fertilizantes.

O desenvolvimento da indústria de fertilizantes nitrogenados é bastante recente. Por muitos anos o nitrogênio foi considerado como um elemento secundário, a tal ponto que o uso comercial de fertilizantes nitrogenados data apenas no início do século XX, quando apareceram os produtos comerciais, o Guano Peruano e o salitre do Chile, fertilizantes naturais.

No início do século vinte os esforços pela fixação do nitrogênio atmosférico foram dando seus frutos com a síntese do $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ e a produção de cianamida de cálcica. Mas foi em 1913 que Haber e Bosh deram origem, na Alemanha, à moderna indústria de fertilizantes nitrogenados, com a síntese direta de NH_3 a partir do nitrogênio e hidrogênio, usando coque como matéria prima (Unido, 1980).

Após a segunda guerra mundial, com o avanço tecnológico, a indústria de fertilizantes nitrogenados cresceu de forma expressiva, aliada ao crescimento populacional. Desta forma, tornou-se necessário no mercado à implantação da produção de NH_3 , matéria prima básica para a obtenção dos fertilizantes nitrogenados, fato este claramente evidenciado na Figura 4.

2.2.1 Síntese de NH_3

Os processos mais comuns de produção de NH_3 utilizam-se hidrocarbonetos como fonte de hidrogênio. Esse é extraído na forma de gás e, reage com o nitrogênio do ar atmosférico para formar a NH_3 , segundo a reação (6).



No Brasil, dois processos são empregados atualmente a partir de uma fonte de hidrocarbonetos: o processo clássico de reforma com vapor d' água e o de oxidação parcial.

Nos processos que empregam a reforma catalítica a produção de gás para a síntese de NH_3 acontece durante a reforma, quando o ar atmosférico é introduzido no reformador secundário. O oxigênio do ar é consumido na combustão com hidrogênio e o nitrogênio passa a integrar a mistura gasosa. No final da reforma, o gás é resfriado com a geração de vapor de H_2O de alta pressão e passa por uma etapa de purificação, onde são removidos o CO e o CO_2 , formados no processo, através de métodos catalíticos e químicos. Desta forma, ficou na mistura de gases o hidrogênio e o nitrogênio para a reação de síntese.

Já nos processos que empregam a oxidação parcial de hidrocarbonetos e gaseificação de carvão, a mistura de gases passa por uma etapa de purificação, onde são removidos o CO , CO_2 e o H_2S (presente na matéria prima), obtendo o hidrogênio que é conduzido com nitrogênio líquido para eliminar os contaminantes, ficando a mistura gasosa de hidrogênio e nitrogênio para a síntese.

As matérias processadas nas indústrias nacionais são: gás natural, gás natural associado com petróleo, gás residual de refinarias e óleo residual asfáltico.

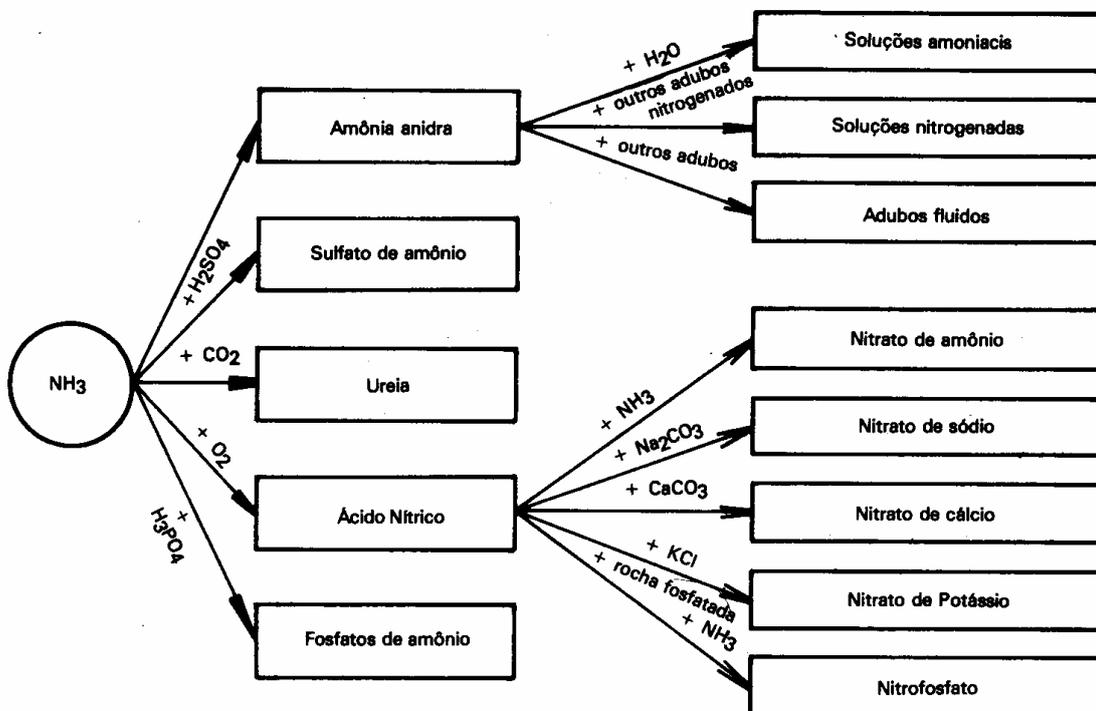


Figura 4. Amônia como chave para a produção de fertilizantes nitrogenados (Malavolta, 1981).

Qualquer que seja o processo de preparação do gás de síntese, é utilizada a tecnologia de Haber-Bosh para a síntese da NH_3 , incluindo o sistema de compressão dos gases. A pressão de operação da síntese oscila de 15,2 MPa e 23,3 MPa (dependendo do licenciador da tecnologia), a reação é processada em dois ou três leitos catalíticos de ferro, ativados com promotores para facilitar a reação química, sob resfriamento intermediário entre leitos, com a injeção de gás frio. Após passar pelo reator, os gases quentes com teores de NH_3 oscilando entre 15 e 21 % são resfriados com a geração de vapor de alta pressão (10,1 MPa). A separação da NH_3 contida nos gases é feita pela condensação da mesma em um ou dois estágios. Dependendo da pressão de operação, a absorção da NH_3 produzida em H_2O ou em outros líquidos torna-se mais econômica. A refrigeração necessária para a obtenção da condensação é promovida por um compressor de refrigeração. Os gases não convertidos são reciclados ao reator. Em função do teor das impurezas metano e argônio, contida no gás alimentado, que atuam como inertes na reação química é necessário realizar a purga dos gases para manter a pressão nos valores desejados. O gás de purga que contém metano, nitrogênio, hidrogênio e argônio, é utilizado como combustível no reformador primário do processo de obtenção do gás hidrogênio a partir de hidrocarbonetos. A quantidade do gás de purga é variável, dependendo da pureza do gás de síntese.

Os principais avanços nos processos de síntese de NH_3 estão associados ao desenvolvimento de novos catalisadores, projetos de reatores, sistema de compressão mais eficiente e controle mais efetivo do processo.

Entre os licenciadores de tecnologia de síntese de NH_3 , destacam-se: Kellogg, Casale, Haldor Topsoe, Uhde, ICI, CF e Braun.

A indústria nacional registrou a produção de 1,067 milhões de toneladas de NH_3 anidra em 2004, quantidade 12,2 % superior ao registrado no ano precedente. Observando-se, assim, um incremento, em termos de nutrientes, nos fertilizantes nitrogenados de 8,1 % no referido período, segundo dados da Associação Nacional para Difusão de Adubos (Brasil, 2006).

2.2.2 Síntese de HNO_3

O processo atual, na obtenção do HNO_3 , envolve a industrialização da reação de oxidação da NH_3 (g) com o O_2 do ar atmosférico, de acordo com a reação (7).



Os processos comerciais são classificados de acordo com a pressão no sistema. Assim temos, basicamente, processos de “mono-pressão” e de “pressão dual”, conforme as pressões no estágio de conversão e absorção. Os tipos mais comuns encontrados são: processo de mono-pressão que utilizam pressão média de 0,30 a 0,51 MPa (3 a 5 atm), em toda planta; processos em mono-pressão que operam com pressões elevadas de 0,81 a 3,32 MPa e plantas de processos pressão-dual utilizando pressão média no conversor e alta pressão na torre de absorção (Bruno, 1985).

Com a variação do nível de pressão de operação, as plantas que operam quase em pressão atmosférica utilizam-se unicamente colunas recheadas de anéis para absorver e, em plantas que operam a média e alta pressão (0,3-0,5 a 0,5-1,2 MPa), uma ou duas colunas com pratos perfurados (Cekinski, 1990).

Na Europa, a pressão operacional é de aproximadamente 0,30 MPa e a temperatura de aproximadamente 815 °C o que provoca menores perdas de platina e uma diminuição na velocidade de produção (Humpheys & Glasgow, 1972). O aumento da pressão possibilita atingir maiores velocidades espaciais, com que se efetuam economias na fábrica até que a pressão tenha um nível tão elevado que o custo da espessura maior da chapa de aço inoxidável mais do que contrabalança a economia realizada no porte do equipamento por libra produzida.

A pressão e oxidação também fornecem um ácido com 60-70 % de HNO₃, em comparação com o HNO₃ a 50-55 % que se obtém na oxidação atmosférica (Sorgenti & Sachsel, 1960).

A existência de processos de oxidação de NH₃ e de absorção de NO₂ em H₂O realizados em três níveis de pressões: baixa, média e alta pressão, deram origem a diversos processos comerciais que diferem basicamente na combinação da pressão escolhida.

O processo moderno de industrialização do HNO₃, utilizando pressão de 0,7 MPa, está exemplificado no fluxograma da Figura 5 e, pode ser dividido em três etapas.

1ª Etapa – Oxidação de NH₃ para produzir NO: A NH₃ líquida é vaporizada contínua e uniformemente, em um evaporador, usando-se H₂O para fornecer o calor de evaporação necessário. Em seguida, foi misturada com ar comprimido, antes de entrar no conversor a vapor até 105 psi (0,71 MPa monométricas) e passa por trocadores de calor e de um filtro de ar. No conversor, a mistura de gases passa por um leito catalítico de Pt/Rh, contendo,

respectivamente, 90 e 10 % de Pt/Rh, aquecido a uma temperatura de aproximadamente 920 °C, onde a NH_3 é oxidada formando os óxidos de nitrogênio (NO_x). A eficiência de conversão da NH_3 a NO é principalmente devido à atividade catalítica, temperatura e velocidade de passagem do gás através do leito catalítico (Bruno, 1985). Esse processo é realizado em três níveis de pressões: baixa, média e alta, de acordo com as suas condições de operação.

Normalmente o calor liberado pela reação (processo exotérmico) é usado para pré-aquecer a H_2O de alimentação da caldeira, produzir vapor e aquecer os gases residuais, provenientes da torre de absorção onde será absorvido, formando HNO_3 .

2ª Etapa - Oxidação do NO : Os gases produzidos no conversor com o excesso de ar, necessário para as etapas sucessivas de oxidação, são resfriados numa caldeira a calor perdido e num resfriador a H_2O e, são oxidados até NO_2 pelo oxigênio remanescente nos gases e pelo oxigênio introduzido no sistema sob a forma de ar secundário. Em seguida a mistura de gases foi conduzida para a base de uma torre de absorção.

3ª Etapa – Absorção de NO_2 : Nos gases provenientes das etapas anteriores foi realizada a hidratação do NO_2 com resfriamento contínuo com H_2O , numa torre de absorção em aço inoxidável. Na coluna absorvedora processam também sucessivas oxidações dos NO com o O_2 residual. O produto final formado apresenta concentração variável, em função da pressão e da temperatura da coluna absorvedora. O ácido (61-65 % em HNO_3) é retirado da torre através de um coletor ácido.

O gás de descarga do topo da torre de absorção é aquecido num trocador de calor, em contra corrente com os gases da reação, e expande-se através de um compressor (expansor), que opera sobre parte do ar de oxidação, antes de ser lançado para a atmosfera.

Como a operação de absorção de NO_2 em H_2O é exotérmica e é favorecida a baixas temperaturas, é necessária uma grande quantidade de H_2O de resfriamento para troca de calor indireta no absorvedor (Bruno, 1985).

No presente trabalho a etapa de absorção do NO_2 deverá ser realizada em reator de aço inoxidável em sistema de batelada, em contraste com o processo contínuo em torre de absorção utilizado pela indústria.

3 MATERIAIS

3.1 Equipamentos

Os equipamentos utilizados no desenvolvimento do plano de pesquisa foram: Espectrômetro de massas modelo ATLAS MAT, modelo CH₄ (ionização por impacto eletrônico, sistema de admissão com fluxo molecular, coletor de íons simples tipo faraday); Espectrômetro de massas ANCA-MS (Automated Nitrogen and Carbon Analysis – Mass spectrometry) da SERCON (fluxo viscoso, ionização por impacto eletrônico, triplo coletor de íons); Destiladores; Linha de obtenção de ¹⁵NH₃ anidra; Reator de aço inoxidável com sistema de aquecimento, controle de temperatura e revestido internamente por uma câmara de Teflon; Linhas especiais de gás (N₂, O₂ e NH₃) com reguladores de pressão e de fluxo; Sistema de oxidação da NH₃ com catalisador de platina (90 %) e ródio (10 %); Torre de absorção de aço inoxidável (diâmetro interno de 50 mm e 1500 mm de altura); registro de controle do coletor em aço inox 316; válvula de segurança de até 0,6 MPa; câmara externa para resfriamento e unidade de refrigeração, preenchida com anéis de rashing (material vidro); tanque de pressurização de H₂O (capacidade 250 mL) constituído em aço inox 304 com manômetro de até 0,4 MPa; Banho Ultratermostatizado; Circulador de H₂O; Condensadores; Chapa aquecedora; Agitador magnético; Balança analítica; pH-metro, entre outros.

3.2 Vidrarias

Vidrarias convencionais de laboratório como: Beckers de 500 e 1000 mL; pipeta graduada de 5 mL; micropipeta de 1 mL; Frasco de vidro âmbar de 1000 mL; Funil; Bastão de vidro; Frasco de vidro de 3 mL; Balões volumétricos; Balões de destilação 500 mL; Erlenmeyer de 500 mL; peças especiais de vidro, entre outros.

3.3 Reagentes

No trabalho foram utilizados reagentes com grau de pureza analítico, como: (NH₄)₂SO₄; NaOH; H₂SO₄; KOH; HCl; Ca(OH)₂; LiOH; Br₂; H₃BO₃; C₂H₅OH e indicadores

(vermelho de metila e verde de bromocresol). Foram utilizados os gases O_2 , N_2 e NH_3 contidos em cilindros comerciais (99 % teor de pureza).

3.4 Sistemas de colunas

O laboratório de Isótopos Estáveis possui três sistemas de colunas (Sistema 1: 7 colunas de acrílico com diâmetro de 14,5 cm e comprimento de 200 cm; Sistema 2: 7 colunas de acrílico com diâmetro de 9,5 cm e 200 cm de comprimento; Sistema 3: 7 colunas de acrílico com 5,0 cm de diâmetro e 200 cm de comprimento), preenchidas com resina catiônica grupo funcional sulfônico (Dowex 50W X8). A Figura 6 mostra os três sistemas de colunas.



Figura 6. Sistema de colunas de resina catiônica para obtenção $(^{15}NH_4)_2SO_4$, em processo cascata (Maximo, 2000)

3.5 Resina de troca iônica

Resina catiônica Dowex 50W X8 com as seguintes especificações: fortemente ácida; tipo poliestireno-divinilbenzeno (DVB) com 8 % de DVB; grupo funcional sulfônico; malha

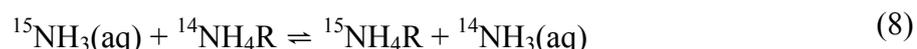
100-200 com diâmetro das perolas de 74-149 μm ; capacidade de troca catiônica (H^+) de 1,7 meq H^+ mL^{-1} (resina úmida, equilibrada em H_2O).

4 MÉTODOS

4.1 Obtenção de $(^{15}\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

A separação dos isótopos estáveis de nitrogênio (^{14}N e ^{15}N) foi realizada a partir da reação de troca isotópica entre a NH_3 em solução aquosa e o cátion NH_4^+ adsorvido em resina de troca catiônica grupo funcional sulfônico (Dowex 50W X8), contidas em sistema de colunas (Maximo, 1998). No processo, uma banda de íons NH_4^+ desloca-se pela coluna de resina, utilizando-se como eluente solução $0,8 \text{ mol L}^{-1}$ de NaOH . Essa solução, ao ser admitida no topo da coluna de resina, carregada com íons NH_4^+ ($\text{NH}_4^+\text{-R}$), promove a formação de uma banda de íons NH_4^+ ficando o íon Na^+ adsorvido na resina.

A reação global de troca isotópica, por cromatografia de troca iônica, é representada pela equação (8):



Onde R e aq, representam fase resina e aquosa respectivamente.

Com o deslocamento contínuo da banda de íons NH_4^+ o isótopo mais pesado (^{15}N) vai se acumulando na fração traseira da banda (região de equilíbrio entre os íons Na^+ e NH_4^+). A partir de ciclos definidos (deslocamentos em metros) recebe-se a solução de $^{15}\text{NH}_3$, dos últimos 2 cm de banda, em solução 5 mol L^{-1} de H_2SO_4 , formando o $(^{15}\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

Para a obtenção do $(^{15}\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ altamente enriquecido (40 a 90 % em átomos de ^{15}N) utilizou-se o processo em cascata envolvendo a interação entre o sistema 1 e 2 e entre o sistema 2 e 3 de colunas (Maximo, 1998; Maximo et al., 2000).

4.2 Processo de purificação de $(^{15}\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

Partindo-se da solução de $(^{15}\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (obtida no item 4.1) e, utilizando-se sistema de destilação (Figura 7), foi realizada a purificação de acordo com as reações (9) e (10), com a finalidade de retirar as impurezas, principalmente Na_2SO_4 .

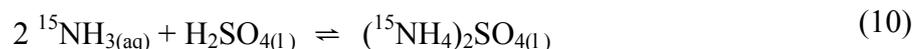


Figura 7. Sistema de purificação de $(^{15}\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ enriquecido em ^{15}N

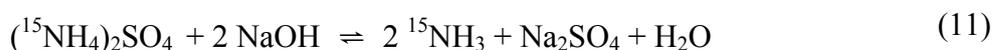
Inicialmente, a solução $(^{15}\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ foi colocada no balão de reação do destilador, onde ocorreu a reação entre o $(^{15}\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ e o NaOH (eq. 9), sendo adicionada 20 mL da solução 18 mol L^{-1} de NaOH. Em seguida, o balão de reação foi aquecido a $100 \text{ }^\circ\text{C}$, utilizando uma manta de aquecimento com controle de temperatura. A $^{15}\text{NH}_3(\text{g})$ produzida foi arrastada pelo vapor de H_2O e recebida em solução de H_2SO_4 p.a. (contida em um recipiente de acrílico), sob agitação, e o volume do ácido foi calculado pela estequiometria das reações (9) e (10). Por medida de segurança utilizou-se um medidor de pH, para monitorar a acidez da solução resultante, evitando-se as perdas de $^{15}\text{NH}_3$. O final do processo foi identificado pelo valor de pH, onde esse ficou na faixa de 5,5 a 6,0. Depois a solução foi transferida para uma chapa aquecedora com temperatura em torno de $50 \text{ }^\circ\text{C}$ para a cristalização.

4.3 Produção de $^{15}\text{NH}_3$ anidra

Adaptada de Bendassolli et al. (1988), esse sistema de produção, mostrado na Figura 8, tem como objetivo principal a obtenção da $^{15}\text{NH}_3$ anidra, que foi utilizada como reagente principal na produção do H^{15}NO_3 . Esse composto foi produzido a partir do $(^{15}\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ previamente enriquecido por cromatografia de troca iônica (Maximo et al., 2000).

A Figura 8 mostra o balão volumétrico (1 L) modificado, contendo duas entradas adicionais (E1 e E2). Por E1, admitiu-se o gás de arraste (N_2) e, pela entrada E2, a solução 18 mol L^{-1} de NaOH. No início, admitiu-se ao balão de reação a solução de $(^{15}\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, cuja massa foi definida em função da quantidade de $^{15}\text{NH}_3$ anidra que se pretende obter no processo. Na seqüência, o balão foi colocado sobre uma chapa aquecedora do agitador magnético e conectado ao condensador Allinh.

Após a montagem da linha, foi admitido por E2 20 mL de solução 18 mol L^{-1} de NaOH que representou 50 % em excesso na solução final. Em seguida, a solução do balão foi aquecida a 70 °C, ocorrendo a liberação de $^{15}\text{NH}_3(\text{g})$ de acordo com a reação (11).



A $^{15}\text{NH}_3(\text{g})$, juntamente com o vapor de H_2O , foi arrastada do balão de reação por um fluxo de N_2 comercial e passando pelo condensador Allinh, de diâmetro de 40 mm e altura de 500 mm, onde a maior fração de vapor de H_2O se condensou. No condensador foi mantido, em circuito fechado, um fluxo de H_2O (0 a 5 °C) de 3 L min^{-1} , com auxílio de um circulador de H_2O . Após esse estágio, a $^{15}\text{NH}_3(\text{g})$ contendo traços de vapor de H_2O passou por uma coluna preenchida por pastilhas de NaOH, como agente dessecante, onde ficou retido todo o vapor de H_2O presente junto à $^{15}\text{NH}_3(\text{g})$. Assim sendo, no final desse estágio (saída da coluna dessecante), tem-se apenas $^{15}\text{NH}_3(\text{g})$ e o gás de arraste (N_2).

Os dois estágios seguintes promoveram a liquefação da $^{15}\text{NH}_3(\text{g})$ por abaixamento da temperatura. No primeiro, constituído de uma serpentina de aço inoxidável 316 disposta à temperatura de -33 °C (gelo seco e etanol) onde a $^{15}\text{NH}_3(\text{g})$ passou ao estado de vapor saturado. No segundo, a $^{15}\text{NH}_3(\text{g})$ foi liquefeita no interior do reator de aço inoxidável (R_1), imerso em banho criogênico de gelo seco e etanol (-73 °C).

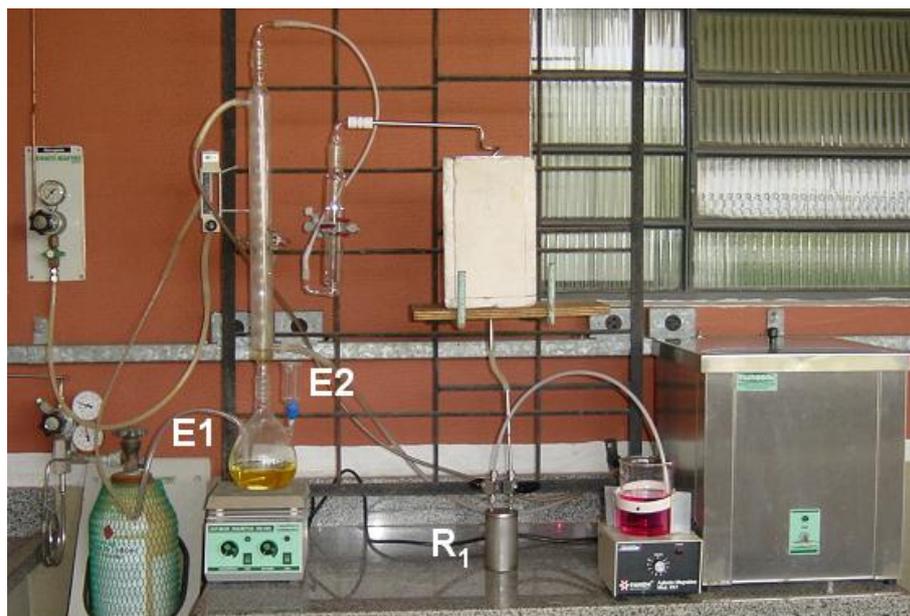


Figura 8. Sistema completo de produção de $^{15}\text{NH}_3$ anidra. E1: Entrada do fluxo de N_2 ; E2: Entrada solução de NaOH ; R1: reator de aço inoxidável

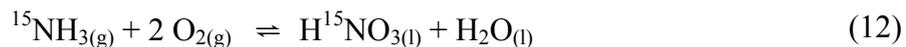
Em vista da pressão de vapor de $^{15}\text{NH}_3(\text{g})$ à temperatura de $-73\text{ }^\circ\text{C}$, o gás N_2 , na saída do reator R_1 , pode arrastar uma pequena massa de $^{15}\text{NH}_3$ anidra, sendo assim este gás efluente é borbulhado em um Becker contendo solução $2,5\text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 .

Na seqüência, o reator (R_1) contendo $^{15}\text{NH}_3$ anidra na forma líquida foi retirado do banho criogênico, e após atingir a temperatura ambiente, teve sua parede externa seca e em seguida tomado seu peso (reator vazio + $^{15}\text{NH}_3$ anidra). Conhecendo a tara do reator pode-se obter a massa de $^{15}\text{NH}_3$ anidra produzida, definida por M_{RP} .

4.4 Processo de produção de H^{15}NO_3

4.4.1 Processo de carga do reator

A $^{15}\text{NH}_3$ anidra e O_2 envolvidos no processo de síntese do H^{15}NO_3 (reação 12), foram transferidos para um reator (3 L) de aço inoxidável (RM), mostrado na Figura 9. A pressão máxima de operação do sistema é da ordem de $0,98\text{ MPa}$ (limitada pela válvula de segurança). A Figura 12 apresenta um esquema simplificado do sistema de produção utilizando duplo reator de aço inoxidável.



Inicialmente, antes de transferir os gases reagentes ($^{15}\text{NH}_3$ anidra e O_2) para o reator, esse teve sua pressão interna reduzida (pré-vácuo) e refrigerado a temperatura de $-10\text{ }^\circ\text{C}$ (facilitando a entrada dos gases de $^{15}\text{NH}_3$ e O_2). Na seqüência, o recipiente R_1 (contendo a $^{15}\text{NH}_3$ anidra obtida como descrito no item 4.3), foi conectado na válvula V_2 do reator misturador, utilizando-se de tubulações de aço inoxidável e válvulas ($1/4'$) tipo esferas também de aço inoxidável. Em seguida abriram-se as válvulas V_{R_1} e V_2 , transferindo-se a $^{15}\text{NH}_3$ anidra para o interior do reator, como pode ser observado na Figura 9. Após um determinado tempo, as válvulas V_2 e V_{R_1} foram fechadas e desconectou-se o reator R_1 . Esse foi pesado e a massa (g) do R_1 foi denominada de M_{RT} .

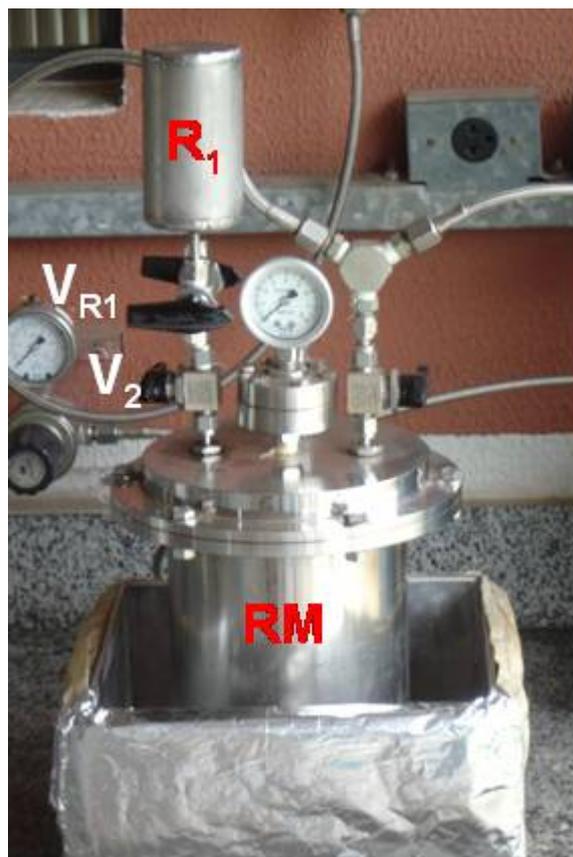


Figura 9. Processo de transferência de $^{15}\text{NH}_3$ anidra. R_1 : Recipiente de aço inoxidável; V_{R_1} e V_2 : válvulas ($1/4'$) tipo esferas de aço inoxidável; RM : Reator de aço inoxidável 316

Em seguida, utilizando-se a equação (13), determinou-se a quantidade (g) de $^{15}\text{NH}_3$ anidra transferida de R_1 para o interior do reator misturador, definida por M_{AN} .

$$M_{AN} = M_{RP} - M_{RT} \quad (13)$$

Onde:

M_{AN} = Massa (g) de $^{15}\text{NH}_3$ anidra no reator misturador

M_{RP} = Peso (g) do R_1 procedimento descrito no item 4.3 (R_1 vazio + $^{15}\text{NH}_3$ anidra)

M_{RT} = Peso (g) do R_1 após o processo de transferência para o reator misturador

Assim, substituindo o valor de M_{AN} na equação (14), calculou-se o número de mols desse reagente.

$$C = \frac{M_{AN}}{M} \quad (14)$$

Onde:

$C = n^\circ$ de mols

M_{AN} = peso em gramas (NH_3 anidra)

M = peso molecular ($^{15}\text{NH}_3$ anidra) = $\frac{Ni}{100} + 17 \text{ g mol}^{-1}$, onde Ni (% em átomos de ^{15}N)

Com esse valor e, utilizando-se da relação estequiométrica (reação 12), determinou-se à quantidade de O_2 (mols), a ser transferido para o reator misturador. A quantidade de O_2 foi controlada pela relação pressão-volume-temperatura. Sendo assim, conhecido o volume do reator (3 L), temperatura (-10 °C) e o número de mols dos reagentes ($^{15}\text{NH}_3$ e O_2), foi possível calcular, com auxílio da equação (15), a pressão absoluta (P_A), a ser mantida no interior do reator para obter a quantidade desejada deste reagente.

$$P_A \cdot V = n \cdot R \cdot T \quad (15)$$

onde:

P_A = Pressão absoluta dos gases (MPa)

V = Volume do reator = 3 L

n = Número total de mols ($^{15}\text{NH}_3 + \text{O}_2$)

R = Constante universal dos gases = $0,0083 \text{ MPa} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

$T = -10 \text{ }^\circ\text{C} = 263 \text{ K}$

Portanto, substituindo o valor da pressão absoluta (P_A) de O_2 na equação (16), determinou-se o valor da pressão manométrica (P_M).

$$P_M = P_A - P_{\text{atm}} \quad (16)$$

onde:

P_{atm} = pressão atmosférica = $0,10 \text{ MPa}$

Na seqüência, esse valor da pressão manométrica (P_M) foi ajustado no manômetro M_{C1} da central de distribuição de gases (Figura 10), e abriu-se a válvula V_1 (Figura 12), transferindo-se o O_2 para o interior do reator. Quando as pressões nos manômetros M_{C1} e M_1 se igualaram, a válvula V_1 foi fechada. Com esse sistema de controle, por pressão manométrica, a quantidade em mols deste reagente foi transferida com boa precisão. Desta forma, no trabalho, foi avaliada (testes em triplicata) a influência da quantidade de O_2 , na produção do HNO_3 , variando-se a estequiometria (eq. 12) entre os reagentes (quantidades estequiométrica e de 25, 50 e 100 % em excesso de O_2). Nesses testes foram mantidas constantes as pressões do sistema, para isso foi adicionado, quando necessário, no interior do reator o gás inerte N_2 .

Por último então, o N_2 contido em um cilindro padrão (pureza mínima de 99 % com pressão interna de $19,61 \text{ MPa}$), foi carregado ao reator. A massa de N_2 empregada foi função da quantidade (nº de mols) dos reagentes ($^{15}\text{NH}_3$ e O_2) e também da pressão de operação do sistema de produção. Desta maneira, conhecendo-se esses valores e utilizando-se as equações (15) e (16), determinou-se a pressão manométrica de N_2 . Em seguida, esse valor da pressão foi ajustado no manômetro M_{C2} da central de distribuição de gases (Figura 10), e abrindo-se a válvula V_1 a quantidade (mols) desejada deste gás foi transferida para o interior do reator. No final, quando as pressões nos manômetros M_{C2} e M_1 se igualaram, a válvula V_1 do reator foi fechada, e esse foi pré-aquecido ($110 \text{ }^\circ\text{C}$) com a utilização de uma manta de aquecimento com controlador de temperatura. Na seqüência os gases foram transferidos para o conversor catalítico para a oxidação da $^{15}\text{NH}_3$ anidra.

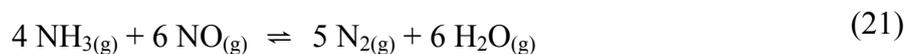
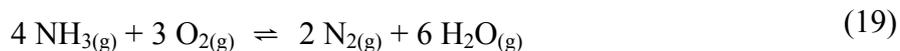


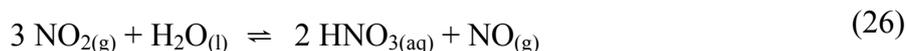
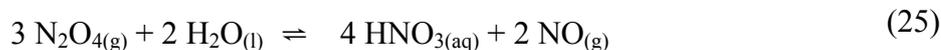
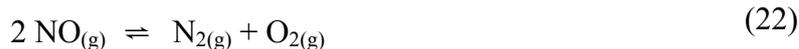
Figura 10. Central de distribuição de Oxigênio (5.0) e Nitrogênio (Comercial); M_{C1} e M_{C2} = Manômetro de duplo estágio; P_C = Painele de Controle;

4.4.2 Oxidação da $^{15}\text{NH}_3$ anidra

Nessa etapa, a NH_3 anidra foi oxidada cataliticamente, convertendo-se em NO , segundo o método industrial de Wilh Ostwald (Tegeder & Mayer, 1980).

As reações químicas que ocorrem na produção do HNO_3 , com base na oxidação da NH_3 anidra, incluem algumas reações de interesse e outras indesejáveis. A seguir é listada uma série de reações possíveis na produção do ácido.





Onde: g, l e aq, significam, respectivamente, fases gasosas, líquidas e aquosas.

A reação 18 que representa a oxidação da NH_3 anidra é desejável, sendo as reações 19 a 22 indesejáveis no processo. A eficiência de conversão da NH_3 anidra a NO é função principalmente da atividade catalítica, temperatura, pressão e mistura dos gases reagentes. Essas variáveis importantes foram estudadas detalhadamente durante o desenvolvimento do trabalho.

Antes de efetuar a passagem dos gases ($^{15}\text{NH}_3$ anidra, O_2 e N_2) pelo leito catalítico, esse foi aquecido por um forno infravermelho com controlador de temperatura (Figura 11). Em seguida, abriu-se a válvula V_2 (Figura 12), conduzindo a mistura de gases por uma tubulação ($\varnothing 1/4'$) de aço inoxidável 316 até o contato com uma tela fina (8 g), acondicionada em várias camadas, constituída de platina (90 %) e ródio (10 %), onde a $^{15}\text{NH}_3$ anidra foi oxidada cataliticamente obtendo-se o ^{15}NO . Essa oxidação foi realizada a pressão na faixa de 0,20 a 0,78 MPa e, temperatura variando de 350 a 900 °C em processo exotérmico (Swakkle, 1997) de acordo com a reação (30) (Cekinski, 1990). Nessa etapa, foi avaliado (testes em triplicata) o rendimento do processo de conversão (N-NH_3 à N-NO_3^-) em função do tempo (0,2; 1; 3; 15 e 30 min) de passagem dos gases pelo leito catalítico.





Figura 11. Forno infravermelho com controlador de temperatura e reator de catálise (Pt/Rh)

4.4.3 Oxidação do ^{15}NO

Nessa etapa, o ^{15}NO com excesso de O_2 , necessário para o processo de oxidação, foram resfriados utilizando serpentina de refrigeração (S_R) (Figura 12), tendo a H_2O como líquido refrigerador. Com o resfriamento dos gases resultantes da oxidação, o ^{15}NO formado reage com O_2 presente em excesso (reação 23), formando o $^{15}\text{NO}_2$. Nesse processo, pode ocorrer a formação de N_2O_4 (reação 24).

Por último, abriu-se a válvula V_3 (Figura 12), deslocando os gases para o reator de aço inoxidável (2 L) em fluxo constante (≈ 1 minuto), onde a maior parte do ^{15}NO ainda não oxidado a $^{15}\text{NO}_2$, foi então convertido com o excesso de O_2 de acordo com a reação (31). Em seguida, quando as pressões nos manômetros M_1 e M_2 se igualaram, empregaram-se dois procedimentos para avaliar a eficiência no processo de produção: fluxo completo e parcial dos gases provenientes do reator misturador.

No primeiro, utilizando o fluxo completo dos gases, abriu-se a válvula V_4 (Figura 12) e os gases foram expurgados passando na seqüência em uma solução contendo H_2O e em outra de H_2SO_4 $2,5 \text{ mol L}^{-1}$. Ao final, depois de expurgar todos os gases do reator, fecharam-se, pela ordem, as válvulas V_4 , V_3 e V_2 . Nessa etapa foi avaliado o rendimento do processo em função da temperatura (400, 500, 600, 700, 800 e 900 °C) de catálise e da relação

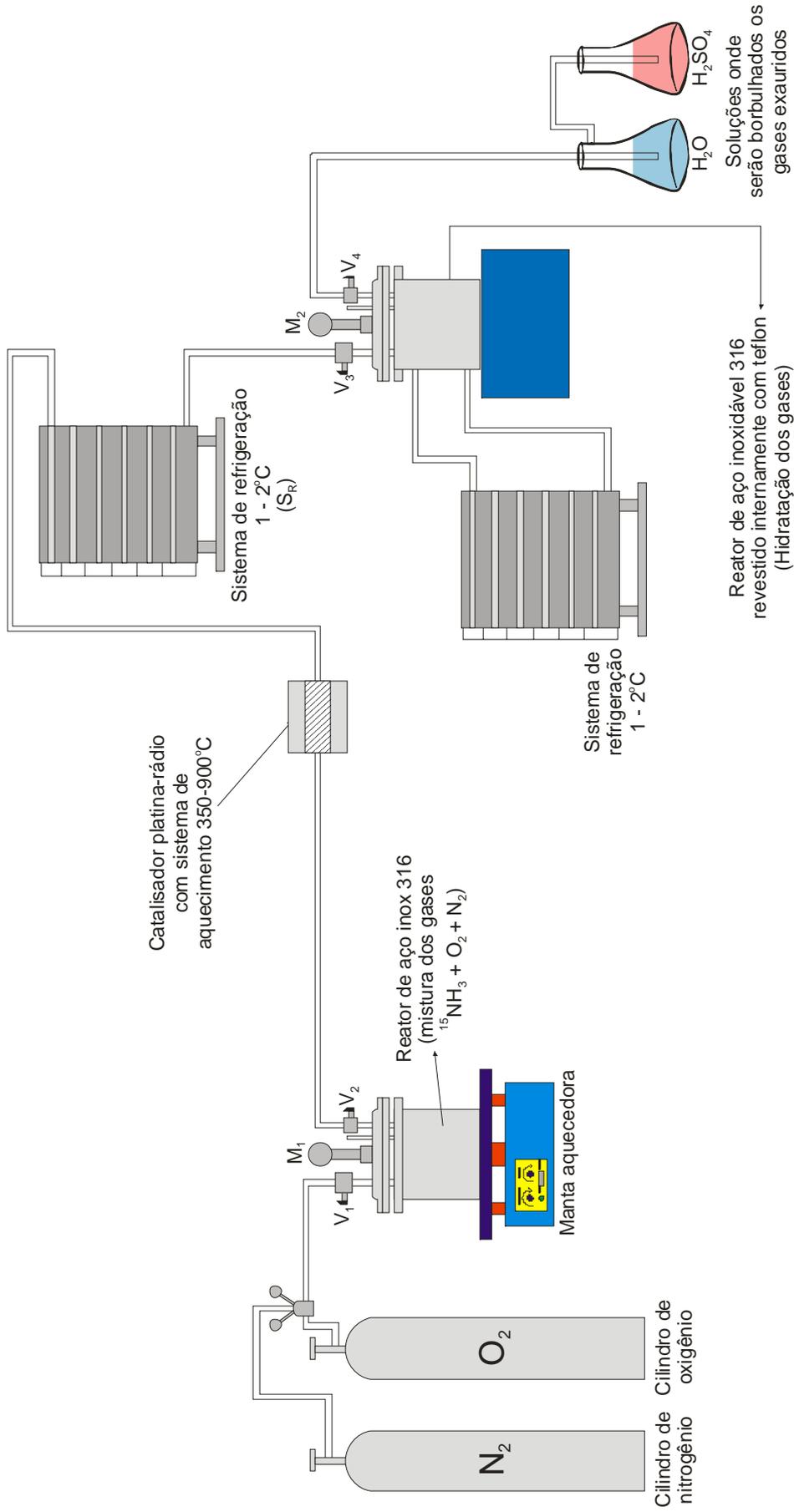


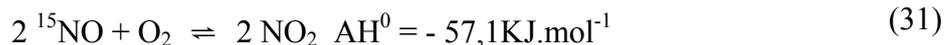
Figura 12. Sistema completo de produção de H^{15}NO_3 enriquecido em ^{15}N (duplo reator)

estequiométrica entre os gases (Estequiométrica, 25, 50 e 100 % em excesso de O_2) da reação global (17).

No segundo, utilizando o fluxo parcial dos gases, fecharam-se, pela ordem, as válvulas V_3 e V_2 , e, abriu-se a válvula V_4 , fazendo com que os gases existentes no interior do reator de hidratação fossem expurgados passando na seqüência por uma solução contendo H_2O e em outra de H_2SO_4 2,5 mol L^{-1} . Ao final, depois de expurgar todos os gases, fechou-se à válvula V_4 . Nesse procedimento, a $^{15}NH_3(g)$ que permaneceu no reator misturador foi recuperada na forma de $(NH_4)_2SO_4$, visando à reutilização no processo. Para isso, acoplou-se à válvula V_2 um sistema de recuperação (Figura 13) contendo solução 2,5 mol L^{-1} de H_2SO_4 e aqueceu-se o reator a 100 °C. Em seguida, abriu-se à válvula V_2 expurgando os gases (contendo $^{15}NH_3$, O_2 e N_2) para a solução ácida. Após o término do fluxo dos gases, fechou-se a válvula V_2 . Nessa etapa, avaliou-se o rendimento do processo em função da temperatura (350, 500, 650 e 800 °C) de catálise e da relação estequiométrica (Estequiométrica, 25, 50 e 100 % em excesso de O_2) da reação global (17).



Figura 13. Sistema de recuperação dos gases do reator misturador, empregando-se fluxo parcial.



A oxidação do ^{15}NO a $^{15}\text{NO}_2$ é a reação mais lenta, mas o equilíbrio é favorecido nas temperaturas mais baixa, por isso a reação foi realizada em um reator de inox com resfriamento externo (Figuras 14 e 15). Esse sistema difere do processo industrial com relação à substituição da torre de absorção por um reator de aço inoxidável (revestido internamente com Teflon) contendo H_2O refrigerada (1-2 °C). Essa tem a finalidade de hidratação do $^{15}\text{NO}_2$ formado na reação de síntese.

Em virtude da diminuição de volume do sistema de produção, esta reação é favorecida com a elevação da pressão de acordo com o princípio de Le Chatelier (Norris & Brink, 1977). Desta forma, no trabalho avaliou-se o rendimento de produção em função da pressão do sistema em 0,20; 0,34; 0,49; 0,64 e 0,78 MPa. Nesses testes foram mantidas constantes as quantidades de reagentes ($^{15}\text{NH}_3$ e O_2), e variou-se a pressão, introduzindo-se N_2 ao reator misturador. No processo utilizou-se o fluxo parcial dos gases do reator misturador, mantendo a pressão constante durante o processo de oxidação.



Figura 14. Reator de produção de H^{15}NO_3 com controlador de temperatura.



Figura 15. Reator de produção de H^{15}NO_3 com revestimento de Teflon (vaso de reação e tampa).

4.4.4 Absorção do $^{15}\text{NO}_2$

4.4.4.1 Reator de hidratação

Nesta etapa o $^{15}\text{NO}_2$, contendo também O_2 , ^{15}NO e N_2 , foi absorvido em H_2O , formando o produto final H^{15}NO_3 . No reator processaram-se simultaneamente as reações de absorção de $^{15}\text{NO}_2$ em H_2O (reação 26) e a reação de oxidação do ^{15}NO com o O_2 residual (reação 23) (Cekinski, 1990). Nesse processo de absorção foi avaliado o rendimento de conversão em função do tempo (30, 60 e 120 minutos) em que os gases foram exauridos do reator de hidratação. Ainda nessa etapa, foi avaliada a influência da solução de hidratação no rendimento da conversão. Para isso utilizou-se a solução $2,5 \text{ mol L}^{-1}$ de KOH e H_2O desionizada variando-se o volume do solvente (300, 500 e 1000 mL) no reator.

Ao final do processo o H^{15}NO_3 foi recebido em reservatório de vidro, para ser utilizado na produção dos compostos nítricos enriquecidos em ^{15}N . Nessa etapa determinou-se a concentração do ácido em solução e o rendimento do processo em função das variáveis avaliadas. Deve-se ainda ressaltar que os testes realizados com o objetivo de avaliar o rendimento e eficiência do processo, em função dos parâmetros estudados, foram executados com o emprego de reagente (NH_3) com concentração abundância isotópica natural (0,366 %

átomos de ^{15}N). A produção de H^{15}NO_3 com elevado enriquecimento foi realizada somente após a otimização do processo de produção.

4.4.4.2 Coluna de absorção

O processo de hidratação dos gases (como descrito no item 4.4.4.1) foi realizado utilizando uma coluna (torre) de aço inoxidável (Figura 16), preenchida internamente com anéis de rashing de vidro e refrigerada a temperatura de 10 °C. Nesse processo, procedeu-se o contato entre a fase líquida (H_2O) e a gasosa (NO_2) em sistema contracorrente. A Figura 17 apresenta um esquema simplificado da linha de produção utilizando-se a coluna de absorção.

Na primeira etapa, antes da passagem dos gases na coluna, os anéis de rashing foram lavados com H_2O desionizada, com a finalidade de umedecê-los visando o processo de hidratação. Para isso, abriu-se a válvula V_6 e utilizando uma pisseta adicionou-se ao reservatório ($R_{\text{H}_2\text{O}}$) 250 mL de H_2O desionizada. Depois, fechou-se a válvula V_6 e o reservatório foi pressurizado com N_2 (pressão controlada pelo manômetro M_3). Em seguida, abriu-se lentamente o registro B1 admitindo-se a H_2O ao topo da coluna por diferença de pressão, umedecendo os anéis e o excesso de H_2O foi armazenado na base da coluna (V_{BC}). No final desta etapa, fechou-se o registro B1.

Na segunda etapa, abriu-se à válvula V_5 , fazendo com que os gases remanescentes do processo de oxidação, contendo principalmente $^{15}\text{NO}_2$, junto com O_2 , ^{15}NO e N_2 , fossem transferidos para o interior da coluna. Após um determinado tempo, quando as pressões nos manômetros M_1 e M_4 igualaram-se, a válvula V_5 foi fechada. Em seguida, abriu-se a válvula V_7 , eluindo lentamente (para evitar arraste dos gases) a solução na base da coluna (V_{BC}) para um recipiente de vidro. Assim, no instante em que foi observado o início da fase gasosa, fechou-se a válvula V_7 . Essa solução retirada da base da coluna foi guardada, sendo posteriormente somadas com as demais soluções obtidas na etapa de hidratação dos gases.

Na terceira etapa, realizou-se a hidratação dos gases na coluna, abriu-se a válvula V_6 e adicionou-se ao reservatório ($R_{\text{H}_2\text{O}}$) 250 mL de H_2O desionizada. Depois, fechou-se a válvula V_6 e o reservatório foi pressurizado com N_2 . A pressão no reservatório foi controlada pelo manômetro M_3 , sendo essa maior do que a pressão na coluna, para que não ocorra refluxo no processo de hidratação. Em seguida, abriu-se o registro B1 admitindo a H_2O ao topo da coluna, essa se deslocou em sistema contracorrente aos dos gases na coluna de hidratação. Esse processo foi favorecido com a presença dos anéis de rashing, os quais aumentaram a

superfície de contato entre a fase líquida e a gasosa, facilitando a etapa de absorção do $^{15}\text{NO}_2$ em H_2O . O H^{15}NO_3 obtido foi arrastado, com o fluxo de N_2 , para a base da coluna (V_{BC}), onde ficou armazenado. No final, fechou-se o registro B1 e abriu a válvula V_7 , transferindo-se a solução ácida para o recipiente de vidro.

O procedimento de hidratação dos gases supracitado, foi repetido quatro vezes, sendo que na última os gases foram expurgados junto com a solução obtida na base da coluna. As soluções (quatro repetições) foram então homogeneizadas e determinou-se a concentração do H^{15}NO_3 . Deve-se ainda ressaltar que os testes foram realizados em triplicata e com emprego de reagentes (NH_3) com abundância isotópica natural (0,366 % átomos de ^{15}N).



Figura 16. Coluna de absorção em aço inoxidável 316 (enchimento tipo anel raschig $\frac{1}{4}$ ' x $\frac{1}{4}$ ')

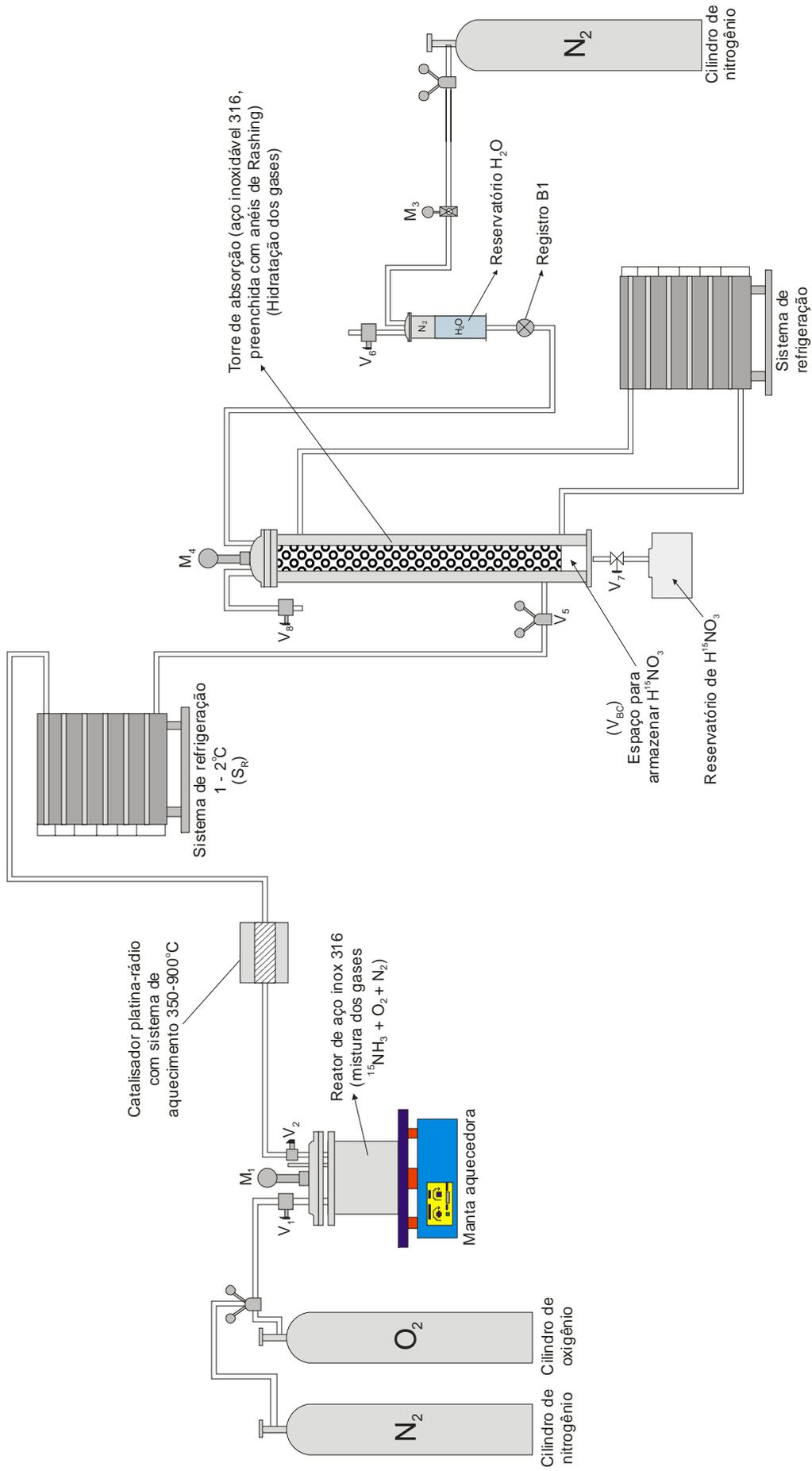


Figura 17. Sistema completo de produção de $H^{15}NO_3$ enriquecido em ^{15}N (coluna de absorção)

Por último, devido à necessidade de manterem, no processo de hidratação, pressões elevadas, os gases do reator misturador foram transferidos parcialmente (fluxo parcial) para o interior da coluna de absorção. Desta forma os gases que permaneceram no interior do reator misturador foram recuperados visando aumentar a eficiência no processo. Para isso, abriu-se a válvula V₂, e os gases foram expurgados passando em uma solução 2,5 mol L⁻¹ de H₂SO₄ (Figura 13).

4.4.5 Purificação dos gases de exaustão

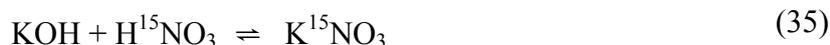
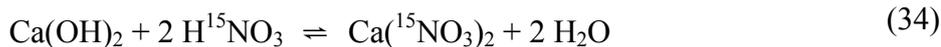
Após a absorção, os gases de exaustão, contendo possivelmente N₂, O₂ residual, ¹⁵NO e ¹⁵NO₂, passaram por um processo de oxidação (armadilha química), com emprego de H₂O, na saída do reator de hidratação, de acordo com a reação (32). Os gases de exaustão podem conter possíveis traços de ¹⁵NH₃, não convertida no processo, sendo essa retida em solução 2,5 mol L⁻¹ de H₂SO₄ (reação 33).



4.5 Obtenção de compostos nítricos enriquecidos em ¹⁵N

4.5.1 Processo de obtenção de K¹⁵NO₃ e Ca(¹⁵NO₃)₂

Para a obtenção de Ca(¹⁵NO₃)₂ e K¹⁵NO₃, procedem-se reações químicas de neutralização, onde inicialmente foram preparadas soluções 1 mol L⁻¹ de Ca(OH)₂ e KOH. Em seguida, com auxílio de um medidor de pH, realizaram-se as neutralizações com a solução de H¹⁵NO₃ (obtido conforme descrito no item 4.4.), de acordo com as reações (34) e (35). Posteriormente, os compostos foram levados para uma chapa aquecedora para a cristalização dos sais.



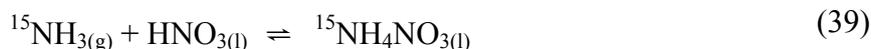
4.5.2 Processo de obtenção de $\text{NH}_4^{15}\text{NO}_3$ marcado na fonte $\text{N}^{15}\text{NO}_3^-$ e/ou $\text{N}^{15}\text{NH}_4^+$

Na obtenção de $\text{NH}_4^{15}\text{NO}_3$ utilizou-se um sistema de destilação (Figura 7), tendo como reagente a solução de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ com abundância natural (0,366 % átomos de ^{15}N) e o H^{15}NO_3 (obtido conforme descrito no item 4.4.). A reação estequiométrica, para a geração do produto $\text{NH}_4^{15}\text{NO}_3$, foi representada pelas equações (36) e (37).



Inicialmente, pesa-se o $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ que foi dissolvido em H_2O desionizada. Essa solução foi colocada no balão de vidro (2 L) do destilador, onde ocorreu à reação entre o $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ e o NaOH (reação 36), sendo a base adicionada em excesso, utilizando-se 20 mL de solução 18 mol L^{-1} de NaOH . A $^{15}\text{NH}_3(\text{g})$ produzida na reação (36) foi arrastada pelo vapor de H_2O e recebida na solução de H^{15}NO_3 (contida em um recipiente de acrílico), sob agitação, sendo o volume calculado pela estequiometria das reações (36) e (37). Por motivo de segurança, utilizou-se um medidor para monitorar o pH da solução resultante (reação 37). Finalmente, quando não mais se verifica variação no pH da solução de $\text{NH}_4^{15}\text{NO}_3$, considerou-se a reação encerrada. Na seqüência a solução foi levada a uma chapa aquecedora à temperatura em torno de $50 \text{ }^\circ\text{C}$, onde foi cristalizado o sal de $\text{NH}_4^{15}\text{NO}_3$.

A marcação na fonte $\text{N}^{15}\text{NO}_3^-$ e/ou $\text{N}^{15}\text{NH}_4^+$ foi em função do composto inicialmente empregado ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ previamente marcado ou natural), de acordo com as reações (38) e (39).



4.6 Análises químicas e isotópicas nos compostos nítricos

4.6.1 Determinação do teor de nitrogênio (% N)

As determinações do teor de N-NH₄⁺ e/ou N-NO₃⁻ em amostras de K¹⁵NO₃, NH₄¹⁵NO₃, ¹⁵NH₄NO₃, ¹⁵NH₄¹⁵NO₃ e Ca(¹⁵NO₃)₂, com a finalidade principal de avaliar a pureza do produto, foram realizadas por método de destilação/titulação (sistema adaptado de Mulvaney, 1993). No procedimento adiciona-se, ao composto produzido, MgO, para a quantificação do N-NH₄⁺. No processo, ocorreu inicialmente a liberação da NH₃ proveniente do N-NH₄⁺, que por arraste de vapor, foi recebido em um frasco contendo solução de H₃BO₃ 2 % (m/v) com indicador, formando o NH₄H₂BO₃. O volume final obtido na destilação (cerca de 60 mL), foi titulado com solução padrão 0,1 mol L⁻¹ de H₂SO₄. Na seqüência, adicionou-se a solução do balão de reação (contendo MgO) liga de Devarda (liga contendo Al, Zn e Cu metálico) ocorrendo à redução do N-NO₃⁻ à N-NH₄⁺, e em meio básico a NH₃ foi liberada e posteriormente foi arrastada pelo vapor de H₂O, sendo recebida em solução de H₃BO₃ 2 % (m/v). Realizou-se o mesmo procedimento de titulação com H₂SO₄ padronizado, determinando-se o teor de N-NO₃⁻. Assim, comparando esse valor com o do padrão (NH₄NO₃ p.a) pode-se determinar a pureza dos compostos.

Entre destilações de uma amostra e outra foi empregada a solução contendo etanol (comercial), com a finalidade de remover possíveis resíduos de ¹⁵NH₃ da amostra que possa ter ficado aderida às paredes internas do destilador. Esse procedimento foi realizado para evitar a contaminação entre as amostras e durante a destilação com etanol as primeiras frações do destilado foram adicionadas à amostra em que procedeu a operação.

4.6.2 Análise isotópica (% em átomos de ¹⁵N) por espectrometria de massas

As determinações isotópicas, para avaliação do nível de enriquecimento, nos compostos nítricos produzidos, foram realizadas no espectrômetro de massas ATLAS MAT, modelo CH4. Nesse, torna-se necessário à conversão das formas de N (NH_4^+ , NO_3^-) em um gás adequado, que, no caso do nitrogênio, é o N_2 .

No preparo das amostras para a análise isotópica, as frações correspondentes ao N- NH_4^+ e N- NO_3^- , obtidas no processo descrito no item 4.6.1, foram secas em estufa ventilada (50 °C). Em seguida, o sal obtido ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$), foi oxidado à N_2 empregando uma solução alcalina contendo 10 % (m/v) de LiOBr (Rittenberg, 1946), sob vácuo. A equação (40) expressa a reação de obtenção do N_2 .



As análises isotópicas foram realizadas por varredura na região de massas 28, 29 e 30 registrados graficamente, e os cálculos em porcentagem de átomos de ^{15}N de acordo com Trivelin (1976).

As determinações do teor de N na amostra (% N) e abundância isotópica (< 5 % átomos de ^{15}N) foram também realizadas em espectrômetro de massas em sistema automatizado (ANCA-MS da SERCON). Os inventores da técnica (CFIRMS) foram Preston e Owens (Barrie e Prosser, 1996). O modo mais simples de automação na análise dos isótopos de N envolve um analisador automático de CN interfaceado com um espectrômetro de massas (IRMS), esquematizado na Figura 18. As amostras líquidas ou sólidas contendo na faixa de 30 a 100 μg de N foram seladas em cápsulas miniaturas de estanho (Sn), sendo admitidas no auto-amostrador do aparelho com lugar para 66 amostras. As amostras são purgadas do ar com um fluxo de He ultrapuro no auto-amostrador. Em seqüência, as amostras são levadas para o interior de tubo de combustão vertical quando um pulso de O_2 ultrapuro substitui temporariamente o fluxo de He. O tubo de combustão é preenchido com um catalisador o Cr_2O_3 (óxido de cromo) e CuO (óxido de cobre) em fios cortados em pequenos pedaços, que oxida os hidrocarbonos, e lã de prata (Ag) que tem a função de reter o S (SO_2) e halogêneos. Quando o pulso de O_2 chega ao forno de combustão juntamente com a amostra selada na cápsula de Sn, a temperatura no local inicialmente em 1000 °C, aumenta para 1700 °C o que causa completa combustão da amostra. Os produtos da combustão: CO_2 , N_2 , NO_x e H_2O são levados para um tubo de redução mantido a 600 °C e que contém cobre metálico (Cu^0). No tubo de redução os óxidos de nitrogênio (eventualmente formados) são reduzidos à N_2 , sendo

também retido o excesso de O_2 . A seguir, os gases são conduzidos pelo He para uma coluna preenchida com perclorato de magnésio $[Mg(ClO_4)_2]$ que retém o vapor de água. Para análises isotópicas de N_2 sem que se queira analisar também na mesma amostra a razão de $^{13}C/^{12}C$, o CO_2 é retido em uma armadilha de Carbosorb. Esse procedimento torna-se necessário, pois a partir do CO_2 ocorre a formação do CO no interior do espectrômetro de massas e o mesmo apresenta espectro de massas na região 28 ($^{12}C^{16}O$)⁺, coincidente com o espectro do ($^{14}N_2$)⁺, causando interferências isobáricas. Por último uma coluna cromatográfica separa o N_2 de impurezas. O gás entrando na fonte foi analisado para N-total e razão $^{15}N/^{14}N$, por meio das intensidades das massas 28 ($^{14}N^{14}N$), 29($^{15}N^{14}N$) e 30($^{15}N^{15}N$).

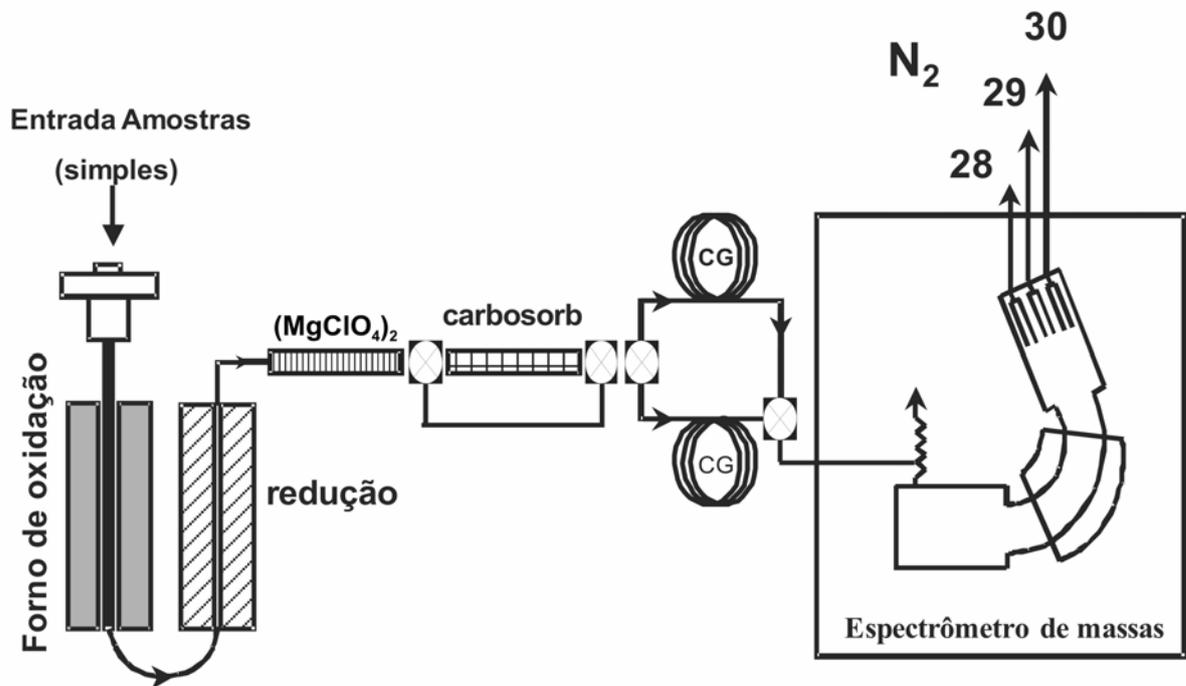


Figura 18. Sistema analisador automático ANCA-MS/CFIRMS da Europa Scientific (UK)
(Fonte: Barrie & Prosser, 1996).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Obtenção de $(^{15}\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

A separação dos isótopos estáveis do nitrogênio foi realizada de acordo com o método descrito em 4.1. No processo, a banda de íon NH_4^+ foi eluída com solução de $0,8 \text{ mol L}^{-1}$ de NaOH, com velocidade linear de deslocamento da ordem de $1,4 \text{ cm}^3\text{cm}^{-2}\text{min}^{-1}$ (correspondendo a vazão de $230 \text{ cm}^3\text{min}^{-1}$, na coluna com área de 165 cm^2). No procedimento ficou definido, por diferença de tonalidade, somente o limite traseiro da banda, com mudança de coloração da resina de marrom escuro, na região com íons Na^+ adsorvidos (provenientes do NaOH) e NaOH em solução, para a coloração marrom claro na região da banda com íons NH_4^+ adsorvidos e NH_3 em solução.

No sistema 1 (individual) pode-se produzir o $^{15}\text{NH}_4^+$ com enriquecimento, em média, de 4 a 5 % em átomos de ^{15}N . No processo cascata, a interação entre o sistema 1 e 2 de colunas de resina, foi transferido os últimos 10 cm da traseira da banda do sistema 1, para uma segunda banda, previamente enriquecida, do sistema 2. O emprego do processo interativo entre o sistema 1 e 2, possibilitou obter mensalmente, após três acoplamentos, 168 g de $(^{15}\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ com enriquecimento da ordem de 42 % em átomos de ^{15}N . Utilizando-se os três sistemas de colunas de resina em processo interativo (oito acoplamentos entre o sistema 1 e 2 e quatro acoplamentos entre o sistema 2 e 3), foi possível obter, aproximadamente, 80 g mês^{-1} de $(^{15}\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ com enriquecimento médio de 85 % em átomos de ^{15}N .

5.2 Purificação de $(^{15}\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

No processo descrito no item 4.2, foi utilizado 24,3 g do $(^{15}\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ enriquecido a 42 % em átomos de ^{15}N , obtido nas interações (como descrito no item 4.1) das colunas de resina. A $^{15}\text{NH}_3(\text{g})$ foi arrastada e neutralizada com 74 mL da solução $2,5 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 . No recipiente de acrílico adicionou-se 300 mL de H_2O para que o bulbo do pH-metro e o tubo de vidro conectado a serpentina de refrigeração da $^{15}\text{NH}_3(\text{g})$ fiquem mergulhados na solução ácida. O final do processo foi identificado quando o pH da solução atingiu 5,5 a 6,0. O procedimento completo de purificação do $(^{15}\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ teve duração de aproximadamente 60 minutos e obteve-se o sal com pureza superior a 99,8 %.

5.3 Produção de $^{15}\text{NH}_3$ anidra

O processo completo de produção da $^{15}\text{NH}_3$ anidra (Figura 8) envolvendo todas as etapas descritas no item 4.3, foi realizado em 210 minutos a temperatura de 75 °C e com fluxo de 180 $\text{cm}^3\text{min}^{-1}$ de N_2 . Nessas condições, obtiveram-se no cilindro (R_1) 4 g de $^{15}\text{NH}_3$ anidra, a partir de 24,3 g de $(^{15}\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ enriquecido a 42 % em átomos de ^{15}N . O enriquecimento isotópico na $^{15}\text{NH}_3$ foi função da concentração isotópica de ^{15}N no reagente $(^{15}\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, pois a conversão de $\text{N}-^{15}\text{NH}_4^+$ à $\text{N}-^{15}\text{NH}_3$ não apresentou fracionamento isotópico. A quantidade de $^{15}\text{NH}_3$ anidra foi definida em função das futuras etapas de obtenção do H^{15}NO_3 .

Verificou-se também que o rendimento do processo foi de 86 %, a diferença para completar o balanço de massa nitrogenado refere-se à recuperação no reservatório de H_2SO_4 (gás de arraste) com 8 % e as perdas do sistema de 6 %.

5.4 Processo de produção de H^{15}NO_3

5.4.1 Sistema de produção com reator de hidratação dos gases

Utilizando o sistema de produção do H^{15}NO_3 (Figura 12), envolvendo a reação entre $^{15}\text{NH}_3$ anidra (obtida no sistema descrito em 4.3.) e O_2 (cilindro padrão) como reagentes, tendo ainda, catalisador (Pt e Rh) e H_2O como líquido de hidratação dos gases, foi possível chegar ao produto final de interesse. A partir dos procedimentos descritos em 4.4.3, foi possível verificar o rendimento do processo de obtenção em função da temperatura de oxidação da $^{15}\text{NH}_3$ e da relação entre os gases reagentes ($^{15}\text{NH}_3$ e O_2), fazendo-se uso de fluxo total ou parcial dos gases pelo catalisador. Os testes foram realizados em triplicatas, empregando NH_3 anidra com abundância isotópica natural (0,366 % em átomos de ^{15}N).

O processo completo para a realização de uma batelada (teste), utilizando-se massa média de NH_3 da ordem de 1,8 g, foi de 60 minutos. A quantidade de O_2 e N_2 no reator foi em função da massa de NH_3 e pode ser controlada pela pressão no interior do reator misturador, Figura 9. Os gases reagentes foram aquecidos até 110 °C, com auxílio de uma chapa aquecedora, procedimento realizado por, aproximadamente, 20 minutos. Após, os gases (NH_3 , O_2 e N_2) fluem pelo sistema com abertura das válvulas (aço inoxidável 316, tipo esfera), passando pelo leito catalítico (Pt e Rh), onde ocorre a oxidação da NH_3 a NO . Na seqüência, o NO foi oxidado (reação 23), formando o NO_2 . Na próxima etapa, o NO_2 é hidratado obtendo o HNO_3 no reator de hidratação. No referido reator empregaram-se 500 mL de H_2O sob

refrigeração. O rendimento do processo de conversão (transformação de N-NH_3 a N-NO_3^-) foi determinado utilizando-se da destilação por arraste de vapor, com uso de MgO (N-NH_4^+) e liga de Devarda (N-NO_3^-). Os dados de conversão e de balanço global de nitrogênio ($\text{N-NH}_3 + \text{N-NO}_3^-$), nas diferentes condições (temperatura e quantidades de reagentes) em função do fluxo (total ou parcial) dos gases, podem ser observados nas Tabelas 3 a 6.

Tabela 3. Rendimento de conversão (N-NH_3 a N-NO_3^-) em função da temperatura de reação (400, 500, 600, 700, 800 e 900 °C) e quantidade de O_2 (Estequiométrico, 25, 50 e 100 % em excesso), utilizando-se fluxo total dos gases.

Excesso O_2 (%)	Temperatura (°C)					
	400	500	600	700	800	900
0	20,4 aB	17,0 cB	35,8 abA	19,0 aB	20,2 aB	27,5 bAB
25	25,6 aBC	32,7 bAB	31,5 bAB	23,0 aBC	17,4 aC	41,2 aA
50	21,7 aBC	41,7 abA	41,9 aA	19,8 aC	16,9 aC	32,5 abAB
100	21,7 aC	47,5 aA	45,4 aAB	15,9 aC	18,9 aC	33,8 abB

Medidas seguidas de letras diferentes, minúsculas na coluna e maiúscula na linha, diferem estatisticamente, pelo teste de Tukey ao nível de 5 % de probabilidade.

Com os dados das Tabelas 3 e 4, utilizando-se o fluxo total dos gases (NH_3 , O_2 e N_2) do reator misturador, pode-se observar que os melhores resultados em termos de rendimento de conversão e de balanço global de nitrogênio foram obtidos nas temperaturas de 500, 600 e 900 °C para 50 e 100 % em excesso de O_2 , onde os mesmos não apresentaram diferença estatística. A porcentagem em excesso de O_2 refere-se a estequiometria da reação de produção do H^{15}NO_3 , representada na equação (17). Durante a realização dos testes, foi verificado à redução da atividade catalítica, onde o catalisador teve vida útil de 150 bateladas (testes) e, o uso de temperaturas elevadas na síntese pode ter contribuído para a desativação do catalisador de Pt/Rh. Tal fenômeno (desativação) definido como envenenamento é uma quimissorção forte de reagentes, produtos ou impurezas sobre os sítios cataliticamente ativos. O “veneno” bloqueia os sítios ativos por onde se liga, causando mudanças na superfície, formando compostos quimicamente definidos. Outro fato importante no processo de desativação,

induzido pelo calor, é a perda da área catalítica por arraste do metal ativo (Pt), normalmente ocorrem a altas temperaturas, acima de 500 °C, e são geralmente aceleradas com o tempo de exposição e a composição da atmosfera o qual se submete o catalisador. Desta forma, a viabilidade do uso do sistema catalítico dependerá fundamentalmente da vida útil do catalisador, o qual apresenta um alto valor agregado (136 reais por grama de Pt). Assim, não é possível evitar o envenenamento do catalisador, mas as taxas de desativação podem ser minimizadas com a redução da temperatura do leito catalítico e o controle das condições do processo. Portanto, as melhores condições do sistema de produção foram obtidas quando se utilizou a temperatura de 500 °C com a adição de 50 e 100 % em excesso de O₂.

Tabela 4. Balanço global de N (em relação ao N-NH₃ inicial) em função da temperatura de reação (400, 500, 600, 700, 800 e 900 °C) e quantidade de O₂ (Estequiométrico, 25, 50 e 100 % em excesso), utilizando-se fluxo total dos gases.

Excesso O ₂ (%)	Temperatura (°C)					
	400	500	600	700	800	900
0	45,8 aA	33,6 bA	38,7 aA	32,2 aA	35,4 aA	33,5 aA
25	49,7 aA	40,7 abAB	35,2 aBC	25,9 aC	31,5 aBC	41,3 aAB
50	43,7 aAB	48,6 aA	43,6 aAB	34,2 aBC	29,3 aC	33,5 aBC
100	41,7 aAB	51,2 aA	47,7 aA	28,4 aB	30,0 aB	45,1 aA

Medidas seguidas de letras diferentes, minúsculas na coluna e maiúscula na linha, diferem estatisticamente, pelo teste de Tukey ao nível de 5 % de probabilidade.

Ainda com base na Tabela 4, foi verificado que na temperatura de 500 °C os resultados médios de balanço global de nitrogênio entre 50 e 100 % em excesso de O₂ apresentaram uma diferença de 2 %, a qual é significativa quando da utilização de ¹⁵NH₃ anidra altamente enriquecida (85 - 90 % em átomos de ¹⁵N) no processo de produção. Essa diferença equivale a R\$ 20,00 por batelada, utilizando a ¹⁵NH₃ enriquecida, enquanto que a adição de 50 % em excesso de O₂ na reação de produção tem um adicional no custo do composto de R\$ 0,16. Desta forma, as melhores condições do processo foram obtidas quando da utilização de 100 % excesso de O₂ à temperatura de 500 °C. Nessas condições foi possível a conversão (N-NH₃ a

N-NO_3^-) de 47,5 % e o balanço global do nitrogênio ($\text{N-NH}_3 + \text{N-NO}_3^-$) totalizou 51,2 %. A concentração da solução, no reator de hidratação, foi da ordem de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de H^{15}NO_3 . Desta maneira, constataram-se, no processo, perdas de nitrogênio em média de 48,8 %. Esse valor é elevado, pois se trata de testes preliminares para a utilização de material marcado e, esse possui um alto valor agregado (820 reais o grama do isótopo ^{15}N). Essas perdas podem estar relacionadas com os seguintes fatores: dimensionamento da linha após a catálise, dificultando o processo de oxidação do NO a NO_2 (2ª oxidação); ineficiência da etapa de hidratação do NO_2 (reator de hidratação); influência do fluxo de massa passando pelo catalisador e ocorrência das reações indesejáveis no processo (formação de N_2 e N_2O).

Os dados da Tabela 3, com relação à temperatura do processo (400 a 900 °C), indicaram que o rendimento de conversão foi baixo para as temperaturas de 400, 700 e 800 °C, empregando o fluxo total dos gases do reator misturador. A reduzida conversão obtida na temperatura de 400 °C pode ser atribuída, principalmente, a ineficiência da 1ª oxidação (NH_3 a NO), demonstrado nos valores de balanço global do nitrogênio (Tabela 4).

Com o objetivo de manter a pressão do sistema de produção constante (0,39 MPa), utilizou-se o fluxo parcial dos gases do reator misturador. Os resultados médios de conversão e de balanço global do nitrogênio, obtidos com o procedimento descrito em 4.4.3, em função da estequiometria da reação (0, 25, 50 e 100 % excesso de O_2) e da temperatura do forno de catálise (350, 500, 650 e 800 °C), com três repetições, estão apresentados na Tabela 5 e 6.

Com os dados da Tabela 5 e 6, pode-se verificar que os melhores resultados em termos de conversão e de balanço global de nitrogênio foram obtidos nas temperaturas de 500 e 650 °C para 0 e 50 % em excesso de O_2 (estequiometria eq. 17), onde os mesmos não apresentaram diferenças estatísticas. Desta forma, a melhor condição de operação do sistema foi quando da utilização de 50 % em excesso de O_2 à temperatura de 500 °C, devido que o uso de temperaturas elevadas no forno de catálise pode aumentar a taxa de desativação (tempo de vida útil) do catalisador. Além disso, outro fato importante que justifica a definição das melhores condições refere-se ao aspecto econômico da produção. Na Tabela 6, verificou-se que na temperatura de 500 °C os resultados médios do balanço global de nitrogênio entre 0 e 50 % apresentaram uma diferença de 5 %, a qual é significativa quando da utilização do isótopo ^{15}N . Essa diferença equivale a R\$ 51,00 por batelada, utilizando a $^{15}\text{NH}_3$ enriquecida (85 - 90 % em átomos ^{15}N), enquanto que a adição de 50 % em excesso de O_2 na reação de produção tem um adicional no custo do H^{15}NO_3 de R\$ 0,16. Desta forma as melhores condições do processo utilizando o fluxo parcial dos gases foi obtida com 50 % em excesso de O_2 à temperatura de 500 °C. Nessas condições foi possível a conversão (N-NH_3 a N-NO_3^-)

de 55,2 % e o balanço global (N-NH₃ + N-NO₃⁻) totalizou 82,9 %, obtendo-se uma solução 0,05 mol L⁻¹ de H¹⁵NO₃. No processo foram constatadas perdas de nitrogênio em média de 17,1 %, sendo essa inferior (cerca de três vezes) aquela obtida com fluxo total dos gases. O motivo dessas perdas foi à ineficiência da 2^a oxidação (NO a NO₂), a qual prejudicou a etapa de hidratação dos gases. Essa oxidação (2^a) é um processo mais lento e pode ser acelerada com a diminuição da temperatura de refrigeração e com o aumento da pressão do sistema, os quais serão discutidos posteriormente.

Tabela 5. Rendimento de conversão (N-NH₃ a N-NO₃⁻) em função da temperatura de reação (350, 500, 650, 800 °C) e quantidade de O₂ (Estequiométrico, 25, 50 e 100 % em excesso), utilizando-se fluxo parcial dos gases.

Excesso O ₂ (%)	Temperatura (°C)			
	350	500	650	800
0	14,3 aC	47,4 abA	49,0 aA	33,3 abB
25	14,5 aC	43,0 bA	47,9 aA	29,2 bB
50	15,1 aC	55,2 aA	48,6 aA	38,4 abB
100	11,4 aB	42,1 bA	45,2 aA	41,3 aA

Medidas seguidas de letras diferentes, minúsculas na coluna e maiúscula na linha, diferem estatisticamente, pelo teste de Tukey ao nível de 5 % de probabilidade.

Ainda em relação aos resultados da Tabela 5, pode-se observar o baixo rendimento de conversão quando da utilização da temperatura de 350 °C, em todas as condições de excesso de O₂. A reduzida conversão pode ser atribuída à ineficiência da 2^a oxidação (NO a NO₂), demonstrados nos valores do balanço global de nitrogênio (Tabela 6).

Comparando os dados obtidos nas Tabelas 3 a 6, observa-se a diminuição no rendimento de conversão e no balanço global do nitrogênio quando se utilizaram temperaturas baixas (350 a 400 °C) bem como nas temperaturas elevadas (700 e 800 °C), para as duas condições de fluxo (total ou parcial) dos gases a saída do reator misturador. Entretanto, nas temperaturas intermediárias (500, 600 e 650 °C), foram observados resultados superiores, principalmente para a temperatura de 500 °C, onde se obteve o maior rendimento de conversão e de balanço global de nitrogênio no processo. Esse resultado foi obtido utilizando-

se o fluxo parcial dos gases a saída do reator misturador e acrescentando-se na reação (17) de produção do ácido 50 % em excesso de O₂.

Tabela 6. Balanço global de N (em relação do N-NH₃ inicial) em função da temperatura de reação (350, 500, 650 e 800 °C) e quantidade de O₂ (Estequiométrico, 25, 50 e 100 % em excesso), utilizando-se fluxo parcial dos gases.

Excesso de O ₂ (%)	Temperatura (°C)			
	350	500	650	800
0	66,9 bC	77,7 abAB	83,7 aA	72,5 abBC
25	67,4 abC	74,8 bAB	81,3 aA	69,6 bBC
50	69,2 aB	82,9 aA	79,8 aA	77,7 aA
100	73,6 aA	76,9 abA	79,2 aA	78,3 aA

Medidas seguidas de letras diferentes, minúsculas na coluna e maiúscula na linha, diferem estatisticamente, pelo teste de Tukey ao nível de 5 % de probabilidade.

Outro fato importante verificado com os dados das Tabelas 4 e 6 é que, para todas as temperaturas e excesso de O₂ avaliados, os resultados de conversão e de balanço global do nitrogênio obtidos no processo foram superiores na Tabela 6, onde se utilizou o fluxo parcial dos gases do reator misturador. Desta forma, o fluxo de massa dos gases (NH₃, O₂ e N₂) que passam pelo catalisador, é um fator muito importante no processo de síntese e, será discutido posteriormente.

Nas melhores condições (temperatura de 500 °C, 50 % em excesso de O₂ e utilizando o fluxo parcial dos gases) obtidas no processo e, utilizando-se em média 1,8 g de NH₃ (0,366 % em átomos ¹⁵N), foram realizados testes, em triplicatas, avaliando os parâmetros: tempo de passagem dos gases pelo catalisador; pressão do sistema de produção; tempo de exaustão dos gases no reator de hidratação e eficiência do processo de hidratação dos gases com emprego de duas soluções (KOH e H₂O).

De acordo com o procedimento descrito no item 4.4.2, verificaram-se as influências no rendimento do processo de produção em função do tempo (0,2; 1; 3; 15 e 30 minutos) de passagem dos gases pelo catalisador. A Tabela 7 contém os dados de conversão (%) e o balanço global do nitrogênio (%) para os tempos avaliados.

Com os dados apresentados na Tabela 7, verifica-se diferença significativa ($P < 0,05$) no rendimento de conversão para todos os tempos. Porém, observa-se ainda que os resultados de balanço global de nitrogênio não apresentaram diferença estatística para os tempos de 0,2 e 1 minuto, sendo esses diferentes estatisticamente dos demais. Desta forma, os melhores resultados de conversão foram obtidos quando se utilizou o tempo de passagem dos gases de 0,2 minuto. Nessa condição, foi possível a conversão (N-NH_3 a N-NO_3^-) de 62,2 % e o balanço global ($\text{N-NH}_3 + \text{N-NO}_3^-$) totalizou 86,8 %. Tempos inferiores há 0,20 minuto não foram estudados devido às limitações operacionais do sistema e, principalmente, pelo diâmetro ($1/4'$) da tubulação de inox que transporta os gases para as sucessivas etapas da produção.

Tabela 7. Rendimento de conversão (N-NH_3 a N-NO_3^-) e balanço global (N) em função do tempo de passagem dos gases pelo catalisador de Pt/Rh.

Tempo (min)	Conversão N-NH_3 a N-NO_3^- (%)	Balanço global ⁽¹⁾ (%)
0,2	62,2 a	86,8 a
1	55,2 b	82,9 a
3	41,3 c	77,2 b
15	28,7 d	71,8 c
30	21,2 e	71,0 c

Médias seguidas por letras distintas, diferem entre si pelo teste de Tukey ao nível de 5 % de probabilidade.

(1) Balanço de massa de N ao final do processo (em relação do N-NH_3 inicial)

Com os dados da Tabela 7 foi obtida a Figura 19, que torna ainda mais visível a influência do tempo de passagem dos gases (provenientes do reator misturador) no rendimento de conversão (N-NH_3 a N-NO_3^-) no processo de produção de H^{15}NO_3 . Na referida figura pode-se observar que a conversão é inversamente proporcional ao tempo (minutos) de passagem dos gases ($^{15}\text{NH}_3$, O_2 e N_2) pelo forno de catálise.

Ainda com o auxílio da Figura 19, constataram-se o aumento das perdas de nitrogênio no processo de produção em relação aos tempos de fluxo avaliados. Essas foram

proporcionadas pela ineficiência da 2ª oxidação (NO a NO₂), demonstrados nos resultados de conversão. A primeira oxidação (NH₃ a NO) é extremamente rápida ($3 \cdot 10^{-7}$ s) e o aumento no tempo de contato dos gases com o catalisador, provavelmente, geram produtos indesejáveis. Os tempos superiores a 30 minutos não foram avaliados, mas pode-se dizer que as perdas do processo tendem a aumentar, devido aos resultados de conversão diminuírem com o aumento do tempo de passagem dos gases.

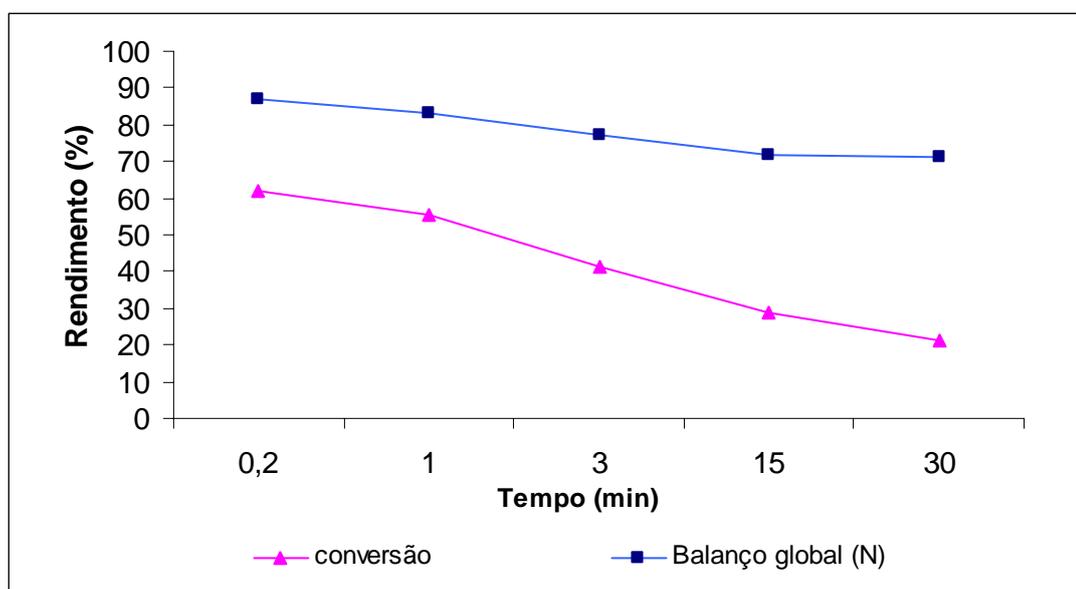


Figura 19. Rendimento de conversão (N-NH₃ a N-NO₃⁻) e balanço global (N-NH₃ + N-NO₃⁻), em função do tempo (0,2; 1; 3; 15; 30 minutos) de passagem dos gases pelo forno de catálise.

Verificaram-se também no processo, a influência da pressão (0,20 a 0,78 MPa) do sistema de produção no rendimento de conversão, como descrito no item 4.4.3. Esses testes foram realizados em triplicatas, nas melhores condições (temperatura, quantidade de reagentes e tempo de passagem dos gases pelo catalisador) estabelecidas durante o processo. Os resultados de conversão (%) e o balanço global do nitrogênio (%), com três repetições, estão apresentados na Tabela 8.

De acordo com os dados da Tabela 8, pode-se observar que não houve diferença significativa ($P < 0,05$) no rendimento de conversão para as pressões de 0,20 a 0,64 MPa, onde o rendimento médio foi de 55,4 %. Entretanto, observou-se diferença estatística quando do emprego da pressão de 0,78 MPa, com isso, a redução da conversão se deve, principalmente, a dificuldade de operação do sistema com pressões elevadas, próximo ao limite da válvula de

segurança do reator de 0,98 MPa. Desta forma, pressões superiores a 0,78 MPa não foram avaliadas no processo, dificultando a reprodução dos parâmetros utilizados nas plantas industriais (pressão de 0,85 MPa). Tais resultados, demonstraram que, o aumento da pressão e a diminuição da temperatura (princípios de Le Chatelier) no reator de hidratação não influenciaram na 2ª oxidação (NO a NO₂) do processo.

Tabela 8. Rendimento de conversão (N-NH₃ a N-NO₃⁻) e balanço global (N) em função da pressão no sistema de produção.

Pressão (MPa)	Conversão N-NH₃ a N-NO₃⁻ (%)	Balanço global ⁽¹⁾ (%)
0,20	52,3 a	81,0 a
0,34	59,1 a	84,0 a
0,49	55,2 a	82,9 a
0,64	53,0 a	84,5 a
0,78	31,3 b	81,4 a

Médias seguidas por letras distintas, diferem entre si pelo teste de Tukey ao nível de 5 % de probabilidade.

(1) Balanço de massa de N ao final do processo (em relação do N-NH₃ inicial)

Observaram-se ainda na Tabela 8, que os resultados de balanço global do nitrogênio não apresentaram diferença significativa para as pressões de 0,20 a 0,78 MPa, sendo obtido em média 83,1 % do nitrogênio (¹⁵NH₃) inicialmente utilizado no processo. Essas perdas de 16,9 % estão relacionadas com a ineficiência da 2ª oxidação (NO a NO₂), demonstradas nos valores de conversão.

Na etapa de hidratação do ¹⁵NO₂, como apresentada no item 4.4.4, avaliaram-se o rendimento de conversão (%) e de balanço global de nitrogênio (%) em função do tempo (30, 60 e 120 minutos) de exaustão dos gases no interior do reator de hidratação. Os resultados de conversão, apresentados na Tabela 9, demonstraram que houve variação significativa (P<0,05) entre o tempo de 30 minutos e os demais (60 e 120). Com isso, a conversão foi maior quando os gases foram expurgados em 30 minutos. Nessa condição, o rendimento médio de conversão (N-NH₃ a N-NO₃⁻) foi da ordem de 57,7 % e o balanço global do

nitrogênio de 85,9 %. Para tempos de purga mais elevados (60 e 120 minutos) ocorre, provavelmente, perdas de gases (NO_2) do reator de hidratação.

Outro fato importante observado nessa Tabela 9 é que, para todos os tempos estudados de exaustão dos gases, as perdas de nitrogênio permaneceram praticamente constantes, ou seja, não houve diferença estatística entre os dados de balanço global de nitrogênio. Desta maneira, pode-se diminuir o tempo para a realização de uma batelada no processo de obtenção de H^{15}NO_3 , aumentando a produção mensal do composto enriquecido.

Tabela 9. Rendimento de conversão (N-NH_3 a N-NO_3^-) e balanço global (N) em função do tempo de exaustão dos gases no reator de hidratação.

Tempo (min)	Conversão N-NH₃ a N-NO₃⁻ (%)	Balanço global ⁽¹⁾ (%)
30	57,7 a	85,9 a
60	52,2 b	82,8 a
120	53,6 b	83,3 a

Médias seguidas por letras distintas, diferem entre si pelo teste de Tukey ao nível de 5 % de probabilidade.

(1) Balanço de massa de N ao final do processo (em relação do N-NH_3 inicial)

Com o objetivo de aumentar a eficiência na etapa de hidratação dos gases provenientes do processo de oxidação, utilizou-se no reator de hidratação a solução 2 mol L^{-1} de KOH. A quantidade da base foi calculada de acordo com a reação (35). As análises realizadas na solução obtida no final do processo evidenciaram que o procedimento não proporcionou aumento no rendimento de conversão. Com o mesmo objetivo foram realizados testes em triplicata, variando-se o volume (300, 500 e 1000 mL) de H_2O no reator de hidratação. Os resultados obtidos demonstraram que a variação no volume de H_2O no reator de hidratação dos gases não influenciou no rendimento de conversão do processo de produção do H^{15}NO_3 .

5.4.2 Sistema de produção com coluna de aço inoxidável

No processo de oxidação dos gases e hidratação (NO a NO_2 e NO_2 a NO_3^-), utilizou-se à coluna de absorção (Figura 16), como descrito no item 4.4.4.2. O procedimento completo para realização de uma batelada (teste), empregando em média 1,8 g de NH_3 , foi de 180 minutos. No processo foi avaliado (testes em triplicata) o rendimento de conversão utilizando as melhores condições (quantidade de reagentes, temperatura de catálise e fluxo dos gases passando pelo catalisador) obtidas no sistema de produção com reator de aço inoxidável na etapa de hidratação. Com os dados obtidos, o rendimento de conversão foi da ordem de 18 ± 2 % e o balanço global do nitrogênio de 68 ± 3 %. Dessa maneira, constataram-se, no processo, perdas de nitrogênio em média de 32 ± 3 %. Este valor é relativamente alto, inviabilizando o procedimento quando da utilização do isótopo ^{15}N . Essas perdas podem estar relacionadas com os seguintes fatores: dimensionamento da coluna de absorção; dificuldades operacionais do sistema com coluna (refrigeração dos gases, fluxo de H_2O , aumento da pressão, entre outros) e ineficiência da 2ª oxidação do NO a NO_2 , a qual foi verificada no resultado do balanço global de nitrogênio.

5.5 Estimativas de produção e de custo do H^{15}NO_3

O processo de produção do H^{15}NO_3 apresentou rendimento médio de conversão (N^{15}NH_3 a $\text{N}^{15}\text{NO}_3^-$) de 62,2 %, utilizando o reator de hidratação dos gases. Com essa eficiência foi possível obter, por batelada, 1,8 g de H^{15}NO_3 enriquecido a 90 % em átomos ^{15}N . Essa quantidade (g) produzida pode ser considerada adequada, devido que na maioria dos trabalhos de pesquisas, envolvendo a técnica isotópica com ^{15}N , utiliza-se compostos com baixo enriquecimento isotópico (5 % em átomos ^{15}N). Desta forma, partindo-se do composto (H^{15}NO_3) altamente enriquecido (90 % em átomos de ^{15}N) e fazendo-se uso da técnica de diluição isotópica foi possível produzir (por batelada) 34,81 g de H^{15}NO_3 enriquecido a 5 % em átomos ^{15}N .

O custo de produção do H^{15}NO_3 utilizando-se das melhores condições em relação aos parâmetros avaliados no processo encontram-se na Tabela 10. Nesta, pode-se verificar os custos fixos (equipamentos e manutenção do sistema) e variáveis (reagentes, gases, isótopos, análises, mão-de-obra, energia elétrica, entre outros), relativos a quarenta bateladas, correspondendo a um mês de produção no sistema. O $(^{15}\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ altamente enriquecido (90 % em átomos de ^{15}N) representa 85,7 % do custo de produção do H^{15}NO_3 e é obtido no

próprio Laboratório de Isótopos Estáveis do CENA/USP com custo 30 % inferior ao preço internacional (FOB).

Tabela 10. Custos fixos e variáveis na produção de $H^{15}NO_3$ (a).

Especificação	Valor unitário (R\$)	Quantidade	Investimentos (R\$)		Custo Mensal (R\$)
			Custo fixo	Custos variáveis	
$(^{15}NH_4)_2SO_4$ 90% át. ^{15}N	82	120,63 g		9.891,66	9.891,66
Análise química	12,50	40		500,00	500,00
Análise isotópica	18,00	40		720,00	720,00
Energia elétrica	0,35	374 Kw		130,90	130,90
Gás oxigênio	58,00	0,2 m ³		12,00	12,00
Gás nitrogênio	12,00	1 m ³		12,00	12,00
Equipamentos	50.000,00		50.000,00		140,00
Manutenção do sistema			50.000,00		140,00
				Total	11.546,56
				Taxa administrativa	2.886,64
				Custo (R\$/g ^{15}N)	950,00
				Preço FOB (R\$/g ^{15}N)	1808,00

Produção mensal do Laboratório: 15,2 g (b)

(a) base de cálculo: 1 mês de produção do laboratório (40 bateladas), nas melhores condições (reação a 500°C, com 50 % em excesso de O_2); (b) 15,2 g de ^{15}N , equivalente a 71,4 g de $H^{15}NO_3$ enriquecido a 90 % em átomos de ^{15}N ; * valor amortizado para 30 dias considerando o tempo estimado de 30 anos de durabilidade do sistema.

Os dados da Tabela 10, indicam que o custo de produção de 1 g do isótopo ^{15}N na forma de $H^{15}NO_3$ (correspondendo a 510 mL de solução 0,05 mol L⁻¹ de $H^{15}NO_3$) é de R\$ 950,00. Levando-se em consideração que o preço internacional do $H^{15}NO_3$ com enriquecimento de 90 a 98 % em átomos de ^{15}N está na ordem de 800 dólares por g do ^{15}N

(valor do dólar americano R\$ 2,14), pode-se calcular que o custo de produção do processo proposto é cerca de 52 % do preço internacional (FOB). Deve-se, ainda, considerar as elevadas taxas e impostos aplicados aos procedimentos de importação.

Dados (cotação) obtidos junto a uma empresa nacional de distribuição de produtos químicos, mostraram que o custo de produção do H^{15}NO_3 no CENA/USP, nas condições estabelecidas no presente processo (conversão de 62,2 % e balanço global do nitrogênio de 86,8 %) foi quatro vezes inferior ao preço de comercialização da referida empresa.

Neste contexto, o Laboratório de Isótopos Estáveis, com o desenvolvimento do método de produção do H^{15}NO_3 com enriquecimento na faixa de 0,5 a 90 % em átomos de ^{15}N tem capacidade tecnológica para produzir ou sintetizar vários compostos nítricos marcados no isótopo ^{15}N . Entre os compostos nítricos, podem-se destacar os de interesse agrônomo, que são: $\text{NH}_4^{15}\text{NO}_3$, K^{15}NO_3 e $\text{Ca}(^{15}\text{NO}_3)_2$. As obtenções desses compostos deverão proporcionar grandes vantagens para os pesquisadores, como redução do preço e a possibilidade de aquisição no País de compostos nítricos enriquecido em ^{15}N .

5.6 Obtenção dos compostos nítricos enriquecidos em ^{15}N .

5.6.1 Produção de K^{15}NO_3 e $\text{Ca}(^{15}\text{NO}_3)_2$

O procedimento utilizado para a produção do K^{15}NO_3 e $\text{Ca}(^{15}\text{NO}_3)_2$ foi aquele descrito no item 4.5.1. Inicialmente prepararam-se as soluções de 1 mol L^{-1} de KOH e $\text{Ca}(\text{OH})_2$ e após, com o auxílio de um medidor de pH, realizou-se a neutralização de 510 mL da solução $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ de H^{15}NO_3 previamente enriquecido a 42 % em átomos de ^{15}N , obtida de acordo com o item 4.4. No processo utilizou-se 42 e 30 mL, respectivamente, da solução 1 mol L^{-1} KOH e $\text{Ca}(\text{OH})_2$ e, quando o pH das soluções atingiu a faixa de 5,5 a 6,0 a reação foi dada como encerrada. As soluções finais foram levadas a uma chapa aquecedora à temperatura de $50 \text{ }^\circ\text{C}$, onde foram obtidos 6,0 e 4,9 g de K^{15}NO_3 e o $\text{Ca}(^{15}\text{NO}_3)_2$ respectivamente.

As análises do teor de N-NO_3^- nos compostos (K^{15}NO_3 e $\text{Ca}(^{15}\text{NO}_3)_2$) obtidos foram realizadas de acordo com o descrito em 4.6.1. Os resultados mostraram que os produtos apresentaram purezas de 99,5 % (destilação de 10 mg da amostra com 3 repetições).

As determinações isotópicas de ^{15}N nos compostos foram realizadas de acordo com o procedimento descrito no item 4.6.2. Os resultados isotópicos obtidos ($\text{N-}^{15}\text{NH}_4^+$ e $\text{N-}^{15}\text{NO}_3^-$) de 42 % em átomos de ^{15}N , evidenciaram a ausência de fracionamento isotópico no processo.

5.6.2 Produção de $\text{NH}_4^{15}\text{NO}_3$ marcado na fonte $\text{N-}^{15}\text{NO}_3^-$ e/ou $\text{N-}^{15}\text{NH}_4^+$

Partindo-se das soluções de H^{15}NO_3 e $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ e, utilizando-se dos procedimentos descrito no item 4.5.2, foi possível a obtenção de $\text{NH}_4^{15}\text{NO}_3$.

Inicialmente pesou-se 3,96 g de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ com abundância natural (0,366 % em átomos ^{15}N) sendo dissolvido em 400 mL de H_2O desionizada. A solução resultante foi colocada no balão do destilador (Figura 7) onde ocorreu a reação (36), entre o $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ e o NaOH . A NH_3 produzida de acordo com a reação (36) foi arrastada pela pressão de vapor e recebida em 510 mL de H^{15}NO_3 ($0,05 \text{ mol L}^{-1}$) previamente enriquecido, na faixa de 42 % em átomos ^{15}N , obtido no processo descrito no item 4.4. Essa solução foi colocada no recipiente de acrílico do sistema de destilação. O processo de neutralização (reação 37) teve duração de aproximadamente 45 minutos. A solução final apresentou pH de 5,8 e volume de 700 mL. Após, a solução foi levada para uma chapa aquecedora a $50 \text{ }^\circ\text{C}$, onde foi possível obter 4,75 g de $\text{NH}_4^{15}\text{NO}_3$.

A determinação do teor de N-NO_3^- e N-NH_4^+ , realizadas de acordo com o procedimento descrito no item 4.6.1, mostraram que o composto apresentou pureza de 99 % (destilação de 10 mg da amostra com 3 repetições). Os compostos $^{15}\text{NH}_4^{15}\text{NO}_3$ e $^{15}\text{NH}_4\text{NO}_3$ foram obtidos com o mesmo procedimento e quantidade, variando-se, porém, a fonte marcada.

No composto obtido, foram realizadas determinações isotópicas de acordo com o descrito em 4.6.2. Os resultados isotópicos obtidos de 42 % em átomos de ^{15}N , atestaram a ausência de fracionamento isotópico no processo.

6 CONCLUSÕES

Com base nos resultados obtidos no presente trabalho, pode-se apresentar a seguintes conclusões:

O sistema de cromatografia de troca iônica em cascata (interação entre três sistemas de colunas) é adequado para produzir massa de $(^{15}\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ com elevado enriquecimento (85 - 90 % em átomos ^{15}N), suficiente para a produção do H^{15}NO_3 com mesmo enriquecimento.

O método de obtenção da $^{15}\text{NH}_3$ anidra mostrou-se adequado, pois a conversão de $\text{N-}^{15}\text{NH}_4^+$ à $\text{N-}^{15}\text{NH}_3$ não apresentou fracionamento isotópico e a recuperação global de nitrogênio foi em média de 94 %.

Com emprego do reator de aço inoxidável para a hidratação dos gases, as melhores condições para produção de H^{15}NO_3 foram: temperatura do forno de catalise de 500 °C; excesso de 50 % de O_2 ; uso do fluxo parcial dos gases do reator misturador; pressão de 0,4 MPa; tempo de passagem dos gases pelo catalisador de 0,2 minuto; tempo de exaustão dos gases do reator de hidratação de 30 minutos e 500 mL de H_2O para a hidratação dos gases. Nessas condições, utilizando em média 1,8 g de NH_3 (0,366 % em átomos ^{15}N), foi possível a conversão (N-NH_3 à N-NO_3^-) de 62,2 % e o balanço global de nitrogênio ($\text{N-NH}_3 + \text{N-NO}_3^-$) totalizou 86,8 %, obtendo-se cerca de 510 mL de solução 0,05 mol L^{-1} de H^{15}NO_3 .

Os testes realizados para a produção do H^{15}NO_3 utilizando a coluna de absorção não apresentaram resultados satisfatório, devido, principalmente, a dificuldade operacional do sistema e à ineficiência do processo da 2ª oxidação (NO a NO_2).

O custo de produção de 1 g de ^{15}N no H^{15}NO_3 fazendo-se o uso do sistema com reator de hidratação de aço inoxidável foi de R\$ 950,00. Esse valor é cerca de 48 % inferior ao preço internacional de comercialização do produto enriquecido no ^{15}N .

A partir da produção do H^{15}NO_3 foi possível à obtenção de compostos nítricos como: K^{15}NO_3 ; $\text{Ca}(^{15}\text{NO}_3)_2$; $\text{NH}_4^{15}\text{NO}_3$ ou $^{15}\text{NH}_4^{15}\text{NO}_3$.

REFERÊNCIAS

AMBROSANO, E.J.; TRIVELIN, P.C.O.; CANTARELLA, H.; ROSSETTO, R.; MURAOKA, T; BENDASSOLLI, J.A.; AMBROSANO, G.M.B.; TAMISO, L.G.; VIEIRA, F. C.; PRADA NETO, I. Nitrogen-15 labeling of *Crotalaria juncea* green manure. **Scientia Agrícola**, Piracicaba, v.60, n.1, p.181-184, 2003.

ANTI, A.B.; MORTATTI, J.; TRIVELIN, P.C.O.; BENDASSOLLI, J.A. Radicular Uptake Kinetics of $^{15}\text{NO}_3^-$, $\text{CO}(^{15}\text{NH}_2)_2$, and $^{15}\text{NH}_4^+$ in whole rice plants. **Journal of Plant Nutrition**, New York, v.24, n.3, p.1695-1710, 2002.

AXENTE, D.; ABRUDEAN, M.; BALDEA, A. Nitrogen-15 isotope enrichment by chemical exchange in NO/HNO_3 system. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, Budapest, v.207, n.1, p.163, 1976.

BARRACLOUGH, D.; HYDEN, M.J.; DAVIES, G.P. Fate of fertilizer nitrogen applied to grassland. I. Field leaching results. **Journal of Soil Science**, Oxford, v.34, p.483-497, 1983.

BARRACLOUGH, D.; GEENS, E.L.; MAGGS, J.M. Fate of fertilizer nitrogen applied to grassland.II. Nitrogen-15 leaching results. **Journal of Soil Science**, Oxford, v.35, p.191-199, 1984.

BARRACLOUGH, D.; GEENS, E.L.; DAVIES, G.P.; MAGGS, J.M. Fate of fertilizer nitrogen applied to grassland. III. The use of single and double labelled ^{15}N ammonium nitrate to study nitrogen uptake by ryegrass. **Journal of Soil Science**, Oxford, v.36, p.593-603, 1985.

BARRIE, A.; PROSSER, S.J. Automated analysis of light-element stable isotopes by isotope ratio mass spectrometry. In: Boutton, T.W.; Yamsahi, S., (Ed.) **Mass Spectrometry of Soils**. Marcel Dekker, New York, 1996, p.1-46.

BEEVERS, L. Nitrogen nutrition. In: BEEVERS, L. **Nitrogen metabolism in plants**. London. Edward Arnold, 1976. p. 1-27.

BENDASSOLLI, J.A.; TRIVELIN, P.C.O.; MORTATTI, J.; VICTORIA, R.L. Síntese de fertilizantes nitrogenados enriquecidos em ^{15}N . Parte I: Síntese de NH_3 anidra enriquecida em ^{15}N . **Energia Nuclear e Agricultura**, Piracicaba, v.9, n.2, p.66-93, 1988.

BENDASSOLLI, J.A.; TRIVELIN, P.C.O.; BOARETTO, A.E.; MORAES NETO, B.M. Preparo de URAN- ^{15}N , com marcação isotópica independente nas fontes N- NO_3 , N- NH_4 e N- NH_2 , a partir de KNO_3 - ^{15}N e $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ - ^{15}N . **Energia Nuclear e Agricultura**, Piracicaba, v10, n.1, p.55-69, 1989b.

BENDASSOLLI, J.A. Produção de grânulos de uréia, uréia-sulfato de amônio e uréia-cloreto de potássio enriquecido com ^{15}N . **Química Nova**, São Paulo, v.14, n.3, p.154-156, 1991.

BENDASSOLLI, J.A.; TRIVELIN, P.C.O.; IGNOTO, R.F. Produção de amônia anidra de aquamônia enriquecida em ^{15}N a partir de $(^{15}\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. **Scientia Agricola**, Piracicaba, v.59, n.3, p.595-603, 2002b.

BRASIL. Ministério da Agricultura. Estatísticas. Meios de Produção. Brasília, 2006. Disponível em: <http://www.agricultura.gov.br/pls/portal/docs/PAGE/MAPA/ESTATISTICA_S/MEIOS_PRODUCAO/1.2.E.XLS>. Acesso em: 9 junho.2006.

BRUNO, M.A.C. **Conservação de energia na indústria de fertilizantes**. Manual de recomendações. São Paulo: IPT, 1985. 52p.

CARRILLO, D.; URGELL, M.; IGLESIAS, J. Separation de los isótopos estables Del nitrógeno por cambio ionico. Separación de los isótopos estables del nitrógeno por cambio ionico. I. Determinación de factores de separación. In: REUNIÃO DE LA REAL SOCIEDADE ESPAÑOLA DE FÍSICA Y QUÍMICA, 1., 1968, Santiago. **Anales...** Santiago, 1968. p.841-846.

CEKINSKI, E. (Coord.). **Tecnologia de produção de fertilizantes**. São Paulo: IPT, 1990. p. 70-75.

COMAS, M.U.; RODRIGUES, T.B.; CASTILHO, F.C.; CELLINI, R.F. Separation de los isotopes estables del nitrogeno pro cromatografia de cambio ionico. In: REUNIÃO DE LA REAL SOCIEDADE ESPAÑOLA DE FISICA Y QUIMICA, 57, 1961.

DUCATTI, C. **Análise teórica e experimental do enriquecimento isotópico de nitrogênio-¹⁵N, no sistema monóxido de nitrogênio e ácido nítrico**. 1985. Tese (Doutorado) – Instituto de Física e Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1985.

FENILLI, T. A. B.; BOARETTO, A. E.; BENDASSOLLI, J. A.; MURAOKA, T.; TRIVELIN, P.C.O. Absorção, translocação e redistribuição do nitrogênio (^{15}N) em laranja. **Revista Brasileira de Pesquisa e Desenvolvimento**, Rio de Janeiro, v.4, n.3, p. 1497-1501, 2002.

FRITZ, P.; FONTES, J.C. **Handbook of environmental isotope geochemistry**. Amsterdam: Elsevier, 1989. v.1, 545p.

GAVA, G.J.C.; TRIVELIN, P.C.O.; VITTI, A.C.; OLIVEIRA, M.W. Recuperação do nitrogênio da uréia (^{15}N) e da palhada (^{15}N) pro soqueira de cana-de-açúcar (*Sccharum* spp.). **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v.27, n.4, p.621-630, 2003.

GOWLAND, L.; JOHNS, T.F. **A laboratory scale plant for the enrichment of ^{15}N using the "Nitrox" process**. Harwell: Atomic Energy Research Establishment, 1961.12p.

HUMPHEYS, A.; GLASGOW, C. Concentrated Nitric acid made at Lower pressure, **Chemical Engineering**, New York, v.79, n.29, p.50-51, 1972.

ISHIMORI, T. The nitrogen isotopic equilibrium between ammonia and ammonium ion. **Bulletin of the Chemical Society of Japan**, Tokyo, v.33, n.4, p.516-519, 1960.

KLIMA, B.B.; WARD, W.T.; Nitrogen-15 cost when produced by ammonia-ammonium separating process. **Chemical Eng. Progr.**, New York, v.52, p.381-387, 1956. *Chemical Abstract*, v.51, p.101, 1957.

KNOWLES, R.; BLACKBURN, T.H. **Nitrogen isotope techniques**. San Diego: Academic Press, 311p, 1993.

KRELL, E.; JONAS, C. Industrial plants for production of high enriched nitrogen-¹⁵N. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. **Stable isotopes in the life sciences**. Vienna: IAEA, 1977. p.59-68.

LONDON, H. Isotope separation by chromatographic methods. In: LONDON, H. (Ed.) **Separation of isotopes**. London: George Newnes, 1961. p.209-248.

MALAVOLTA, E. **Manual de química agrícola: adubos e adubações**. 5. ed. São Paulo: Agronômica Ceres, 1981. 596p.

MAXIMO, E. **Obtenção de ¹⁵NH₄ com alto enriquecimento no isótopo 15N, por cromatografia de troca iônica em sistema cascata**. 1998. Dissertação (Mestrado) – Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 1998.

MAXIMO, E.; BENDASSOLLI, J.A.; TRIVELIN, P.C.O. Enrichment of 15N by coupling three systems of ion-exchange chromatography columns. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON ISOTOPE, 3., 2000, Vancouver. **Isotope production and applications in the 21st century**. Singapore: World Scientific Printers, 2000. p.137-139.

MAXIMO, E.; BENDASSOLLI, J.A.; TRIVELIN, P.C.O.; ROSSETTI, A.L.R.M.; OLIVEIRA, C.R.; PRESTES, C.V. Produção de sulfato de amônio duplamente marcado com os isótopos estáveis 15N e 34S. **Química Nova**, São Paulo, v.2, p.211-216, 2005.

MORTATTI, J.; BENDASSOLLI, J.A.; TRIVELIN, P.C.O.; VALÉRIO, R.A.; BONASSI, J.A. Determinação de delta 15N em efluentes urbanos por microdifusão amoniacal à vácuo. **Revista Brasileira de Pesquisa e Desenvolvimento**, Rio de Janeiro, v.4, n.3, p. 1124-1128, 2002.

MULVANEY, R.L. Mass Spectrometry. In: KNOWLES, R.; BLACKBURN, T.H. (Ed.) **Nitrogen Isotope Techniques**. Academic Press, San Diego, 1993. p.11-57.

NAUDÉ, S.M. The isotopes of nitrogen mass 15 and oxygen masses 18 and 17 and their abundance. **Chemical Abstracts**, Columbus, v.24, p.5604-5610, 1930.

NORRIS, S. R.; BRINK, J. **Indústria de processos químicos**. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1977. 257p.

OLIVEIRA, C.R. **Síntese de alanina e glicina com elevado enriquecimento no isótopo ¹⁵N**. 2001. Dissertação (Mestrado)- Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2001.

RITTENBERG, D. The preparation and mensurement of the isotopic tracers. Michigan: J.M. Eduards, 1946, 31p.

ROSSET, R.; TREMILLON, B.; FOULD, H. La separation des isotopes au moyen des résines échangeuses d'ions. **Bulletin D'informations Scientifiques et Techniques du Commissariat à L'Energie Atomique**, n.85, p.1-13, 1964.

SALISBURY, F. B.; ROSS, C. W. **Plant physiology**. Belmont, Wadsworth Publ. Co, 1992. 682 p.

SCHELSINGER, W.H. **Biogeochemistry**: an analysis of global change. San Diego: Academic Press, 1991. 443p.

SCHELP, A.O. **Metabolismo protéico em pacientes com trauma encefálico submetido à hiper-alimentação, via enteral, com e sem suplementação parental de glicose – estudo cinético com ^{15}N** . 1995. Tese (Doutorado) – Faculdade de Medicina, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Botucatu, 1995.

SCHIMEL, D.S.; MOSIER, A.R. Nitrification and Denitrification. In: KNOWLES, R.; BLACKBURN, T.H. (Ed.). **Nitrogen isotope techniques**. San Diego: Academic Press, 1993. p.181-206.

SHOENHEIMER, R.D.; RITTEMBERG, M.F.; KESTON, A.S. Nitrogen isotope (^{15}N) as tool in the study of the intermediate metabolism of nitrogenous compounds. **Journal of the American Chemical Society**, Easton, v.59, p.1768, 1937.

SORGENTI, H.A.; SACHSLE, G.F. Nitric acid manufacturing: theory and practice. **Industrial and Engineering Chemistry**, Easton, v.52, p.101-115, 1960.

SPEDDING, F.H.; POWELL, J.E.; SVEC, H.J. A laboratory method for separating nitrogen isotopes by ion exchange. **Journal of the American Chemical Society**, Easton, v.77, p.6125-6132, 1955.

SPEEDING, F.H. The macro separation of stable isotopes on ion exchange columns. **Journal de Chimie Physique**, Paris, v.60, p.89-96, 1963.

SPINDEL, W.; TAYLOR, T.I. Separation of nitrogen isotopes by chemical exchange between NO and HNO₃. **Journal de Chimie Physique**, Paris, v.23, p.981-982, 1955.

SWADDLE, T. W. **Inorganic chemistry and industrial and environmental perspective**. San Diego: Academic Press, 1997. 183p.

TAKÁCS, E.; TÉCSI, L. Effects of NO₃⁻/NH₄⁺ ratio on photosynthetic rate, nitrate reductase activity and chloroplast ultrastructure in three cultivars of red pepper (*Capsium annuum L.*). **Journal of Plant Physiology**, Stuttgart, v.140, p.298-305, 1992.

TAVARES, C.R.O. **Síntese do glifosato marcado com nitrogênio-15**. 2005. Tese (Doutorado)- Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2005.

TAVARES, C.R.O.; BENDASSOLLI, J.A.; COELHO, F.; SANT'ANA FILHO, C.R.; PRESTES, C.V. ¹⁵N- labeled glycine synthesis. **Anais da Academia Brasileira de Ciências**, Rio de Janeiro, v.78, n.3, p.1-9, 2006.

TEGEDER, F.; MAYER, L. **Métodos de la industria química**. Barcelona: Editora Reverté S.A., 1980. 112p.

THODE, H.G.; UREY, H.C. The further concentration of ^{15}N . **Chemical Abstract**, Columbus, v.33, p.158, 1939.

TRIVELIN, P.C.O.; SALATI, E.; MATSUI, E. **Enriquecimento isotópico de ^{15}N por cromatografia de troca iônica**. 1976. Dissertação (Mestrado) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 1976.

TRIVELIN, P.C.O.; SALATI, E.; MATSUI, E. Enriquecimento isotópico de ^{15}N por cromatografia de troca iônica. II. Produção de sulfato de amônio enriquecido em ^{15}N . **Energia Nuclear e Agricultura**, Piracicaba, v.1, n.2, p.59-75, 1979.

TRIVELIN, P.C.O.; BENDASSOLLI, J.A.; OLIVEIRA, M.W.; MURAOKA, T. Potencialidade da mistura da aquamônia com vinhaça na fertilização de canaviais colhidos sem despalha a fogo. Parte II. Perdas por volatilização de amônia e recuperação do ^{15}N aplicado ao solo. **STAB - Açúcar, Álcool e Subprodutos**, Piracicaba, v.16, n.3, p.23-26, 1998.

TRIVELIN, P.C.O.; OLIVEIRA, M.W.; VITTI, A.C.; GAVA, G.J.C.; BENDASSOLLI, J.A. Perdas de nitrogênio da uréia no sistema solo-planta em dois ciclos de cana-de-açúcar. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v.37, n.2, p.193-201, 2002.

UNIDO. **Fertilizer manual**. 3. ed. Muscle Shoals: UNIDO; International Fertilizer Development Center, 1980. 615p. (Development and Transfer of Technology Series, 13).

UREY, H.C.; GREIFF, L.J. Isotopic exchange equilibria. **Journal of the American Chemical Society**, Easton, v.57, p.321-27, 1935.

UREY, H.C.; ATEN, A.H.W. Chemical differences between nitrogen isotopes. **Journal of Physical Review**, Washington, v.50, p.575, 1936.

UREY, H.C.; FOX, M.; HUFFMAN, J.R.; THODE, H.G. Concentration of ^{15}N by chemical exchange reactions. **Journal of the American Chemical Society**, Easton, v.59, p.1407-1407, 1937.

URGELL, M.M.; IGLESIAS, J.L.; CASAS, J.; SAVIRON, J.M.; QUINTANILLA, M. La producion de isotopes estables in España. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON THE PEACEFUL USES OF ATOMIC ENERGY, 3., Geneva, 1964. Vienna: IAEA, 1964. p.450-461.

VICKERY, H.B.; PUCHER, G.W.; SHOENHEIMER, R.; RITTENBERG, H. The assimilation of ammonia by the tobacco plant. A preliminary study with isotopic nitrogen. **Journal of Biological Chemistry**, Baltimore, v.135, p.531-539, 1940.

VITTI, A.C.; TRIVELIN, P.C.O.; GAVA, G.J.C.; PENATTI, C.P.; FORTI, J.A. Recuperação do nitrogênio (^{15}N) do amônio e do nitrato aplicado ao solo pela cana-de-açúcar.. **Revista Brasileira de Pesquisa e Desenvolvimento**, Rio de Janeiro, v.4, n.3, p.1524-1528, 2002.

WEAST, R.C. **CRC handbook of chemistry and physics**. 78. ed. Boca Raton: CRC Press, 1998. Section 11-43.

SANT'ANA FILHO, C.R. **Produção de ácido nítrico ($H^{15}NO_3$) enriquecido no ^{15}N** . 2006. Dissertação (Mestrado) – Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2006.

ERRATA

Folha	Linha	Onde se lê	Leia-se
3	2	(Vitti, 2002)	(Vitti et al., 2002)
4	12	(Bendassolli et al., 1991)	(Bendassolli, 1991)
4	16	(Maximo et al., 1998)	(Maximo, 1998)
5	9	Fase solução	Fase Líquida
7	2	$^{14}NO_{(lig)}$	$^{14}NO_{(liq)}$
15	1	$2O_{2(s)}$	$2O_{2(g)}$
22	1	Equação (9) acrescenta-se 2 H ₂ O no produto	
22	3	purificação	destilação
23	15	H ₂ O	2H ₂ O
29	8	O _{2(g)}	4 O _{2(g)}
29	25	$AH^0 = 27.068 \text{ cal}$	$\Delta H^0 = 27,068 \text{ KJ.mol}^{-1}$
33	1	2 NO ₂	2 $^{15}NO_2$
33	1	AH ⁰	ΔH ⁰
38	7	Purificação	Recuperação
38	9 e 13	H ₂ O	H ₂ O ₂
38	14	$^{15}NH_3$	2 $^{15}NH_3$
39	2	Equação (35) acrescenta-se H ₂ O no produto	
39	13	$^{15}NH_3$	NH ₃
41	17	(Barrie e Prosser, 1996)	(Barrie & Prosser, 1996)
55	14	Equipamentos	* Equipamentos