Capítulo

4

José Alberto M. Franco[1]
Afonso Saraiva Neto[2]

PRODUÇÃO DE FERTILIZANTES NITROGENADOS E SUPRIMENTO DE MATÉRIA-PRIMA

ABSTRACT

NITROGEN FERTILIZERS PRODUCTION AND RAW MATERIAL SUPPLY

The positive growth trend in Brazilian agriculture was reflected in the last agricultural year (2006/2007) with a record yield of 133 million ton in spite of a reduction in the planted area.

In this very moment when the world is searching for alternative sources of energy to replace the fossil fuel, our country which had already a prominence as world leader in the production and/or exportation of several agricultural goods is also assuming a new role as producer of agro-energy, with plenty of room for expansion both in productivity and in cropped land, as well.

Under this scenario the nitrogen (N) will have capital importance to make the country achieve the world leadership in food and bio-energy production in the next 20 years.

[1] Químico Industrial, Bacharel em Química e Economista. Engenheiro de Processamento e Consultor Sênior da Petrobras – FAFEN-BA; email: jamfranco@petrobras.com.br

[2] Engenheiro Químico e Advogado. Engenheiro de Processamento e Consultor Técnico da Petrobras – FAFEN-BA; email: asaraiva@petrobras.com.br

For that will be necessary a broader extension work for its rational and effective use because contrary to the rest of the world, the use of N in Brazil is much lower than its needs, as can be seen in the statistics presented periodically by ANDA.

Since long time, Petrobras has been the driving force in the N fertilizer production in Brazil. On April 16, 1958 it was responsible for the implantation of the very first N plant, with ammonium nitrate as its main product, then the most used N fertilizer, recommended by the Programa Nacional de Fertilizantes e Calcário Agrícola (National Program for Fertilizers and Agricultural Lime) which caused the implantation of three high size complexes of ammonia and urea in the states of Bahia (1978), Sergipe (1982) and Paraná (1983).

A concerning point regarding nitrogen is its high level of dependence on imported N fertilizers which supplied 64%of our needs in 2006 and will reach 75-80% in the next 10 years unless new investments are not made in this segment.

Feasibility studies have been made by several groups, specially by Petrobras for the implantation of a world scale complex for the production of ammonia and urea in the country. However, difficulties related to the availability and the cost of natural gas and the high amount of the required investments is making hard to take the final decision.

Till the end of this year Petrobras will be moving to another important step on its Fábrica de Fertilizantes de Sergipe (FAFEN-SE) with the start of granular urea production (600 t/day) in substitution to the same amount of pearl urea. The market will have thus a differentiated product with higher diameter and better grain resistance, making easier its use and allowing higher crop yields.

Taking into account that the most used N fertilizer is urea, only its production from natural gas till ammonia and urea as done in Petrobras units, in FAFEN-BA e FAFEN-SE is described in this paper.

RESUMO

O mercado brasileiro se encontra em uma fase de retomada do seu crescimento, tendo alcançado neste ano (2006/2007) uma safra recorde de 133 milhões de toneladas, a despeito da redução da área plantada.

Neste momento, o País alcança grande destaque no cenário mundial pois, além de conquistar a liderança na produção e/ou exportação de diversos produtos agrícolas, agora assume também importante papel no segmento da agroenergia, e ainda com muito espaço para expansão em produtividade e em áreas ainda disponíveis, quando o mundo se volta para a busca de energias alternativas em substituição aos combustíveis fósseis.

Neste cenário, o nitrogênio (N) ganha importância capital para que a produção de alimentos e de agroenergia no Brasil alcance efetivamente uma posição de liderança no mundo nos próximos 20 anos.

Para tal, faz-se necessário a maior difusão de seu uso, de forma racional e eficaz, considerando que, ao contrário do resto do mundo, o Brasil utiliza N em quantidades bem inferiores às necessidades, o que pode ser visto nas estatísticas apresentadas periodicamente pela ANDA.

Até então, a Petrobras tem sido a grande impulsionadora do desenvolvimento da produção de fertilizantes nitrogenados. Ela foi a responsável pela implantação da primeira fábrica de fertilizantes nitrogenados, em 16/04/1958, que tinha como carro-chefe o nitrato de amônio, nitrogenado de maior consumo na época, como também foi o principal *player* do Programa Nacional de Fertilizantes e Calcário Agrícola (PNFCA), quando viabilizou a implantação de três complexos de amônia e uréia nos Estados da Bahia (1978), Sergipe (1982) e Paraná (1983), de grande porte para a época da implantação.

Um ponto de preocupação com relação ao N se relaciona ao elevado nível de dependência do produto importado, que já alcançou a marca de 64% em 2006 e dentro dos próximos 10 anos deve se situar entre 75-80%, caso não ocorram novos investimentos neste segmento.

Estudos para a implantação no País de um complexo de produção de amônia e uréia em escala mundial têm sido realizados por produtores brasileiros, e em especial pela Petrobras, mas as dificuldades associadas à disponibilidade e preço do gás natural e ao vulto dos investimentos requeridos têm dificultado a tomada de decisão.

Até o final deste ano a Petrobras estará dando mais um passo importante na sua Fábrica de Fertilizantes de Sergipe (FAFEN-SE), com o início da produção de 600 t por dia de uréia granulada, substituindo, desta forma, parcela da produção que anteriormente era de uréia perolada. Assim, o mercado passará a dispor de um produto diferenciado, com maior granulometria e maior resistência dos grãos, facilitando seu uso e viabilizando o alcance de maiores níveis de produtividade.

Considerando que a uréia atualmente é o fertilizante nitrogenado mais consumido, estão detalhados neste capítulo apenas os processos produtivos da amônia e da uréia a partir do gás natural, utilizado pelas unidades da Petrobras, no caso FAFEN-BA e FAFEN-SE.

1. INTRODUÇÃO

A agricultura brasileira, após passar uma fase de crise conjuntural nos últimos anos, quando ocorreu queda na sua produção e aumento do endividamento dos agricultores, retorna neste ano o seu processo de crescimento.

As oportunidades de expansão da agricultura brasileira são um destaque na esfera mundial, apesar das dificuldades enfrentadas pelo País para assegurar uma logística de suprimento de matérias-primas e de escoamento da produção, tendo em vista sua dimensão continental e a necessidade de investimentos maciços na área de infra-estrutura.

No cenário atual, em que as áreas agricultáveis disponíveis no mundo são escassas e as pressões ambientais são elevadas, o Brasil surge com área agricultável disponível e com oportunidades de melhoria da produtividade, podendo expandir de forma acentuada a produção das culturas e contribuir de forma efetiva para o atendimento das necessidades mundiais de alimentos.

Adicionalmente, além de alimentos, o mundo está em busca de alternativas renováveis de energia para a substituição dos combustíveis fósseis, que estão se tornando escassos e com preços altos e voláteis. Dentro dessa prioridade, espera-se que a agricultura esteja disponibilizando biocombustíveis, como o álcool e o biodiesel, para, nos próximos 15 anos, substituir cerca de 20% das necessidades energéticas fornecidas atualmente pelos combustíveis fósseis no mundo.

Portanto, diante deste cenário e considerando a evolução tecnológica do Brasil neste campo, tem-se um desafio, mas também uma grande oportunidade, de o País tornar-se um dos mais importantes destaques do agronegócio mundial.

Para atender a esta demanda, o Brasil terá 90 milhões de hectares como área potencial a ser cultivada, já disponível, sem necessidade de avançar sobre as reservas existentes. Além disso, existe a oportunidade de serem utilizadas pelo menos 30% das áreas hoje alocadas para pastagens, que se situam em torno de 220 milhões de hectares. Com a integração lavoura-pecuária pode haver sensível incremento na produtividade das pastagens, reduzindo sua área ocupada. Assim, pode-se vir a alcançar

pelo menos 150 milhões de hectares de área adicional disponível e, ainda, com efetivas possibilidades de melhoria da produtividade. Considerando que atualmente a área cultivada se situa em torno de 58 milhões de hectares, a área disponível é quase três vezes maior, o que poderá tornar o Brasil o celeiro do mundo, desde que haja bom nível de planejamento e que se priorize investimentos voltados à infra-estrutura e logística deste setor.

Com a efetiva expansão da cana-de-açúcar e do milho no Brasil – este último devido ao maior direcionamento de parte do milho americano para a produção de álcool – e de outras oleaginosas que não a soja, serão necessárias quantidades apreciáveis de fertilizantes nitrogenados para assegurar uma elevada produtividade agrícola e para garantir também uma adequada competitividade dos biocombustíveis, que passarão a ser produzidos em larga escala no País.

Como cerca de 50% da responsabilidade pelo aumento de produtividade agrícola se deve aos fertilizantes, segundo a FAO, e considerando o papel preponderante do nitrogênio (N) na agricultura, o adequado suprimento e uso dos fertilizantes nitrogenados se torna primordial para que o país possa se tornar um grande produtor mundial.

Estudos têm sido realizados no sentido de expandir a produção de amônia e uréia, inclusive por parte da Petrobras, mas dificuldades quanto à disponibilidade de gás natural, aliadas à volatilidade dos seus preços, têm postergado a expansão desta indústria.

Atualmente, o País já importa 64% das necessidades de fertilizantes nitrogenados, e com o crescimento do consumo de pelo menos 3-4% ao ano o nível de dependência do produto importado se tornará cada vez mais crítico. Com isso, haverá maior impacto na balança comercial do País, além de torná-la mais vulnerável a fatores externos, razão porque se torna indispensável a manutenção de projeto voltado ao aumento da produção nacional dos fertilizantes nitrogenados.

2. MATRIZ DOS FERTILIZANTES NITROGENADOS

Todos os fertilizantes nitrogenados derivam da amônia, matéria-prima essencial para toda a linha de produção, como pode ser visto na Figura 1.

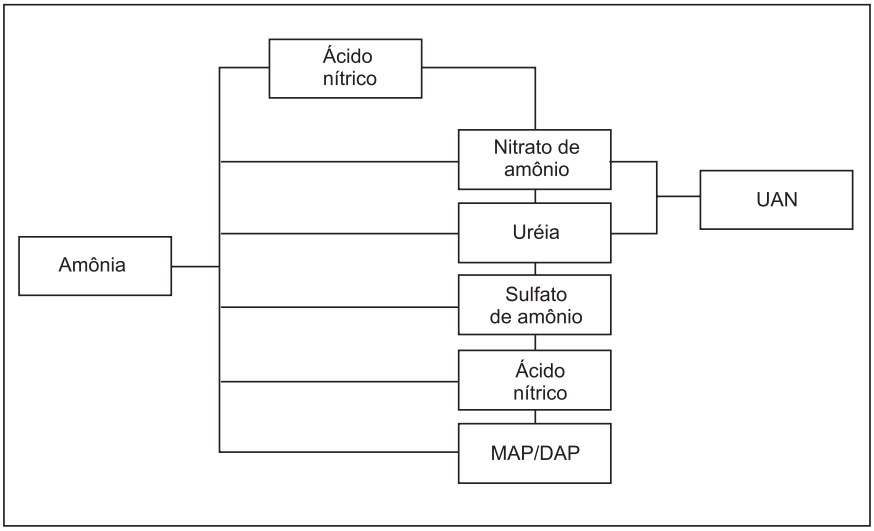

Figura 1. Rota de produção dos principais fertilizantes nitrogenados.

Como exposto pelo Professor Mello Morais, da ESALQ/USP, "a síntese de amônia – obtida por dois alemães, Fritz Haber e Karl Bosch – foi uma das maiores invenções da humanidade". "Sem ela a produção de alimento seria apenas suficiente para a metade dos 6 bilhões de pessoas hoje existentes, desde que se conformem com uma dieta mínima de proteína para a sua sobrevivência", afirmativa feita pelo especialista mundial Vaclav Smil (Universidade Manitoba,Canadá) e transcrita em artigo do Dr. Fernando Penteado Cardoso no Informações Agronômicas nº 89, de Março/2000, editado pela POTAFOS.

Em termos mundiais, como pode ser visto na Figura 2, a participação desses fertilizantes na matriz nitrogenada era bem equilibrada na década de 70, mas ao longo das últimas décadas ficou evidente o aumento da participação da uréia na referida matriz.

Em 2006, esta participação chegou a 52%, e em 2011 deverá alcançar 55%, segundo estimativas da IFA apresentadas no mês de maio/2007, em Istambul. Em 2006, a participação de uréia no Brasil, usando os dados de consumo aparente da ANDA (2006), alcançou 59%.

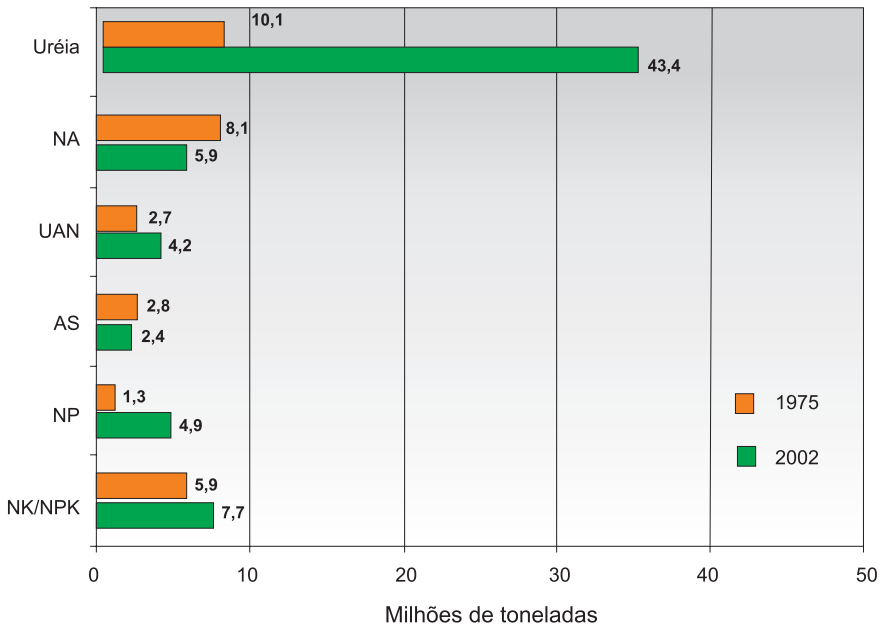

Figura 2. Matriz de consumo dos fertilizantes nitrogenados no mundo (NA = nitrato de amônio, UAN = solução de uréia + nitrato de amônio, AS = sulfato de amônio).
Fonte: IFA (2005).

2.1. Nitrato de amônio - $(NH_4)NO_3$

O nitrato de amônio (34% de N) é um produto sólido, perolado ou granulado que possui grande valor agronômico por conter um radical nítrico e outro amoniacal, sofrer menor perda por volatilização e acidificar menos o solo, comparado aos demais. Além de se adaptar bem às misturas NPK, é também adequado para a fertirrigação e para uso como fertilizante líquido.

Por ser um produto muito higroscópico, requer necessariamente o uso de aditivos para reduzir o empedramento e conseqüente esfarelamento.

O nitrato de amônio foi o produto de maior utilização no mundo deste a década de 20 e manteve esta liderança até a década de 80, quando alcançou, em 1988, um consumo aparente de 17,7 milhões de toneladas de N. Em 2002, esse valor já se situava em 13,6 milhões de toneladas de nutriente (N).

As causas dessa queda no consumo se devem ao aumento do uso de uréia, em especial nos países em desenvolvimento, e também, mais recentemente, às apreensões e maior controle do produto diante da onda de terrorismo, em especial a partir de Setembro de 2001, quando do ataque ao World Trade Center, nos Estados Unidos, e da explosão do Armazém da Grand Paroise, em Toulouse, França. Isso porque, além de fertilizante, o nitrato de amônio é a matéria-prima principal utilizada na produção de explosivos.

Cerca de 80% da produção mundial de nitrato de amônio se concentra na Europa, Estados Unidos e na antiga União Soviética, sendo que estas mesmas regiões concentram 72% do consumo do produto. Assim, alguns fatores conjunturais importantes também contribuíram para a redução do consumo, como a crise econômica na antiga União Soviética na década de 90 e a crescente pressão regulatória, fruto de impactos ambientais oriundos do uso excessivo de fertilizantes nitrogenados, notadamente o nitrato de amônio, que era o mais utilizado na época, nos países mais desenvolvidos.

Atualmente, essa tendência de queda já se estabilizou e as previsões indicam uma tendência de crescimento de 1,5% ao ano, aproveitando, inclusive, a capacidade ociosa de plantas existentes, já que há poucos registros de novas plantas em construção.

No País há um único produtor, a Ultrafértil, com uma unidade em Cubatão, SP, voltada ao mercado de fertilizantes, com capacidade de produção de 406.000 toneladas por ano.

2.2. Sulfato de amônio - $(NH4)_2SO_4$

O sulfato de amônio (21% de N e 24% de S) é um produto sólido, na forma de cristais ou granulado, produzido a partir da reação direta entre ácido sulfúrico e amônia. Entretanto, na prática, a maior parte de sua produção é originária do processo de produção de caprolactama, de metacrilato de metila ou mesmo de processos metalúrgicos ou outros de recuperação de gases sulfurosos (SOx). Portanto, sua produção está mais relacionada ao nível de atividade dos produtos principais destes processos produtivos do que à própria demanda de sulfato de amônio.

Esse produto, embora tenha baixa concentração de N (21%), possui 24% de enxofre (S), que o torna importante, em especial para aplicação

em solos carentes de S, característica típica de muitas regiões do Brasil. Trata-se também de um produto com certa vulnerabilidade às perdas de N por volatilização. Seu uso excessivo tende a acidificar o solo, requerendo a correção do mesmo.

A produção mundial de sulfato de amônio tem flutuado entre 3 e 4 milhões de toneladas de N (14,3 e 19,0 milhões de toneladas de produto, respectivamente), nos últimos 20 anos. Em 2006, sua produção foi de 18 milhões de toneladas, concentrando-se 37% desta na Europa Ocidental e nos Estados Unidos. Quanto à demanda, a Europa Ocidental (17%) e o Sudeste Asiático (16%) são as principais regiões consumidoras do produto.

A participação do sulfato de amônio (SA) na matriz nitrogenada do mundo se situa em torno de 4% e não tem havido grande variação de consumo ao longo das últimas décadas. No Brasil, no entanto, sua participação é bem maior – em torno de 18% em 2006 –, sendo muito usado em várias culturas, como na cana-de-açúcar, devido à carência de S nos solos brasileiros.

Por ser um produto com baixa concentração, sofre fortemente os efeitos da competitividade, principalmente quando é utilizado em regiões distantes dos centros produtivos e/ou misturadores, devido ao valor do frete por tonelada de N transportado.

O sulfato de amônio é produzido na Bahia como subproduto dos processos de produção de metacrilato de metila, na Proquigel, em Candeias, alcançando a produção de 119.000 toneladas, e como subproduto dos processos de produção de caprolactama, na Braskem/CPL, em Camaçari, com a produção de 75.000 toneladas, em 2006. Em Cubatão, SP, a Bunge Fertilizantes produz o sulfato de amônio diretamente a partir de ácido sulfúrico e amônia, alcançando 42.000 toneladas em 2005, mas direciona boa parte deste produto para outros fins industriais que não o de fertilizantes.

O consumo de sulfato de amônio em 2006, no Brasil, foi de 1.820.000 toneladas, sendo 87% orindos do mercado externo. Atualmente, o Brasil é o maior importador de sulfato de amônio do mundo.

2.3. Uréia - NH_2CONH_2

Trata-se de um produto sólido, em forma de pérolas (1-2 mm) ou de grãos (2-4 mm), que tem como principal característica o N na forma amídica (NH_2).

A síntese para produção de uréia, a partir de amônia e gás carbônico, produzidos numa mesma unidade, torna o produto menos oneroso que os demais fertilizantes nitrogenados, inclusive pelo fato da uréia possuir teor de N bem mais alto (46%), comparada aos demais produtos, o que proporciona um preço mais atrativo por tonelada de N.

Pelas suas características higroscópicas, ela também requer um tratamento com aditivos, para tornar o grão ou pérola mais resistente e evitar o empedramento do produto.

Um dos cuidados necessários para aumentar a eficiência da uréia é, sempre que possível, fazer sua incorporação ao solo no momento da aplicação, para minimizar as perdas por volatilização. Tais perdas ocorrem através da liberação da amônia formada, devido à ação de uma enzima chamada urease, que catalisa a hidrólise da uréia, decompondo-a em amônia e gás carbônico.

Inúmeras pesquisas têm sido desenvolvidas para identificar produtos que sejam comercialmente competitivos para inibir a urease, possibilitando, desta forma, a minimização das perdas por volatilização, quando o produto não é logo incorporado ao solo. Embora existam alguns produtos disponíveis no mercado, a pesquisa ainda busca produtos mais eficientes, mais estáveis e com preços mais atrativos e competitivos.

A uréia é muito usada na fertirrigação devido à sua alta solubilidade, e também na produção de fertilizantes líquidos.

Em 2006, sua participação na matriz de nitrogenados no mundo alcançou 52%, e no Brasil 59%, embora sua participação típica nos últimos anos se situe entre 50% e 55%.

Nesse ano, a produção mundial de uréia alcançou 134,7 milhões de toneladas de produto, concentrando 49% desta produção na China e na Índia. Por outro lado, estes mesmos países detém 54% do mercado o que, no caso da Índia, requer ainda uma parcela crescente de importação para assegurar seu suprimento.

A tendência do surgimento de novas plantas deve se concentrar mais nos países em desenvolvimento e com maiores reservas de matérias-primas, em especial o gás natural.

2.4. Solução uréia-nitrato de amônio (UAN)

Este fertilizante líquido (32% de N) é produzido a partir de uma mistura em solução aquosa de uréia com nitrato de amônio, na relação de 1:1 em concentração de N, controlando-se o pH na faixa de 7,0 a 7,5.

Processos mais avançados têm sido usados, produzindo UAN a partir de ácido nítrico e solução de uréia.

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

Os Estados Unidos são os responsáveis por 50% da produção mundial e 75% de todo o consumo mundial, enquanto o antigo Bloco Soviético é responsável por 50% das exportações mundiais.

Não há estatísticas confiáveis sobre o consumo de UAN no País, mas o consumo é muito baixo, e nos poucos pontos de produção esta mistura é feita de forma artesanal, a partir de dissolução dos produtos adquiridos no estado sólido.

3. MATÉRIAS-PRIMAS BÁSICAS PARA A PRODUÇÃO DE AMÔNIA

Diversas fontes de matérias-primas e combustíveis são usadas para a produção de amônia, havendo, como opções, o gás natural, o gás de refinaria, a nafta, o óleo pesado e o coque ou carvão, dependendo da disponibilidade e do custo na região onde será instalada a planta.

Segundo Kongshaug (1998), para a produção de fertilizantes no mundo utiliza-se 1,2% de todo o consumo mundial de energia, sendo que, destes, 92,5% são usados para a produção dos fertilizantes nitrogenados. Boa parte desta energia é usada como matéria-prima e combustível, especificamente para a produção de amônia, por se tratar de um processo que requer elevado consumo de energia.

A Tabela 1 apresenta as principais diferenças entre as matérias-primas alternativas.

Com maior eficiência energética e menor custo de capital, o gás natural atualmente é usado para a produção de 75% da amônia no mundo.

Tabela 1. Matérias-primas alternativas para a produção de amônia.

Matéria-prima/Combustível	Consumo de energia (G joule t^{-1} de amônia)	Custo de capital (%)
Gás natural	29	100
Nafta	32	116
Óleo pesado/Coque	36	160
Carvão	41	200

Fonte: IFDC e Unido.

Evidentemente, alguns países como a China, por dispor de poucas reservas de gás e grandes reservas de carvão, têm construído também fábricas a partir de outras matérias-primas disponíveis.

Das quatro plantas de amônia existentes no País, duas utilizam o gás natural como matéria-prima, no caso a Fafen-BA, em Camaçari, BA, e a Fafen-SE, em Laranjeiras, SE, ambas as unidades de negócio da Petrobras. Uma terceira, da Ultrafértil, em Cubatão, SP, utiliza gás de refinaria e, por último, uma segunda unidade da Ultrafértil, em Araucária, PR, utiliza resíduo asfáltico (RASF).

Há uma tendência acentuada de aumento da demanda de gás no Brasil devido à retomada do crescimento industrial, notadamente no setor termoelétrico, estimulada pela política de aumento da participação do gás na matriz energética brasileira.

Em contrapartida, a curva projetada de oferta de gás não tem crescido na mesma proporção que a da demanda, o que tem exigido toda a ênfase do país, e em especial da Petrobras, para o aumento da produção nacional de gás natural, de forma a assegurar o adequado atendimento ao mercado e com o propósito de reduzir a dependência do gás natural importado da Bolívia.

Este desequilíbrio entre a oferta e a demanda de gás natural tem tornado o mercado mais nervoso, com tendência de aumento dos preços, também com o propósito de guardar uma correlação com os preços do petróleo.

Em 1980, as reservas mundiais de gás provadas se situavam em torno de 2.600 trilhões de pés cúbicos (TCF) enquanto em 2006 este valor já

alcançou 6.112 trilhões de pés cúbicos, o que realça o efetivo crescimento destas reservas. A Tabela 2 resume a situação atual.

Tabela 2. Reservas provadas de gás natural, por país e no mundo, em 2006.

País	Reservas (TCF[1])	(%)
Mundo	6.112	100,0
20 maiores reservas	5.510	90,2
Rússia	1.680	27,5
Iran	971	15,9
Qatar	911	14,9
Arábia Saudita	241	3,9
Emirados Árabes	214	3,5
Estados Unidos	193	3,1
Nigéria	185	3,0
Argélia	161	2,6
Venezuela	151	2,5
Iraque	112	1,8
Indonésia	98	1,6
Noruega	84	1,4
Malásia	75	1,2
Turkmenistão	71	1,2
Uzbequistão	66	1,1
Kazaquistão	65	1,1
Holanda	62	1,0
Egito	59	1,0
Canadá	57	0,9
Kuwait	56	0,9
Resto do mundo	602	9,8

[1] TCF = trilhões de pés cúbicos.
Fonte: WORLDWIDE... (2005).

Considerando que mais de 58% das reservas de gás se situam na Rússia, Irã e Qatar, há uma tendência de ocorrer maior incidência de novas plantas nestas regiões, onde o preço do gás natural em alguns locais se situa em torno de US$ 1,0/MMBTU enquanto em países com menor disponibilidade desta matéria-prima os preços chegam a US$ 8,0/MMBTU. De qual-

quer forma, países com elevado consumo de fertilizantes, como a China e a Índia, maiores consumidores de fertilizantes do mundo, para não ficarem totalmente dependentes do produto importado, têm procurado viabilizar investimentos neste segmento.

As reservas atuais do mundo são suficientes para apenas 66,7 anos de consumo nas bases atuais, sendo que a Rússia tem 81,5 anos, a África 96,9 anos, o Oriente Médio excede os 100 anos e a América Central e do Sul 55 anos, sendo que nesta região as maiores reservas se encontram na Venezuela, com 151 TCF. Os Estados Unidos, segundo produtor mundial, com 19 TCF, têm reservas atuais para apenas 10 anos, mantendo-se os níveis atuais de consumo.

A Rússia, atualmente, é a maior exportadora de gás natural, no caso, por dutos, sendo que em 2003 exportou 6,3 TCF, o que corresponde a 6% do consumo mundial.

Nações da Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Econômico (OECD), em especial América do Norte e Europa Ocidental, estão aumentando sua produção em média 0,5% ao ano enquanto sua demanda cresce 1,5% ao ano. Como as maiores reservas se situam em regiões com menor grau de desenvolvimento e baixo consumo, haverá um estímulo para o incremento do comércio internacional na forma de gás natural liquefeito (GNL), o que exigirá maiores consumos de energia e a instalação de terminais especializados na origem e no destino. No caso do Brasil, a Petrobras já está implantando dois terminais para recepção do GNL, em Pecém, CE, e no Rio de Janeiro, RJ.

4. EVOLUÇÃO HISTÓRICA DA PRODUÇÃO DE FERTILIZANTES NITROGENADOS NO BRASIL

A Petrobras desempenha importante papel no desenvolvimento da produção de fertilizantes no país tendo sido pioneira na produção de nitrato de amônio, depois na produção de uréia perolada, e agora, no final deste ano, também na produção de uréia granulada, um produto diferenciado quanto à quantidade e eficiência.

Os marcos mais importantes desta evolução foram:

(1). A primeira fábrica de fertilizantes no país, denominada de FAFER – Fábrica de Fertilizantes – foi implantada pela Petrobras em

Cubatão, junto à Refinaria Presidente Bernardes, RPBC, e entrou em operação em 16 de abril de 1958. Este foi, também, o primeiro complexo petroquímico do país.

O complexo se constituiu de uma unidade de amônia a partir da oxidação parcial de gás de refinaria, uma unidade de ácido nítrico diluído e uma unidade de nitrato de amônio e cálcio.

A unidade de amônia foi desativada em 1989 e a unidade de produção de nitrocálcio foi modernizada e voltada para a produção de nitrato de amônio poroso, para fins explosivos, a partir de 2000, permanecendo a unidade de ácido nítrico juntamente com uma segunda unidade de ácido diluído e duas unidades de concentração, que foram construídas posteriormente (1972 e 1986).

Esta fábrica foi posteriormente incorporada à Ultrafértil em 1977, três anos após a aquisição do controle acionário desta, pela Petrobras.

(2). Em 01/06/1970, em Cubatão, SP, entrou em operação o Complexo Industrial de Fertilizantes da Ultrafértil. Este Complexo compreendia sete fábricas, sendo uma unidade de amônia (450 t por dia), que inicialmente usava nafta como matéria-prima, além de unidades de nitrato de amônio solução (690 t por dia), nitrato de amônio perolado (625 t por dia), ácido nítrico diluído (570 t por dia), ácido sulfúrico (650 t por dia), ácido fosfórico (480 t por dia) e uma unidade de monoamoniofosfato (MAP) ou diamoniofosfato (DAP) (480 t por dia). Além das unidades, foi implantado um Terminal Portuário no estuário do Porto de Santos (TUF), diversas unidades de mistura espalhadas na região Sudeste e Centro-Oeste e um Laboratório de Química Agrícola na capital de São Paulo. Na ocasião, tratava-se de um empreendimento sem equivalente na América Latina, destinado a atuar de forma integrada desde a produção das matérias-primas até a mistura, comercialização junto ao consumidor final, contando, inclusive, com efetiva estrutura de assistência técnica. Este empreendimento teve como acionistas o grupo ULTRA, a Companhia Phillips e o Banco Mundial.

Devido às dificuldades econômicas e conjunturais, este complexo foi incorporado à Petrobras em 1974, sendo que em 1982 teve sua ampla rede comercial e de assistência técnica desativada e em 1993 foi privatizada.

(3). Implantação de um complexo de amônia (200 t por dia) e uréia (250 t por dia), denominado Conjunto Petroquímico da Bahia – COPEB,

em Camaçari, BA, a partir do gás natural disponível na região. Este complexo, construído pela Petrobras, teve sua operação iniciada em Julho de 1971. Tratou-se de uma decisão estratégica da Petrobras com o propósito de utilizar o gás natural disponível e não utilizado no Recôncavo Baiano, tendo sido a primeira indústria do País a utilizar o gás natural, inclusive como matéria-prima. Desta forma, foi dado um grande passo para a descentralização industrial do País, que, por sua vez, estimulou a decisão, após alguns anos, para a implantação neste mesmo local do primeiro Pólo Petroquímico estruturado e planejado, proporcionando para a região uma melhoria na infraestrutura e um forte crescimento industrial.

(4). Na década de 70, na fase em que o Brasil viveu o milagre econômico, período de muito otimismo em relação ao desenvolvimento do País, foi lançado, em 1974, o primeiro Programa Nacional de Fertilizantes e Calcário Agrícola (PNFCA) que objetivava ampliar e modernizar a indústria de fertilizantes e calcário agrícola. Movido por este programa, a Petrobras implantou, em Maio de 1978, através da Nitrofértil, um segundo complexo de amônia e uréia, também em Camaçari, a partir do gás natural disponível, utilizando uma escala de produção de padrão mundial para aquela época, com capacidades em torno de quatro vezes às das plantas existentes neste local, ou seja, 907 t por dia de amônia e 800 t por dia de uréia. Foi construído também um terminal retroportuário para escoar os excedentes de produção de amônia e uréia para o Sul, Sudeste ou outros países, que entrou em operação no ano seguinte.

(5). Ainda estimulado pelo PNFCA, foram projetados pela Petrobras três novas fábricas de amônia e uréia em Sergipe, Rio de Janeiro e Paraná, mas foram construídas apenas as de Sergipe, em Laranjeiras, a partir de gás natural, e a do Paraná, em Araucária, a partir de resíduo asfáltico (RASF).

A unidade de Laranjeiras, SE, entrou em operação em Outubro de 1982, produzindo 907 t por dia de amônia e 1.100 t por dia de uréia, incorporando-se à Nitrofértil, empresa do sistema Petrofértil, holding da Petrobras para o negócio fertilizantes. Já a unidade de Araucária, PR, devido à sua maior complexidade, quanto ao tipo de matéria-prima utilizada, entrou em operação no início de 1983, produzindo 1.200 t por dia de amônia e 1.500 t por dia de uréia, tendo a seguir sido incorporada à Ultrafértil, também, na época, uma empresa do sistema Petrofértil.

Com estes investimentos, fruto do PNFCA, a Petrobras, acreditando nas oportunidades de crescimento da agricultura brasileira, investiu cerca de US$ 2,5 bilhões, sendo que cerca de US$ 1 bilhão coube aos três complexos construídos (Bahia, Sergipe e Paraná), para a produção de amônia e uréia, que proporcionaram efetiva economia de divisas para o País e a garantia de um efetivo suprimento de fertilizantes nitrogenados para suportar as necessidades da agricultura nacional.

Desde então, nenhum investimento de maior vulto foi realizado tendo em vista a expansão dos adubos nitrogenados, somente as *revamps* (reformas) das plantas industriais existentes, embora estejam em curso estudos sobre o assunto.

(6). Em 1993, por conta do Programa Nacional de Desestatização, a Ultrafértil foi privatizada e hoje se compõe como uma Empresa da Fosfértil, também privatizada um ano antes. Já a Nitrofértil não foi privatizada, tendo sido incorporada à Petrobras em Dezembro de 1993, passando a se denominar Fafen – Fábricas de Fertilizantes Nitrogenados, que em 2005 foi segmentada em duas unidades de negócio da Petrobras, sendo identificadas como FAFEN-BA e FAFEN-SE.

(7). A capacidade atual das plantas de amônia e uréia do País, após algumas ampliações, está detalhada na Tabela 3.

Tabela 3. Capacidade atual das plantas de amônia e uréia do País.

Local	Capacidade (t por dia)	
	Amônia	Uréia
FAFEN-BA	1.500	1.500
FAFEN-SE	1.250	1.800
ULTRAFÉRTIL - SP	550	-
ULTRAFÉRTIL - PR	1.295	1975

5. PROCESSO DE PRODUÇÃO DE AMÔNIA E URÉIA

5.1. Matérias-primas

A uréia é um composto nitrogenado produzido em larga escala mundial. Mais de 90% da produção mundial é destinada para uso como

fertilizante. A uréia tem o mais alto teor de N (46%) de todos os fertilizantes nitrogenados sólidos usualmente utilizados.Desta forma, apresenta o mais baixo custo de transporte e estocagem por unidade de N contido. O produto pode ser utilizado na forma de pérolas, grânulos ou como fertilizantes líquidos. É comercializado como elemento simples ou em misturas.

A uréia é produzida comercialmente a partir de amônia e dióxido de carbono. A reação ocorre em fase líquida a altas pressões e temperaturas. Os processos de produção de uréia são todos semelhantes, diferenciando-se pelas condições nas quais a formação de uréia ocorre e na forma como os reagentes não convertidos são processados posteriormente.

A amônia e o dióxido de carbono, utilizados como matéria-prima na produção de uréia, são obtidos em uma mesma unidade de produção, a partir de hidrocarbonetos leves, coque, hidrocarbonetos pesados ou a partir da gaseificação de carvão. A matéria-prima mais comumente utilizada para a produção é o gás natural.

5.2. Tecnologias utilizadas

Normalmente, as tecnologias para as etapas de geração de gás de síntese e de síntese de amônia são fornecidas pelo mesmo licenciador, ao passo que para as etapas de síntese de uréia e acabamento final são fornecidas por outros.

A implementação de um projeto deste porte envolve, no entanto, a formação de parcerias entre os fornecedores de tecnologia das diversas etapas, sendo que, muitas vezes, os fornecedores de tecnologia de uma determinada etapa do processo detém participações nas empresas fornecedoras de tecnologia das etapas seguintes.

Em geral, os detentores de tecnologia fornecem:

• Estudos de viabilidade técnico-econômica;

• Projeto básico de processo;

• Licenciamento do processo;

• Projeto de detalhamento;

• Fabricação de determinadas seções da planta e equipamentos especializados;

• Assistência pré-operacional e para partida;

• Treinamento de operadores;
• Fornecimento de catalisadores;
• Assistência técnica após comissionamento da planta.

Atualmente, os principais fornecedores de tecnologia para um complexo de produção de amônia e uréia a partir do gás natural podem ser visto na Figura 3.

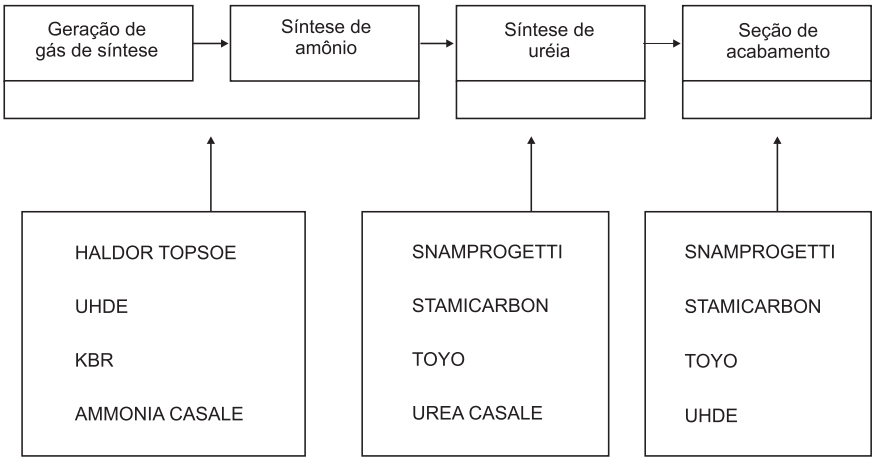

Figura 3. Principais fornecedores de tecnologia para a produção de amônia e uréia a partir do gás natural.

Ao longo dos anos, os processos de produção de amônia e uréia têm sido continuamente aprimorados visando atingir maiores capacidades, menores investimentos, maior confiabilidade e maior eficiência energética. O consumo global de energia nos projetos atuais de amônia situa-se na faixa de 6,5 a 7,0 Gcal por tonelada de amônia produzida, dependendo das condições locais e requisitos do projeto.

5.3. Processo de produção de amônia

O processo de produção de amônia é ajustado conforme os requisitos do projeto. Para a maioria dos projetos, o fator preponderante é o investimento, mas para outros, localizados em regiões geográficas em que a matéria-prima está disponível a um alto custo, o melhor projeto será perse-

guido em termos de minimizar o consumo de energia e os custos operacionais, o que leva a maiores investimentos.

Outro fator que influi no valor do investimento é o nível de exigência da legislação aplicável nos aspectos de SMS – Segurança, Meio Ambiente e Saúde, envolvendo efluentes líquidos e gasosos, nível de ruído e temperatura ambiente, por exemplo.

De forma geral, as etapas de produção de amônia a partir do gás natural compreendem as seguintes seções (Figura 4):

• Seção de reforma e purificação do gás: dessulfurização, reforma primária, reforma secundária, reação de conversão de CO.

• Remoção de CO_2: absorção e desabsorção de CO_2 e posteriormente metanação.

• Síntese de amônia: *loop* de síntese e área de refrigeração.

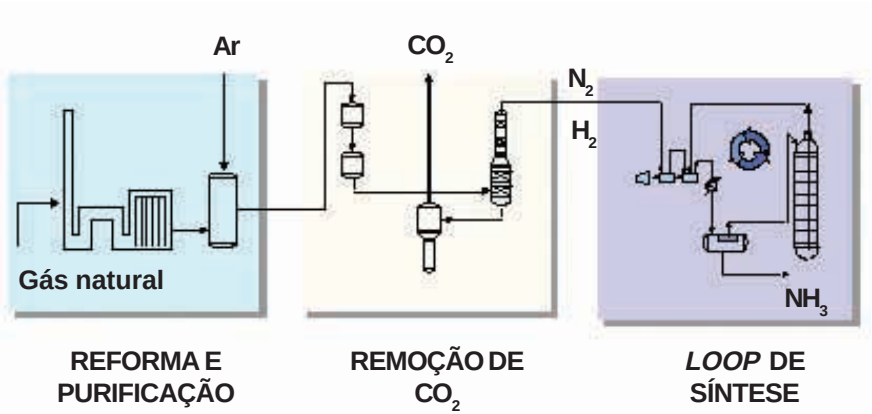

Figura 4. Etapas da produção de amônia a partir do gás natural.

5.3.1. Purificação do gás natural

O processo inicia-se com o recebimento de gás natural, que passa por um sistema de separação de líquidos e é então enviado para a remoção de enxofre, de forma a evitar o envenenamento do catalisador à base de níquel da reforma catalítica no reformador primário e dos catalisadores das etapas posteriores (Figura 5).

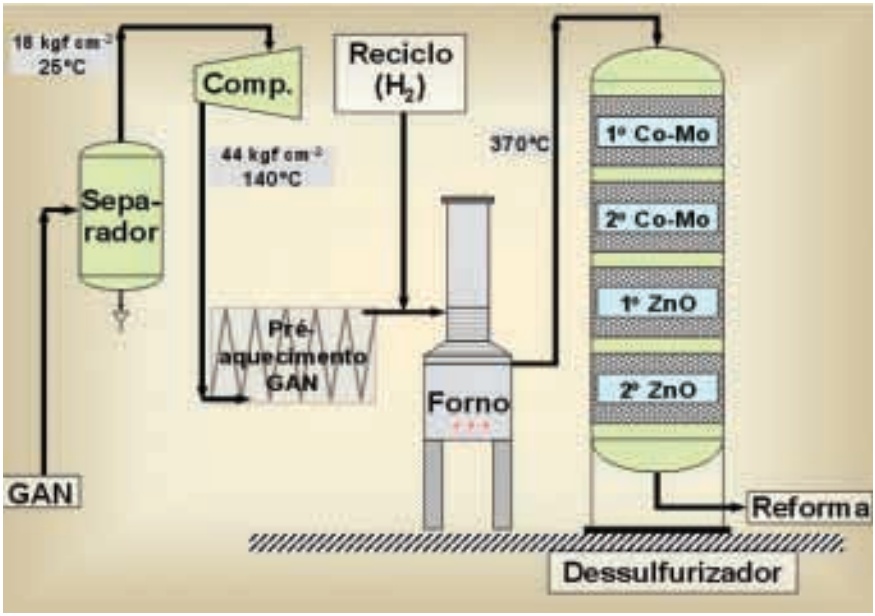

Figura 5. Etapa de purificação do gás natural.

A seção de purificação da carga, em geral, consiste de pré-aquecimento de carga, hidrogenação de mercaptans e adsorção de enxofre como H_2S.

O H_2S é usualmente removido pela utilização de um adsorvente de óxido de zinco, através da seguinte reação:

$$ZnO + H_2S \rightarrow ZnS + H_2O$$

No caso de plantas que não utilizam o gás natural como matéria-prima e sim o carvão mineral ou hidrocarbonetos pesados, não há esta seção nem a reforma a vapor que vem a seguir. Em substituição, há uma unidade de gaseificação, seguida por uma seção de limpeza do gás gerado para separar cinzas, metais pesados e outros contaminantes, como o enxofre.

5.3.2. Reforma a vapor

A tecnologia de reforma a vapor, que converte hidrocarbonetos em óxidos de carbono e hidrogênio, é o coração das plantas de geração de

gás de síntese. É uma tecnologia conhecida há mais de 60 anos e novos desenvolvimentos são constantemente realizados, tanto nos equipamentos como nos catalisadores. Os reformadores podem ser do tipo *top fired*, *side fired* ou mesmo do tipo autotérmico, a depender da tecnologia.

As reações são as seguintes:

(1) $CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3H_2$

(2) $C_nH_m + nH_2O \rightarrow nCO + (n + m/2)H_2$

(3) $CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$

As reações 1 e 2 são endotérmicas e a reação 3 (reação de *shift*) é exotérmica. O balanço final é endotérmico, com grande consumo de energia.

5.3.3. Reforma primária

Na reforma primária, a reação ocorre sobre um leito catalítico de níquel disposto em tubos verticais (Figura 6). O calor necessário para a reação é suprido pela combustão externa de gás combustível em queimadores montados nas paredes e transferido por radiação, das paredes da câmara de combustão para os tubos. Para o pré-aquecimento de gás é necessário que a temperatura de entrada seja da ordem de 510ºC e a de saída 810ºC. Diferentes tipos de catalisador estão disponíveis, dependendo das características da carga.

A performance do reformador primário depende de uma complexa interação entre transferência de calor e cinética de reação. O projeto mecânico do reformador, assim como as propriedades do catalisador de reforma, são também importantes para o processo.

5.3.4. Reforma secundária

No reformador secundário, o calor é fornecido por combustão interna (Figura 7). A quantidade estequiométrica de ar pré-aquecido é calculada de forma a introduzir a quantidade de N necessária para a síntese de amônia. O ar é injetado através de um queimador especial e permite atingir temperaturas no topo da ordem de 1.200ºC. Como a reação é endotérmica, há uma queda de temperatura ao longo do leito do catalisador.

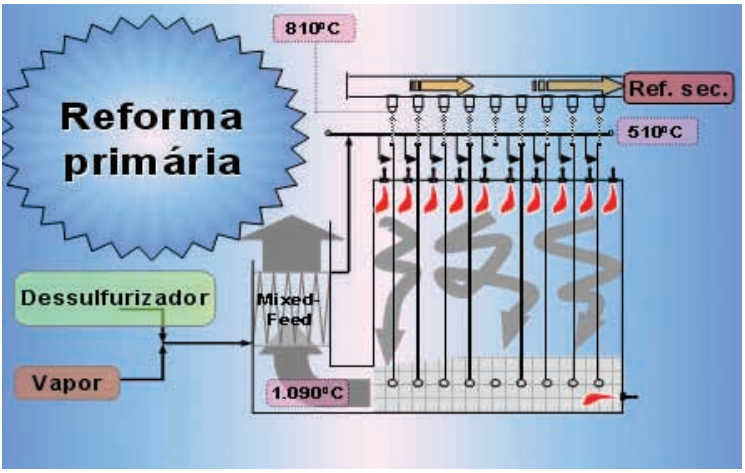

Figura 6. Etapa de reforma primária.

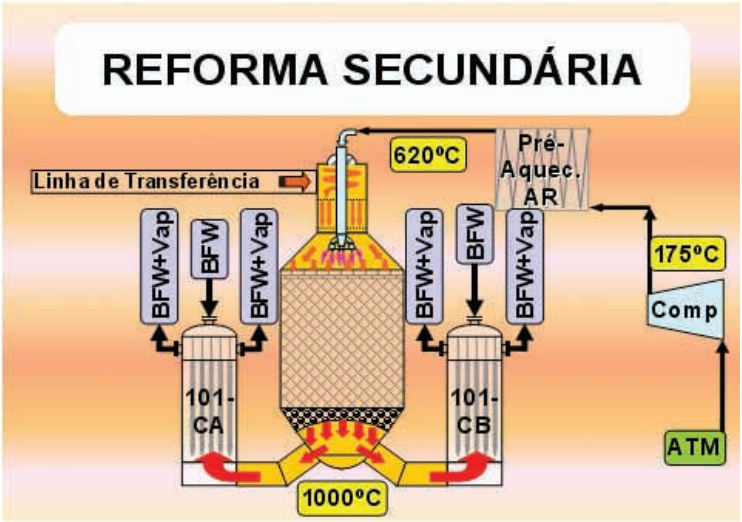

Figura 7. Etapa de reforma secundária.

Esta temperatura é aproveitada no sistema de geração de vapor de alta pressão a 110 kg cm^{-2}, com vazões superiores a 300 t h^{-1}, que será utilizado no acionamento de bombas e compressores, além de ser injetado para a reação de reforma.

5.3.5. Conversão de monóxido de carbono

O monóxido de carbono (CO) gerado vai ainda passar por um processo de conversão a CO_2, com geração adicional de hidrogênio.

A conversão de CO para produção de amônia consiste normalmente de um processo em duas etapas, a primeira a alta temperatura (HTS) e a segunda a baixa temperatura (LTS) (Figura 8). A reação de conversão de CO (também chamada de reação de *shift*) é a seguinte:

$$CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2 + \text{calor}$$

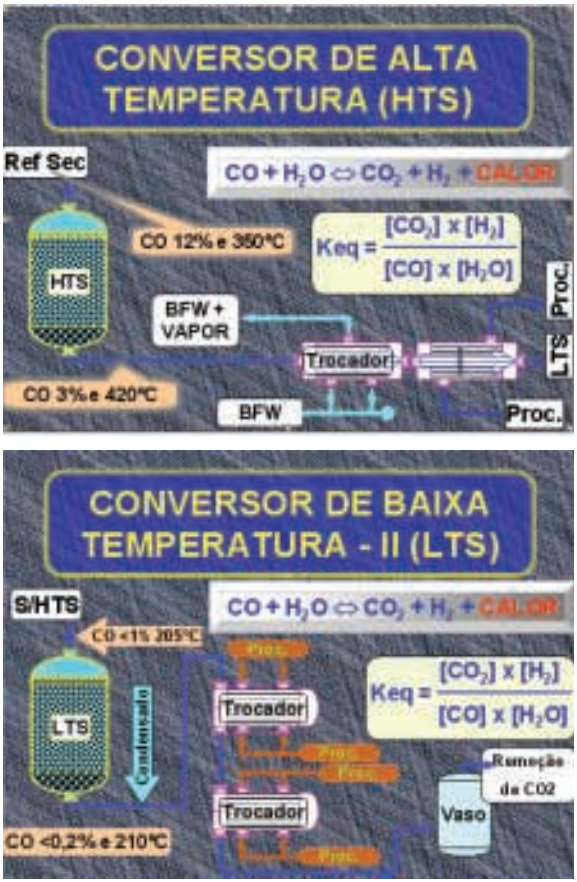

Figura 8. Etapas de conversão de monóxido de carbono: a alta temperatura (A) e a baixa temperatura (B).

O desempenho da seção de conversão de CO afeta fortemente a eficiência global da planta à medida que o CO não convertido gera uma perda de produção, além de consumir hidrogênio no metanador, aumentando a quantidade de gás inerte no *loop* de síntese.

Na conversão de CO de alta temperatura usa-se catalisador a base de ferro e cromo e o calor gerado é recuperado para geração adicional de vapor e aquecimento de fluidos de processo.

Na conversão de CO de baixa temperatura usa-se catalisador a base de cobre e o calor gerado é recuperado para aquecimento de fluidos de processo.

5.3.6. Remoção de CO_2

A remoção de CO_2 é um processo que normalmente não é desenvolvido pelos fornecedores de tecnologia de amônia. Para assegurar que seja escolhido um processo de remoção de CO_2 adequado para cada projeto, os detentores de tecnologia mantêm estreito contato com todos os fornecedores relevantes de tecnologia de remoção de CO_2 e são realizados estudos regularmente para otimizar a integração de cada tecnologia com a tecnologia de produção de amônia.

O processo consta de uma torre de absorção, com a utilização de solução absorvente que retém o CO_2 em fase líquida, permitindo que o gás saia com menos de 300 ppm de CO_2 residual (Figura 9).

A solução rica em CO_2 é enviada para uma torre desabsorvedora onde, por redução de pressão e aumento de temperatura, o CO_2 é liberado, saindo pelo topo como produto.

5.3.7. Metanação

Após a remoção do CO_2, o gás de processo contém traços de CO_2 e de CO não convertidos na seção de *shift*. A reação de remoção final do CO e do CO_2 ocorre no metanador, conforme mostrado abaixo:

$$CO + 3H_2 \rightarrow CH_4 + H_2O$$

$$CO_2 + 4H_2 \rightarrow CH_4 + 2H_2O$$

O teor de CO + CO_2 é normalmente reduzido a menos que 5 ppm, com o objetivo de evitar a entrada de óxidos no reator de síntese de amônia.

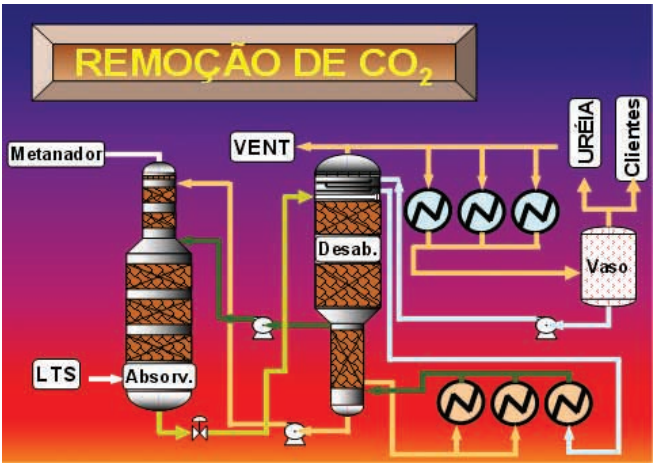

Figura 9. Etapa de remoção de CO_2.

Esta fase final de purificação pode ser realizada com processos alternativos à metanação, como a lavagem com N líquido ou o uso de peneiras moleculares, mas atendendo à mesma finalidade.

5.3.8. Síntese de amônia

(1). *Loop* de síntese

A tecnologia de síntese de amônia baseia-se em conversores de fluxo radial em pelo menos duas seções, podendo estar em um só reator ou em dois (Figura 10). É o ponto de mais alta pressão dentro do processo de amônia, exigindo energia de compressão. A pressão varia de 90 a 180 kg cm^{-2}, de acordo com a tecnologia. Temos que considerar que se a pressão mais baixa requer menos energia de compressão, por outro lado reduz a eficiência de reação.

A seção de síntese de amônia compreende, além do reator:

• Compressor de gás de síntese, que é a máquina com maior potência de todo o complexo.

• Recuperador de calor através da geração de vapor de alta pressão e pré-aquecimento da água de caldeira.

• Permutadores de calor gás-gás para pré-aquecimento do gás de alimentação do conversor.

• Aquecedor de partida.

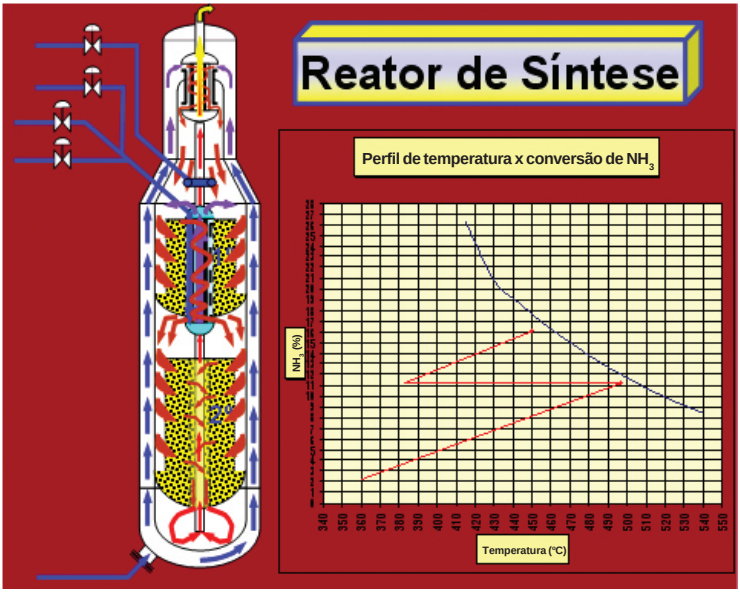

Figura 10. Etapa de *loop* de síntese.

A reação de síntese de amônia é de baixa eficiência por passe e isto gera um reciclo para o compressor de síntese com vazão muito maior que a vazão de *make-up*. A conversão obtida é o ponto-chave para a eficiência global do processo.

(2). Refrigeração com amônia

Tem como objetivo gerar frigorias para permitir o processo de separação da amônia produzida no reator. É constituída de compressor associado a *chillers* de amônia, em níveis diferentes de pressão e temperatura (Figura 11).

São pontos-chave a serem considerados na planta de amônia:

• Condições operacionais do reformador primário;

• Eficiência da recuperação de calor para geração de vapor;

• Nível de conversão no *loop* de síntese;

• Performance das grandes máquinas centrífugas, especialmente os compressores de síntese e refrigeração.

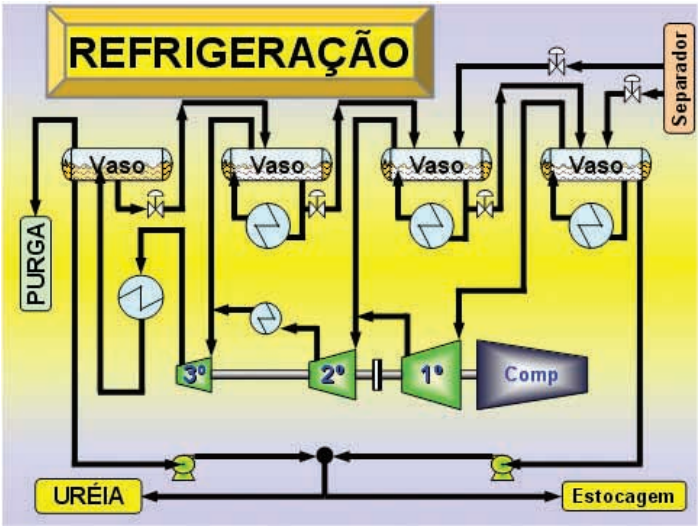

Figura 11. Etapa de refrigeração com amônia.

5.4. Processo de produção de uréia

De forma geral, o processo de produção de uréia compreende as seguintes etapas:

• Síntese: condensação de carbamato, reação de síntese, stripagem.

• Recuperação: com diferentes níveis de pressão para decomposição e absorção.

• Concentração e tratamento de efluentes: filtração, duas seções de concentração e unidade de tratamento de efluentes.

• Granulação ou perolação: formação dos grãos, peneiramento e abatimento de finos.

A produção de uréia está sempre associada à produção de amônia utilizando como matérias-primas a amônia e o CO_2 lá produzidos. A eficiência da planta está vinculada à eficiência da seção de síntese e é medida pelo consumo de vapor e energia elétrica. A qualidade do produto é fator primordial e está intimamente ligado ao processo de acabamento. Pontos importantes a serem considerados no projeto estão relacionados aos materiais utilizados, devido aos fluidos de processo serem muito corrosivos, e ao controle

ambiental relacionado à geração de resíduos e contaminação atmosférica. As tecnologias disponíveis permitem o atendimento aos requisitos legais.

As etapas do processo são descritas a seguir (Figura 12).

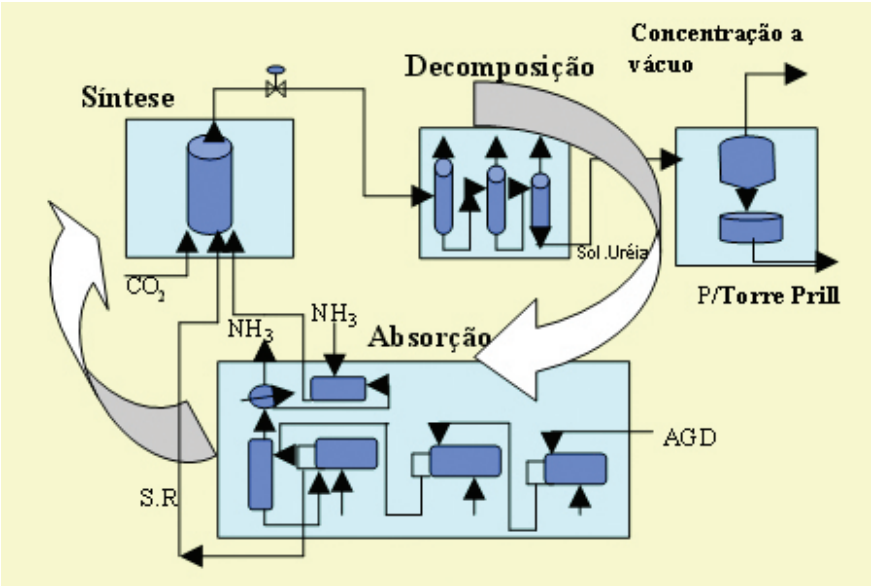

Figura 12. Etapas da produção de uréia.

- **Seção de síntese**

Em todos os processos, amônia e dióxido de carbono são alimentados diretamente para a seção de síntese. Em uma primeira reação tem-se a formação de carbamato de amônia (Figura 13). A segunda reação é de desidratação de carbamato, formando uréia e água. A pressão varia entre 140 kg cm^{-2} e 200 kg cm^{-2}, com temperaturas entre 180ºC e 200ºC. O consumo de energia e os equipamentos necessários para a elevação da pressão da amônia e do CO_2, para o nível requerido na síntese, requerem especial atenção.

O carbamato que não se transforma em uréia sofre um processo de stripagem e os gases separados retornam ao reator. O carbamato não separado e a solução de uréia saem pelo fundo da *stripper* e são enviados para a seção de recuperação.

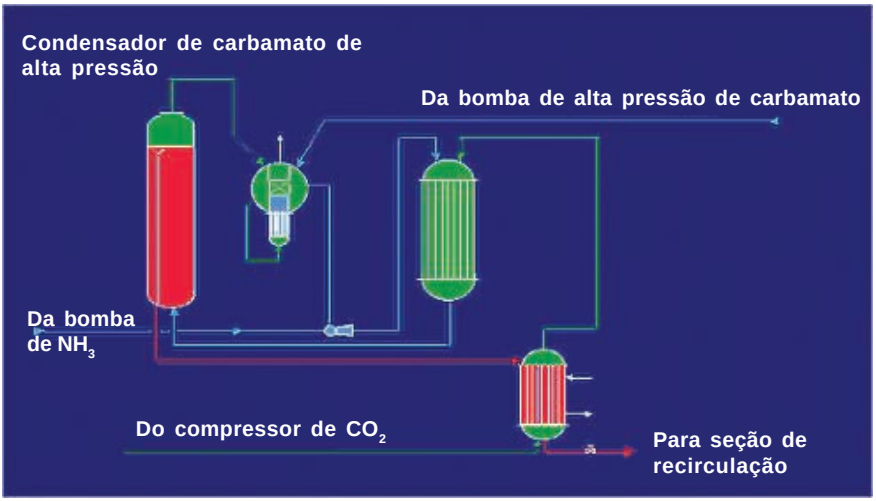

Figura 13. Seção de síntese.

- **Seção de recuperação**

A solução contendo carbamato não reagido e uréia passa por uma série de torres decompositoras em diferentes níveis de pressão nas quais o carbamato é decomposto em amônia e CO_2 (Figura 14). Estes passam ao estado gasoso e vão para a área de absorção onde são absorvidos em níveis equivalentes de pressão, gerando a solução de reciclo que volta para a seção de síntese.

A solução de uréia sai desta seção com 70% de concentração e é enviada para a próxima seção.

- **Seção de concentração e tratamento de efluentes**

A solução de uréia que sai do estágio de recuperação é encaminhada para a seção de concentração na qual, através da utilização de vácuo, é concentrada a 96% e os vapores são condensados em um sistema de recuperação (Figura 15).

Todo o condensado de processo é tratado na seção de tratamento de efluentes (Figura 16). Amônia e dióxido de carbono são tratados em colunas de desabsorção, enquanto pequenas quantidades de uréia são dissociadas na coluna de hidrólise. A pureza do condensado tratado permite que

o mesmo seja utilizado como reposição da água de resfriamento ou pode ser usado, após sofrer polimento, como água de alimentação de caldeira. Conseqüentemente, o processo de produção de uréia não gera efluentes líquidos em volume significativo.

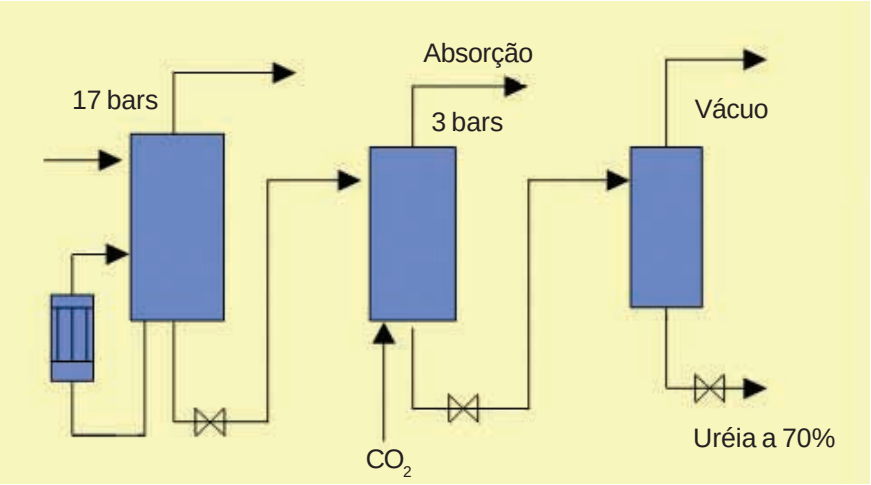

Figura 14. Seção de recuperação.

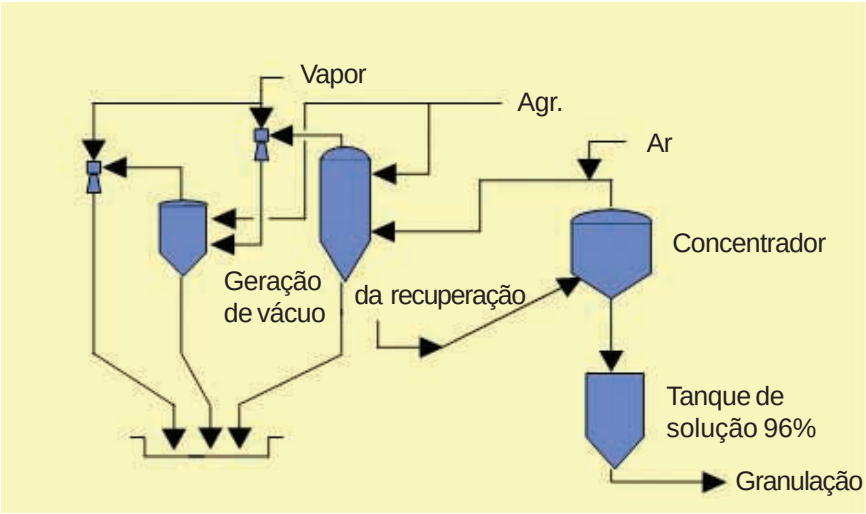

Figura 15. Seção de concentração a vácuo.

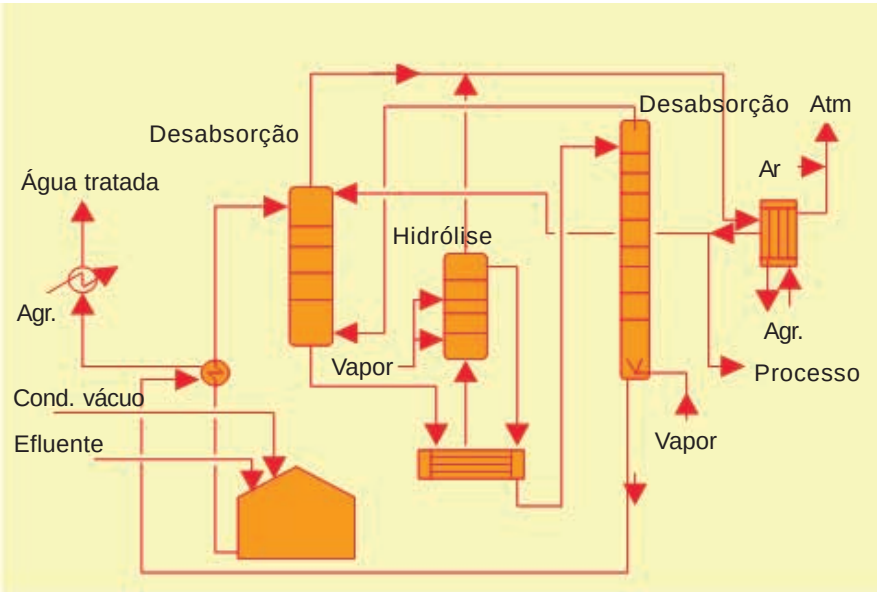

Figura 16. Seção de tratamento de efluentes.

• **Seção de granulação**

A solução de uréia da seção de concentração é enviada para a unidade de granulação de forma a se obter grânulos sólidos (Figura 17). Resina contendo formaldeído é injetada na solução de uréia para melhoria da qualidade antes que a uréia seja atomizada no granulador, onde os grãos crescem a partir de uma semente.

O produto granulado extraído do granulador é resfriado e levado para a seção de triagem. O material sobredimensionado (grosso) é esmagado e retorna para o granulador como partículas semente, juntamente com os grãos subdimensionados (finos). Após resfriamento final, o produto com a granulometria especificada (2 a 4 mm) é enviado para estocagem.

A qualidade do produto tem forte influência da granulação não somente no que se refere à granulometria mas também quanto a outros pontos importantes da especificação como: biureto, umidade, teor de amônia livre e resistência do grão.

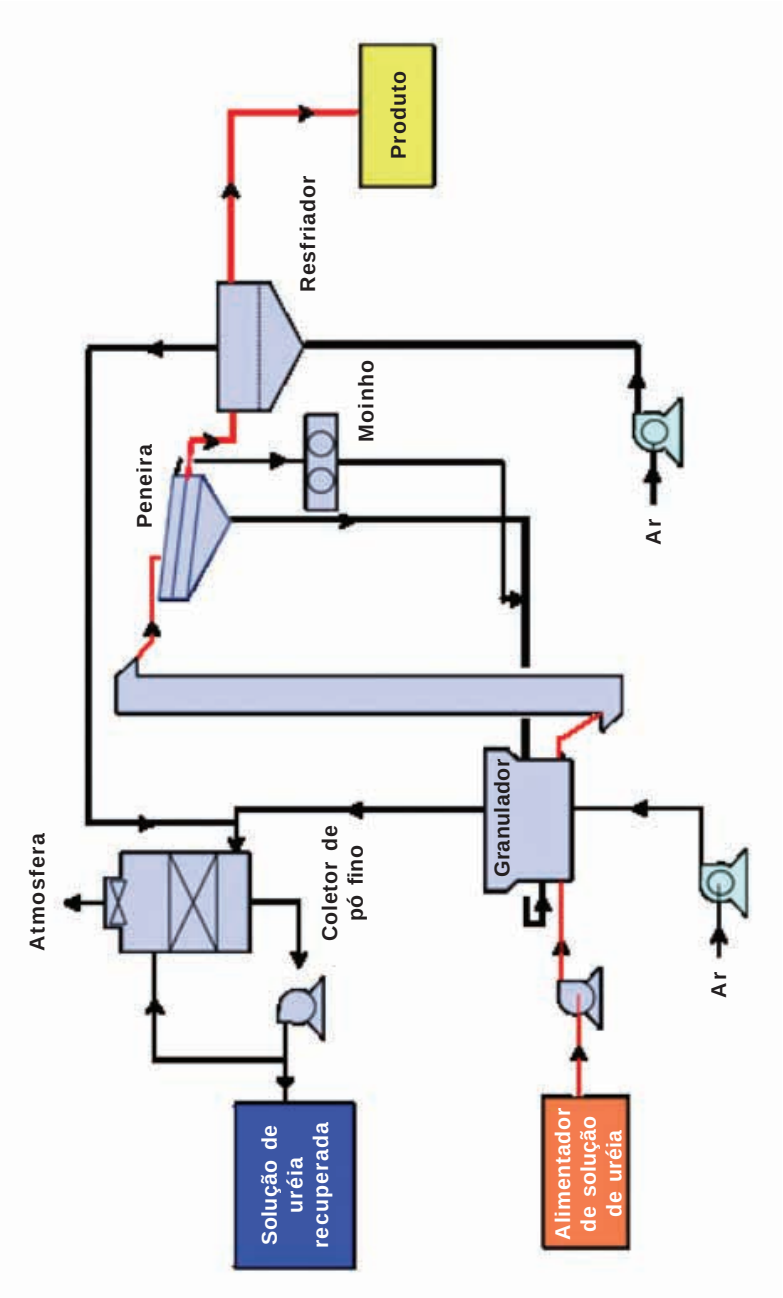

Figura 17. Seção de granulação.

A uréia pulverizada dispersa no ar, proveniente do granulador, é recuperada em um sistema de lavagem. Condensado de processo da seção de desorção é usado como água de *make-up* para o líquido de lavagem, o qual é reciclado para a seção de evaporação.

As plantas mais antigas, como as três que operam no País, usam o sistema de perolação (*prilling tower*) na área de acabamento, gerando grãos menores e menos resistentes.

São pontos-chave a serem considerados na planta de uréia:

• Condições operacionais da seção de síntese;

• Materiais a serem utilizados nos equipamentos de alta pressão;

• Performance das máquinas centrífugas, especialmente os compressores de CO_2 e bombas de amônia;

• Qualidade do produto final.

6. REFERÊNCIAS

ANDA. Associação Nacional para Difusão de Adubos. **Anuário estatístico do setor de fertilizantes**. Comitê de Estatística, São Paulo, 2006.

FAO. Food and Agriculture Organization of the United Nations. **Fertilizers and their use**. 4. ed. Rome, 2000.

FAO. Food and Agriculture Organization of the United Nations. **Fertilizer requirements in 2015 and 2030**. Rome, 2000.

HOFMAN, G.; CLEEMPUT, O. van. **Soil and plant nitrogen**. Paris: IFA, 2004. 48 p.

IFA. International Fertilizer Industry Association. Disponível em: <http://www.fertilizer.org/ifa/statistics/ifadata/DATA/world.xls>

ISHERWOOD, K. **Overview of environmental issues impacting nitrogen fertilizer production**. Paris: IFA, IFDC, 2005.

PRUD'HOME, M. **Global fertilizers and raw materials supply and supply/demand balances: 2007-2011**. Paris: IFA, 2007.

WORLDWIDE look at reserves and production. **Oil & Gás Journal**, v. 103, n. 47, p. 24-25, 2005.