



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO
ENGENHARIA DE PROCESSOS

RECOBRIMENTO POLIMÉRICO DE URÉIA EM LEITO DE JORRO
BIDIMENSIONAL

Autor: Marta Wilk Donida

Orientadora: Prof^a D^{ma} Sandra Cristina dos Santos Rocha

Dissertação de Mestrado apresentada à Faculdade de Engenharia Química como parte dos requisitos exigidos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Campinas – São Paulo

Agosto de 2.000



2000 15352

UNIDADE BC
 N.º CHAMADA:
T/Unicamp
D 717r
 / Ex.
 TOMBO BC/ 42563
 PROC. 961278100
 C D
 PREC. R\$ 11,00
 DATA 00/00/00
 I.º CPD

CM-00144272-2

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
 BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA - BAE - UNICAMP

D717r

Donida, Marta Wilk

Recobrimento polimérico de uréia em leito de jorro bidimensional / Marta Wilk Donida.--Campinas, SP: [s.n.], 2000.

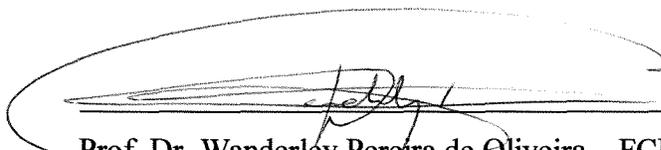
Orientadora: Sandra Cristina dos Santos Rocha
 Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Processo de leito de jorro. 2. Revestimentos. 3. Fertilizantes nitrogenados. 4. Polímeros solúveis em água. I. Rocha, Sandra Cristina dos Santos. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

Dissertação de Mestrado defendida por Marta Wilk Donida e aprovada em de agosto de 2000 pela banca examinadora constituída pelos doutores:



Profª. Dra. Sandra Cristina dos Santos Rocha - Orientadora



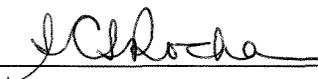
Prof. Dr. Wanderley Pereira de Oliveira – FCFRP/USP



Profª. Dra. Florencia Cedina Menegalli – FEA/UNICAMP

UNICAMP
BIBLIOTECA CEB
SEÇÃO CIRCUL

Este exemplar corresponde à redação final de Dissertação de Mestrado em Engenharia Química defendida por Marta Wilk Donida e aprovada pela Comissão Julgadora em 07 de agosto de 2.000.



Prof^ª D^ª Sandra Cristina dos Santos Rocha - Orientadora

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL
SEÇÃO CIRCULANTE

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL
SEÇÃO CIRCULANTE

Aos meus pais, Natalina e Cláudio.

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Natalina e Cláudio pelo incentivo incessante durante toda a minha vida.

À Professora Dra. Sandra Cristina dos Santos Rocha, minha orientadora, pela dedicação, apoio, amizade e paciência.

Aos meus colegas do Laboratório de Fluidodinâmica e Secagem, que dividiram as alegrias e as dificuldades neste percurso.

Aos professores e funcionários da Faculdade de Engenharia Química que colaboraram direta ou indiretamente na realização deste trabalho.

Ao CNPq pelo suporte financeiro.

RESUMO

Neste trabalho objetivou-se o recobrimento polimérico de uréia em leito de jorro bidimensional, enfatizando características físicas importantes para o armazenamento e transporte do fertilizante.

Através de um planejamento experimental completo de dois níveis pôde-se verificar quantitativamente a relação da eficiência do processo, do crescimento da partícula, da cinética de crescimento da partícula, e de propriedades físicas (tamanho, densidade aparente, esfericidade e capacidade de retenção de umidade do grânulo) com as variáveis operacionais: vazão de ar de jorro, temperatura de ar de jorro, pressão de ar de atomização e vazão de suspensão de recobrimento.

Os grânulos de uréia comercial na faixa de 1680 a 2000 μm , foram recobertos com uma suspensão aquosa de Eudragit®, em leito de jorro bidimensional construído em acrílico, com base angulada de 55° , nas seguintes condições operacionais: vazão de ar de jorro de $1,33 \times 10^{-2}$ a $1,66 \times 10^{-2}$ kg/s, temperatura de ar de jorro de 50 a 70 $^\circ\text{C}$, pressão de ar de atomização de $1,38 \times 10^{+5}$ a $2,07 \times 10^{+5}$ Pa e vazão de suspensão de recobrimento de $1,077 \times 10^{-2}$ a $1,425 \times 10^{-2}$ kg/s.

Verificou-se que a eficiência do processo, bem como o crescimento da partícula, são influenciados positivamente pela vazão de suspensão, pressão de ar de atomização e negativamente pela temperatura do ar de jorro e pela vazão de ar de jorro, como também por interações dessas variáveis. Um ajuste linear para a cinética de crescimento da partícula apresentou-se satisfatório, no entanto, observou-se que a maioria dos ensaios apresentou uma cinética linear composta de duas etapas.

A suspensão polimérica de Eudragit® proporcionou uma melhoria na capacidade de retenção de umidade do grânulo de até 4 vezes em relação à uréia não recoberta. O crescimento da partícula foi inferior a 6% em massa, o que não influenciou na densidade aparente, no tamanho do grânulo e na esfericidade da uréia recoberta.

Através de microfotografia verificou-se a influência das variáveis operacionais na qualidade do recobrimento, como uniformidade e rugosidade do filme.

Palavras-chave: recobrimento, leito de jorro, fertilizantes

ABSTRACT

The objective of this work was the coating of urea with polymeric film in a two-dimensional spouted bed, enhancing storage and handling properties.

An experimental design was utilized to investigate the relationship between operational variables such as: air flow rate, air temperature, air atomizing pressure and coating suspension flow rate, and efficiency of the process, particles growth, particles growth kinetics and physical properties (grain size, bulk density, sphericity and moisture holding capacity).

Grains of commercial urea, in the range of 1680 – 2000 μm , were coated with Eudragit® aqueous suspension, in a two-dimensional spouted bed made in plexiglass, with slanted base angle of the 55°, in the following operational conditions: air flow rate from 1.33×10^{-2} to 1.66×10^{-2} kg/s, air temperature from 50 to 70 °C, air atomizing pressure from $1.38 \times 10^{+5}$ to $2.07 \times 10^{+5}$ Pa and coating suspension flow rate from 1.077×10^{-2} to 1.425×10^{-2} kg/s.

The experimental results showed that the efficiency of the process and the particles growth were influenced positively by air atomizing pressure and coating suspension flow rate, and were influenced negatively by air flow rate and air temperature, and also by the interactions of these variables. A satisfactory linear fit was obtained for particles growth kinetics, however the majority of the experiments exhibited a linear kinetics composite of the two distinguished stages.

The polymeric suspension of Eudragit® improved up to 4 times the moisture holding capacity of coated urea in relation of uncoated urea. The bulk density, grain size and sphericity were independent of operational conditions and were close to the values of uncoated urea, because the particle growth was lower than 6 % in mass.

Optical microphoto showed the coated urea aspect and influence of operational conditions on the surface characteristics, such as uniformity and roughness.

Keywords: coating, spouted bed, fertilizers

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	01
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	03
2.1. <i>O Leito de Jorro</i>	03
2.2. <i>Condições para o Jorro</i>	04
2.3. <i>O Mecanismo Fluidodinâmico</i>	06
2.4. <i>Leito de Jorro Bidimensional</i>	08
2.5. <i>Fertilizantes</i>	13
2.5.1. Elementos Essenciais de uma Planta	13
2.5.2. Definição do Fertilizante	14
2.5.3. Fertilizantes Nitrogenados	15
2.5.4. Uréia	16
2.5.5. Fertilizantes com Liberação Controlada	18
2.6. <i>Recobrimento de Partículas</i>	19
2.6.1. Recobrimento de Partículas em Leito de Jorro	19
2.6.2. Recobrimento de Uréia	24
2.6.3. Recobrimento por Película	31
2.6.3.1. Eudragit L30-D55	33
3. MATERIAIS E MÉTODOS	35
3.1. <i>Materiais</i>	35
3.2. <i>Formulação da Suspensão de Recobrimento</i>	35
3.3. <i>Equipamento Experimental</i>	37
3.3.1. Leito de Jorro	37
3.3.2. Bico Atomizador	38
3.3.3. Sistemas de Alimentação	39
3.3.3.1. Ar de Jorro	39
3.3.3.2. Ar de Atomização	39
3.3.3.3. Suspensão de Recobrimento	40
3.3.4. Sistema Experimental	40
3.4. <i>Procedimento Experimental</i>	41

3.5. <i>Planejamento Experimental</i>	42
3.6. <i>Metodologia Experimental</i>	43
3.6.1. Determinação da Eficiência do Processo e Crescimento da Partícula	43
3.6.2. Cinética de Crescimento da Partícula	44
3.6.3. Determinação da Esfericidade	46
3.6.4. Determinação da Densidade Aparente do Leito	47
3.6.5. Teste Absorção-Penetração	47
3.6.6. Teste de Dissolução da Uréia em Água	48
3.6.7. Observação da Qualidade em Microscópio	49
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	50
4.1. <i>Ensaio Preliminares do Leito de Jorro</i>	50
4.2. <i>Resultados de Eficiência e Crescimento</i>	52
4.2.1. Análise da Eficiência do Processo através do Planejamento Experimental	56
4.3. <i>Cinética de Crescimento da Partícula</i>	68
4.4. <i>Densidade Aparente do Leito e Esfericidade</i>	73
4.5. <i>Testes de Absorção-Penetração</i>	75
4.6. <i>Testes de Dissolução da uréia Recoberta em Água</i>	76
4.7. <i>Qualidade da Superfície Recoberta</i>	76
5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA PRÓXIMOS TRABALHOS	84
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	87
ANEXO A – <i>Ajuste do Modelo Linear para o Crescimento da Partícula</i>	93

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 –	Esquema de um leito de jorro	03
Figura 2.2 –	Transição de regimes	05
Figura 2.3 –	Diagrama de regime, trigo, $d_p = 3,2 \times 6,4 \text{ mm}$, $D_c = 15,2 \text{ cm}$, $D_i = 1,25 \text{ cm}$	05
Figura 2.4 –	Curva típica de queda de pressão versus velocidade do ar	07
Figura 2.5 –	Esquema de um leito de jorro bidimensional	09
Figura 2.6 –	Fluxograma do processo TVA para recobrimento de uréia com enxofre e cera selante	25
Figura 2.7 –	Estrutura molecular do Eudragit L30-D55	34
Figura 3.1 –	Leito de jorro bidimensional em detalhes	37
Figura 3.2 –	Esquema do bico atomizador	38
Figura 3.3 –	Esquema do sistema do jato em forma de leque	38
Figura 3.4 –	Esquema do sistema experimental	40
Figura 4.1 –	Fluidodinâmica da uréia em leito de jorro com base angulada de 50° ..	50
Figura 4.2 –	Fluidodinâmica da uréia em leito de jorro com base angulada de 55° ..	51
Figura 4.3 –	Fluidodinâmica da uréia em leito de jorro sem e com atomização de ar	51
Figura 4.4 –	Eficiência para vazão de ar de jorro de $1,33 \cdot 10^{-2} \text{ kg/s}$	53
Figura 4.5 –	Eficiência para vazão de ar de jorro de $1,66 \cdot 10^{-2} \text{ kg/s}$	54
Figura 4.6 –	Eficiência para vazão de suspensão de $1,077 \cdot 10^{-2} \text{ kg/s}$	54
Figura 4.7 –	Eficiência para vazão de suspensão de $1,425 \cdot 10^{-2} \text{ kg/s}$	55
Figura 4.8 –	Eficiência para pressão de ar de atomização de $1,38 \cdot 10^{+5} \text{ Pa}$	55
Figura 4.9 –	Eficiência para pressão de ar de atomização de $2,07 \cdot 10^{+5} \text{ Pa}$	56
Figura 4.10 –	Diagrama de Pareto para a eficiência do Processo	58
Figura 4.11 –	Valores preditos versus valores observados	60
Figura 4.12 –	Distribuição dos Resíduos	61
Figura 4.13 –	Superfície de Resposta da Eficiência para $X_1 = 0$ e $X_2 = 0$	62
Figura 4.14 –	Contorno da Superfície para $X_1 = 0$ e $X_2 = 0$	62
Figura 4.15 –	Superfície de Resposta da Eficiência para $X_3 = 0$ e $X_4 = 0$	63

Figura 4.16 – Contorno da Superfície para $X_3 = 0$ e $X_4 = 0$	63
Figura 4.17 – Superfície de Resposta da Eficiência para $X_2 = 0$ e $X_3 = 0$	64
Figura 4.18 – Contorno da Superfície para $X_2 = 0$ e $X_3 = 0$	64
Figura 4.19 – Superfície de Resposta da Eficiência para $X_1 = 0$ e $X_3 = 0$	65
Figura 4.20 – Contorno da Superfície para $X_1 = 0$ e $X_3 = 0$	65
Figura 4.21 – Superfície de Resposta da Eficiência para $X_1 = 0$ e $X_4 = 0$	66
Figura 4.22 – Contorno da Superfície para $X_1 = 0$ e $X_4 = 0$	66
Figura 4.23 – Superfície de Resposta da Eficiência para $X_2 = 0$ e $X_4 = 0$	67
Figura 4.24 – Contorno da Superfície para $X_2 = 0$ e $X_4 = 0$	67
Figura 4.25 – Superfície de Resposta da Eficiência para $X_1 = -1$ e $X_2 = -1$	68
Figura 4.26 – Eficiência Preditada versus Eficiência Observada	70
Figura 4.27 – Crescimento da Partícula, ensaio 07	70
Figura 4.28 – Crescimento da Partícula, ensaio 09	71
Figura 4.29 – Crescimento da Partícula, ensaio 14	71
Figura 4.30 – Crescimento da Partícula, ensaio 20	72
Figura 4.31 – Valores obtidos de densidade aparente do leito para cada ensaio	74
Figura 4.32 – Esfericidade da uréia recoberta em cada ensaio	74
Figura 4.33 – Microscopia óptica de partículas de uréia não recoberta	77
Figura 4.34 – Microscopia óptica de partículas de uréia recobertas nas condições do ensaio 02 e de uréia não recoberta	78
Figura 4.35 – Microscopia óptica de partículas de uréia recoberta nas condições do ensaio 06	78
Figura 4.36 – Microscopia óptica de partículas de uréia recoberta nas condições do ensaio 09	79
Figura 4.37 – Microscopia óptica de partículas de uréia recoberta nas condições do ensaio 13	79
Figura 4.38 – Microscopia óptica de partículas de uréia recoberta nas condições do ensaio 10	80
Figura 4.39 – Microscopia óptica de partículas de uréia recoberta nas condições do ensaio 14	80
Figura 4.40 – Microscopia óptica de partículas de uréia recoberta nas condições do ensaio 15	81

Figura 4.41 – Microscopia óptica de partículas de uréia recoberta nas condições do ensaio 16	81
Figura 4.42 – Microscopia óptica de partículas de uréia recoberta nas condições do ensaio 19	82
Figura 4.43 – Microscopia óptica de partículas de uréia recoberta nas condições do ensaio 01	83
Figura A.1 – Cinética de Crescimento da Partícula, ensaio 01	93
Figura A.2 – Cinética de Crescimento da Partícula, ensaio 02	93
Figura A.3 – Cinética de Crescimento da Partícula, ensaio 03	94
Figura A.4 – Cinética de Crescimento da Partícula, ensaio 04	94
Figura A.5 – Cinética de Crescimento da Partícula, ensaio 05	95
Figura A.6 – Cinética de Crescimento da Partícula, ensaio 06	95
Figura A.7 – Cinética de Crescimento da Partícula, ensaio 07	96
Figura A.8 – Cinética de Crescimento da Partícula, ensaio 08	96
Figura A.9 – Cinética de Crescimento da Partícula, ensaio 09	97
Figura A.10 – Cinética de Crescimento da Partícula, ensaio 10	97
Figura A.11 – Cinética de Crescimento da Partícula, ensaio 11	98
Figura A.12 – Cinética de Crescimento da Partícula, ensaio 12	98
Figura A.13 – Cinética de Crescimento da Partícula, ensaio 13	99
Figura A.14 – Cinética de Crescimento da Partícula, ensaio 14	99
Figura A.15 – Cinética de Crescimento da Partícula, ensaio 15	100
Figura A.16 – Cinética de Crescimento da Partícula, ensaio 16	100
Figura A.17 – Cinética de Crescimento da Partícula, ensaio 17	101
Figura A.18 – Cinética de Crescimento da Partícula, ensaio 18	101
Figura A.19 – Cinética de Crescimento da Partícula, ensaio 19	102
Figura A.20 – Cinética de Crescimento da Partícula, ensaio 20	102

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 –	Características físicas da uréia	16
Tabela 3.1 –	Características físicas da uréia utilizada para o recobrimento	35
Tabela 3.2 –	Formulações testadas para a suspensão de recobrimento	36
Tabela 3.3 –	Variáveis Independentes	42
Tabela 3.4 –	Planejamento Experimental	43
Tabela 4.1 –	Resultados de Eficiência e Crescimento de Partícula	52
Tabela 4.2 –	Estimativa dos Efeitos para a Eficiência do Processo	57
Tabela 4.3 –	Coefficientes de Regressão para o Modelo Estatístico da Eficiência	59
Tabela 4.4 –	Análise da Variância	60
Tabela 4.5 –	Ajuste do Modelo Linear de Crescimento da Partícula	69
Tabela 4.6 –	Resultados obtidos para Densidade Aparente e Esfericidade	73
Tabela 4.7 –	Resultados de Absorção-Penetração	75

NOMENCLATURA

Letras Latinas

- a – largura do orifício de entrada do ar do leito de jorro bidimensional, m
- b – espessura do orifício de entrada de ar do leito de jorro bidimensional, m
- c – largura do leito de jorro bidimensional, m
- C_p – capacidade calorífica, J/kg K
- C_s – concentração de sólidos na suspensão, kg/kg
- d – espessura do corpo do leito de jorro bidimensional, m
- D_c – diâmetro da coluna do leito, m
- D_{eq} – diâmetro equivalente, m
- D_i – diâmetro do orifício de entrada de ar do leito, m
- d_p – diâmetro da partícula, m
- d_{ps} – diâmetro médio de Sauter, m
- E – perdas por exaustão, kg
- g – aceleração de gravidade, m/s²
- H – altura estática do leito, m
- h – altura manométrica, m
- h_c – coeficiente de transferência de calor convectivo, W/m² K
- K₁ – taxa de crescimento da partícula, min⁻¹
- kg – condutividade térmica do gás, W/m K
- L – altura do corpo do leito de jorro bidimensional, m
- M – carga de partículas no leito, kg
- m – massa, kg
- P – pressão, Pa
- Q – vazão volumétrica, m³/s
- R – razão entre capacidade de retenção de umidade da uréia recoberta e a não recoberta
- r_c – raio correspondente à carga de partículas, m
- R_h – raio hidráulico, m
- T – temperatura, °C
- t – tempo de processo
- U – velocidade, m/s

W – vazão mássica, kg/s

X1, X2, X3, X4 – variáveis codificadas definidas pelas equações (4.1) a (4.4)

Letras Gregas

Δ – variação

δ – crescimento, kg/kg

ϕ – esfericidade

η – eficiência, kg/kg

φ – densidade aparente, kg/m³

μ – viscosidade do gás, kg/m s

θ – ângulo da base inclinada, °

ρ – massa específica, kg/m³

ρ_b – densidade do leito expandido, kg/m³

Subscritos

∞ – ambiente

a – ar de atomização

an – ânulo

c – suspensão de recobrimento

eq – equivalente

f – final

g – gás

g,c – gás na zona central do leito de jorro

gr – grânulo

i – instante

in – inercial das gotas atomizadas

j – jorro

jm – condições de jorro mínimo

M – valor máximo

o – inicial

p – partícula

s – sólido

Sobrescritos

– – valor médio

s – suspensão ou solução de recobrimento

t – inerte

Grupos Adimensionais

Ar – número de Archimedes	$\rho_g (\rho_s - \rho_g) dp^3 g / \mu_g^2$
Nu – número de Nusselt	$hc dp / kg$
Pr – número de Prandtl	$Cp_g U_g / kg$
Re – número de Reynolds	$U_g dp \rho_g / \mu_g$
Sc – número de Schmith	$\mu_g / \rho_g Dc$
Sh – número de Sherwood	$kg dp / Dc$

1. INTRODUÇÃO

O recobrimento de fertilizantes é uma operação unitária que vem sendo investigada e já utilizada comercialmente. O interesse vem de obter-se fertilizantes com dissolução controlada, permitindo o máximo aproveitamento do fertilizante pela planta, como também melhorar características físicas importantes no armazenamento e manuseio.

Nitrogênio é um dos três macronutrientes essenciais (N, P, K) às plantas. Um dos fertilizantes mais utilizados em vários cultivos, como fonte de nitrogênio é a uréia. A uréia é um fertilizante sintético com 45% de nitrogênio, entretanto, apenas uma pequena parte é absorvida pelas plantas. Testes agrônômicos mostram que 20 a 75% da uréia é perdida por lixiviação e volatilização. Esta perda não prejudica apenas o cultivo, mas também contamina o meio ambiente e aumenta custos de produção. Ainda, devido à higroscopicidade, a uréia exige acondicionamento especial para ser armazenada.

O estudo de recobrimento de uréia com diferentes técnicas, como tambor rotatório, leito fluidizado, leito de jorro, etc., e materiais como enxofre, soluções poliméricas, ceras, materiais asfálticos e resinas, vem sendo realizado por vários pesquisadores. Porém, todos os processos de recobrimento de uréia apresentados na literatura utilizam solventes orgânicos na formulação dos revestimentos. A utilização de solventes orgânicos, apesar de facilitar o processo de recobrir, é desvantajosa devido ao perigo de combustão, de intoxicação do operador e do próprio revestimento e de contaminação ambiental. A substituição do solvente orgânico por água é uma tendência atual, pelas facilidades operacionais em relação à segurança, equipamentos, não contaminação do meio ambiente e redução de custos, referentes à segurança e ao próprio custo dos solventes.

A aplicação do leito de jorro para o recobrimento de uréia é uma técnica adequada devido às suas características fluidodinâmicas. O leito de jorro foi desenvolvido por Mathur e Gishler em 1954, com a finalidade de secagem de grãos. As primeiras unidades comerciais foram instaladas no Canadá em 1966 para secagem de lentilhas, ervilhas e linho. Inúmeras aplicações foram sendo incorporadas a esse tipo de contato fluido-sólido, como mistura, resfriamento, recobrimento e granulação de sólidos.

A maioria dos trabalhos com leito de jorro apresentados na literatura referem-se a leitos cilíndricos ou cone-cilíndricos. Estes leitos, denominados de convencionais, apresentam dificuldades em relação à ampliação de escala. Dentre as várias modificações no projeto do leito de jorro convencional, uma das mais promissoras é o leito de jorro bidimensional, onde o problema de ampliação de escala é reduzido, mantendo-se as condições fluidodinâmicas e térmicas.

Dessa maneira, o objetivo do presente trabalho é realizar o recobrimento de uréia com uma suspensão aquosa polimérica, em leito de jorro bidimensional, enfatizando as propriedades para o armazenamento e transporte. O desenvolvimento do trabalho envolveu o estudo fluidodinâmico da partícula, a formulação da suspensão e um planejamento experimental para realizar o recobrimento. Foram analisadas a eficiência do processo, a cinética de crescimento da partícula e propriedades físicas (tamanho, esfericidade, densidade aparente e capacidade de retenção de umidade) em função da vazão de ar de jorro (W_g), da temperatura de ar de jorro (T_g), da pressão de ar de atomização (P_a) e da vazão de suspensão de recobrimento (W_c). A qualidade do recobrimento e as características do filme polimérico foram analisadas por fotografias obtidas em microscópio ótico.

A realização deste trabalho contou com a infra-estrutura já existente no LFS- Laboratório de Fluidodinâmica e Secagem, pois desde 1992, estão sendo desenvolvidos trabalhos sobre recobrimento de partículas, entre os quais podemos citar: TARANTO (1992) estudou a fluidodinâmica do leito de jorro bidimensional, durante o recobrimento de comprimidos; AYUB (1993) avaliou a transferência de calor fluido-partícula, a taxa de recobrimento e a eficiência do processo no recobrimento de comprimidos com solução polimérica, em um leito de jorro bidimensional; TARANTO (1996) estudou a transferência de calor durante o recobrimento de partículas em um leito de jorro bidimensional; ATAÍDE (1996) estudou o recobrimento e secagem do filme em comprimidos em leitos de jorro e jorro-fluidizado; QUEIROZ FILHO (1997) estudou a influência da posição do bico de atomização na eficiência e qualidade de recobrimento polimérico de comprimidos em leito de jorro bidimensional e AYUB (1997) desenvolveu um processo de recobrimento de uréia com enxofre em leito de jorro bidimensional.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. O Leito de Jorro

O sistema desenvolvido por Mathur e Gishler em 1954, denominado de leito de jorro consiste de um recipiente cilíndrico aberto no topo, contendo partículas sólidas e com uma injeção de fluido por um orifício centrado na base do leito.

Quando o fluido injetado ascende através do leito de partículas com taxa de escoamento baixa, o fluido somente percola através dos espaços vazios entre as partículas estacionárias caracterizando um leito fixo. A partir de uma determinada taxa de escoamento de fluido, observa-se que as partículas se movem, e forma-se uma cavidade central de fluido no leito de partículas. Esta cavidade aumenta proporcionalmente com o aumento da taxa de injeção do fluido, até que as partículas atingem um certo nível superior do leito e, então recirculam na região anular entre a cavidade central de fluido e a parede da coluna, onde elas caem escoando lentamente para o centro do leito em contracorrente com o gás. Estabelece-se assim um movimento cíclico e sistemático do sólidos, que caracteriza o leito de jorro.

O leito de jorro é composto por três regiões distintas, o jorro, o ânulo e a fonte, conforme mostra a Figura 2.1.

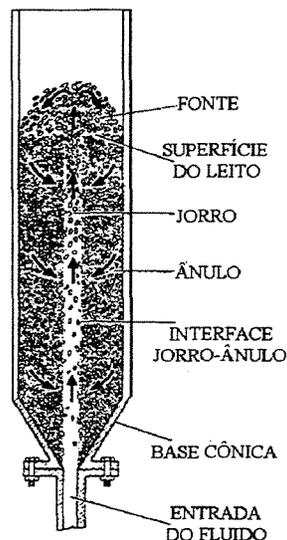


Figura 2.1 - Esquema de um leito de jorro (MATHUR e EPSTEIN, 1974).

O jorro ou região central (fase diluída) apresenta alta porosidade, em torno de 0,90. Nessa região os sólidos possuem um movimento ascendente de sólidos, concorrente com o do fluido.

O ânulo ou região anular corresponde a fase densa, com movimento descendente de sólidos e com percolação contracorrente do fluido, sua porosidade é aproximadamente a da condição de um leito fixo expandido.

A fonte é a região superior ao ânulo onde as partículas movimentam-se em regime desacelerado do jorro, caindo no ânulo.

Com o conjunto das três regiões, um movimento sistemático e cíclico dos sólidos é estabelecido, ocasionando um sistema hidrodinâmico único, que caracteriza o leito de jorro.

Dentro do espectro de contato gás-sólido, o leito de jorro apresenta-se como uma mistura de leito móvel e fluidizado, por proporcionar uma boa mistura e recirculação de sólidos.

Suas principais características são:

- altas taxas de recirculação de sólidos no leito;
- mistura intensa das partículas;
- contato íntimo gás-partículas;
- diâmetro mínimo de partícula para jorro de 1,0 mm;
- altas taxas de transferência de massa e calor.

2.2. Condições para o Jorro

O jorro ocorre a partir de um valor definido de velocidade do gás para uma dada combinação de gás, sólido e configuração de equipamento. Por ser um fenômeno visível, a transição de um leito fixo para um jorro, para um borbulhante, para um slug respectivamente, quando a velocidade do gás é aumentada, é facilmente observável como mostra a Figura 2.2.

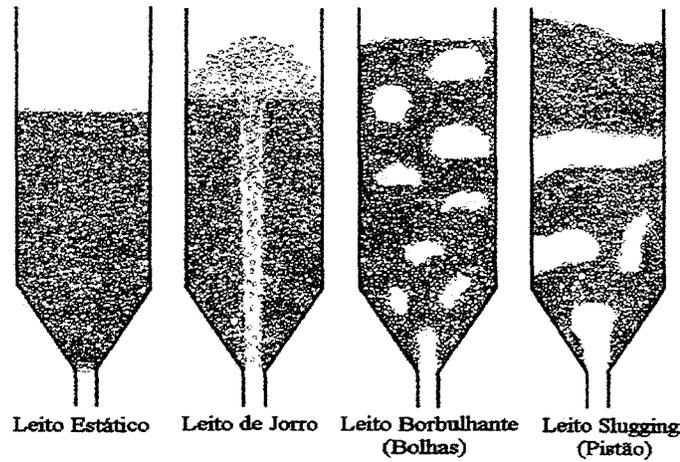


Figura 2.2 - Transição de regimes (MATHUR e EPSTEIN, 1974).

Os diagramas de regime representam de forma quantitativa as transições mostradas na Figura 2.2. Os diagramas de regime são apresentados como gráfico de altura do leito versus velocidade do gás, para cada conjunto leito-partícula. A Figura 2.3 exemplifica um diagrama de regime.

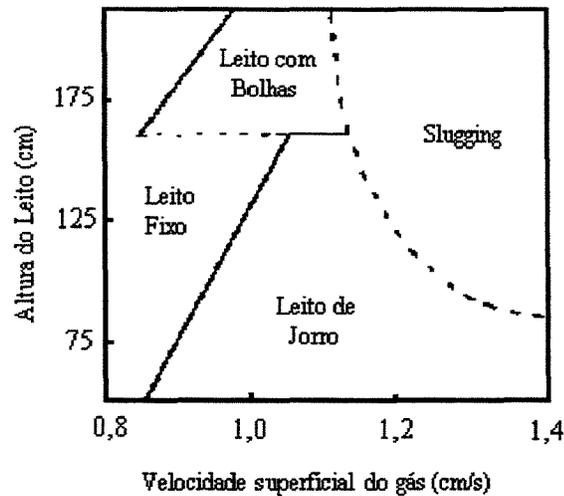


Figura 2.3 - Diagrama de regime, trigo, $d_p = 3,2 \times 6,4$ mm, $D_c = 15,2$ cm, $D_i = 1,25$ cm (MATHUR e EPSTEIN, 1974).

Para um dado material sólido em contato com um fluido específico e um leito de geometria fixa, existe uma altura máxima de jorro H_m , acima da qual não ocorre jorro e sim uma fluidização de má qualidade.

Diagramas de regime também indicam que para um dado sólido, gás e diâmetro da coluna, existe um tamanho máximo de entrada de gás, acima do qual não ocorre jorro estável, passando diretamente do leito móvel para o estado de fluidização agregativa.

O mapeamento das regiões de operação com leitos em regime dinamicamente estável é bastante específico, pois é função da partícula, do fluido, da geometria e das dimensões do leito, isto é exibido em diagramas de regime.

SILVA et alli (1999) apresentaram uma metodologia para identificar a estabilidade do regime fluidodinâmico do leito de jorro através da medida de queda de pressão no leito em tempo real e baseada na análise de flutuação de pressão. Os experimentos foram realizados em leitos com geometrias cone-cilíndricas e bidimensional, utilizando 7 diferentes partículas, com diâmetro variando de 1,88 a 7,6 mm, densidade de 1040 a 1498 kg/m³ e esfericidade de 0,58 a 0,98. Os regimes observados nos experimentos foram: leito fixo, jorro estável, “slugging” e instável. A técnica da transformada de Fourier aplicada às flutuações da queda de pressão no leito permitiram a identificação dos regimes de jorro, “slugging” e da instabilidade do leito. A análise dos espectros de potência mostrou a viabilidade de se utilizar medidas de flutuações de queda de pressão como um método objetivo de identificação dos padrões de escoamentos de leitos de partículas tanto para geometria cone-cilíndrica como para a bidimensional.

2.3. O Mecanismo Fluidodinâmico

O mecanismo de transição do leito estático para o leito de jorro é representado pelo gráfico de queda de pressão do leito versus velocidade superficial do gás, como na Figura 2.4.

Ao aumentar a vazão de gás, observa-se a seguinte seqüência de eventos:

- para baixas taxas de escoamento, o gás simplesmente passa pelas partículas sem perturbá-las, a queda de pressão aumenta com a taxa de escoamento, como em um leito fixo de partículas;

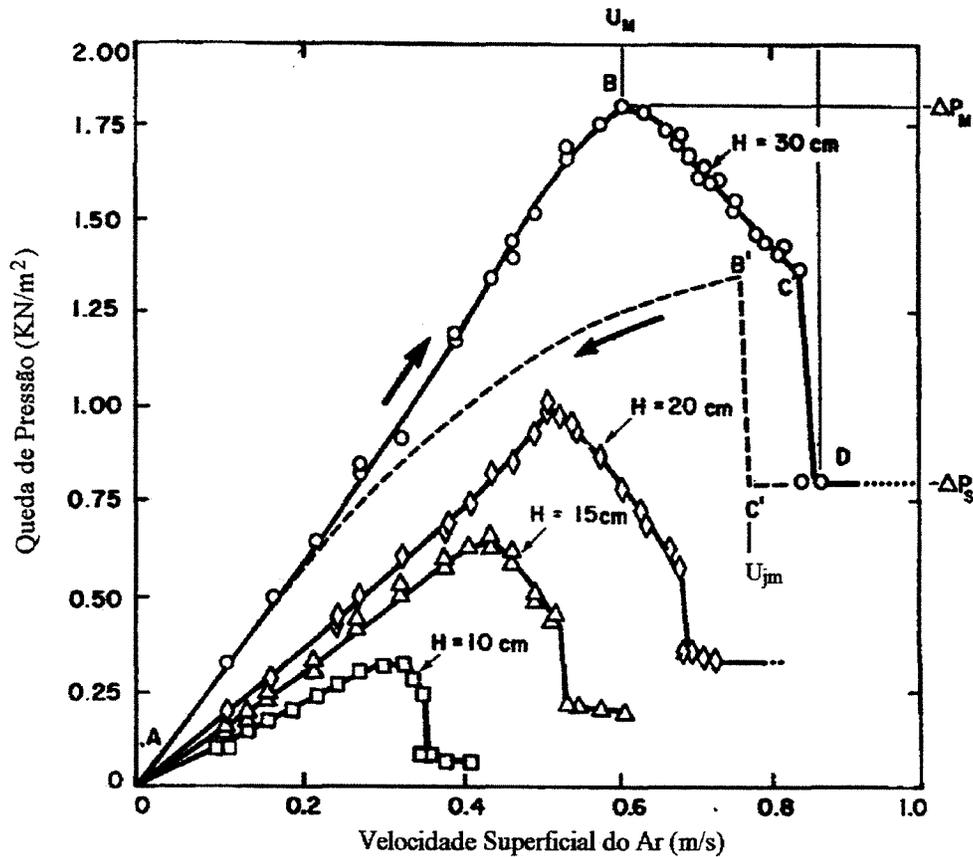


Figura 2.4 - Curva típica de queda de pressão versus velocidade do ar (MATHUR e EPSTEIN, 1974).

- para uma certa taxa de escoamento, a velocidade do jato começa ser suficientemente alta para mover as partículas, causando uma cavidade no centro do leito de partículas, devido a entrada do jato de gás. As partículas circunvizinhas da cavidade são comprimidas contra o material acima, formando um arco compacto que oferece uma resistência maior ao escoamento. A queda de pressão total através do leito continua a aumentar.

- com um aumento no escoamento do gás, a cavidade alonga-se, formando um jorro interno. O arco de sólidos compactados ainda permanece acima do jorro interno, e a queda de pressão através do leito aumenta até um valor máximo ΔP_M (ponto B). A velocidade superficial correspondente é chamada de U_M .

- com o aumento da taxa de escoamento além do ponto B, a altura da cavidade interna no jorro, torna-se grande em comparação com os sólidos compactados acima do jorro. A queda de pressão então decresce ao longo de BC.

- próximo do ponto C, sólidos são deslocados para o centro da cavidade causando uma notável expansão do leito. Esta expansão do leito resulta em uma espantosa queda na queda de pressão, e é geralmente acompanhada pela expansão alternada de contração do jorro interno. O resultado da instabilidade proporciona o aumento de flutuações na queda de pressão, e para leitos profundos ocorre fluidização acima do jorro interno.

- com um pequeno aumento na taxa de escoamento após o ponto C, que é chamado o ponto de jorro incipiente, o jorro interno rompe a superfície do leito. Quando isto acontece, a concentração de sólidos na região acima do jorro interno decresce abruptamente, resultando em uma redução brusca na queda de pressão para o ponto D. Assim, o interior do leito começa a se mover e o jorro estável inicia-se. O ponto D representa o início do jorro.

- com mais um aumento na taxa de escoamento do gás, o gás adicional passa simplesmente através da região do jorro, que é então estabelecido com a mínima resistência, formando a fonte, que não fornece efeito significativo na queda de pressão. A queda de pressão após o ponto D, então permanece praticamente constante.

A velocidade de jorro incipiente (C) e o princípio do jorro (D) é dependente do histórico do leito, não sendo exatamente reproduzível. A velocidade mais reproduzível é a *velocidade de jorro mínimo* (U_{JM}), que é obtida pelo decréscimo do escoamento de gás: o leito permanece em estado de jorro até o ponto C', que representa a condição de mínimo jorro. Uma pequena redução na velocidade do gás nestas condições causa o colapso do jorro e a queda de pressão aumenta subitamente para o ponto B'. Diminuindo ainda a taxa de escoamento tem-se a queda de pressão decrescendo permanentemente ao longo de B'A.

2.4. Leito de Jorro Bidimensional

Os leitos de jorro convencionais (cônico, cilíndrico e cone-cilíndrico) são eficientes como sistema de contato gás-sólido, mas apresentam problemas de ampliação de escala ou seja, o jorro estável é obtido para uma faixa pequena de dimensões de equipamento.

MUJUMDAR (1984) propôs um leito modificado para melhorar o problema de ampliação de escala, o leito de jorro bidimensional, de geometria retangular e com base inclinada. Com esta geometria a ampliação de escala reduz-se a simples extensão de uma dimensão usada em escala piloto, visto que as condições térmicas e hidrodinâmicas são mantidas constantes.

As relações geométricas do leito de jorro bidimensional, como mostra a Figura 2.5, foram propostas por KALWAR et alli (1988), para obtenção do regime de jorro estável. Segundo esses autores, a espessura do orifício de entrada de ar (b) deve ser igual à espessura do corpo do leito (d) e a largura do orifício de entrada de ar (a) deve ser igual à espessura do corpo do leito e a largura do orifício deve ficar compreendida entre 1/6 a 1/20 da largura do leito (c). Utilizando essas relações geométricas, garante-se uma adequada circulação de sólidos.

Vários estudos sobre o leito bidimensional foram realizados. KALWAR et alli (1988) estudaram a aerodinâmica de diferentes grãos em um leito de jorro bidimensional, com placas internas, em grande escala. KUDRA, MUJUMDAR e RAGHAVAN (1989) determinaram o coeficiente de transferência de calor fluido-partícula, através de secagem à taxa constante.

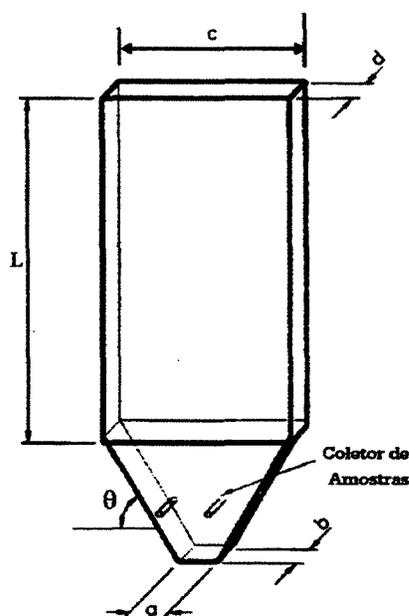


Figura 2.5 – Esquema do leito de jorro bidimensional

PASSOS (1991) estudou a fluidodinâmica de um leito de jorro bidimensional utilizando diferentes partículas.

TARANTO (1992) estudou a dinâmica de um leito de jorro aplicado a recobrimento de comprimidos.

ROCHA e TARANTO (1992) realizaram um estudo do comportamento hidrodinâmico de um leito de jorro bidimensional, utilizando partículas não esféricas, com formato de comprimidos. A partir dos dados experimentais foram verificadas algumas correlações, da literatura, desenvolvidas para leitos convencionais e adaptadas para a geometria bidimensional, as quais permitem o cálculo da queda de pressão máxima e vazão de jorro mínimo, com resultados satisfatórios, quais sejam as equações de GELPERIN et alli (1961) para queda de pressão e de MATHUR e GISHLER (1965) para velocidade de jorro mínimo. Utilizando dados experimentais obtidos em um leito bidimensional com as seguintes dimensões: $a = 5,0$ cm, $b = 5,0$ cm, $c = 30,0$ cm, $d = 5,0$ cm, foram propostas as correlações dadas pelas equações (2.1) e (2.2), válidas dentro das faixas dos seguintes parâmetros envolvidos nos experimentos: $250 \text{ g} < Mo < 2650 \text{ g}$, $30^\circ < \theta < 60^\circ$, $Deq = 4.Rh$, $\rho_s = 1378 \text{ kg/m}^3$, $76,24 < dp < 74,70 \times 10^{-4} \text{ m}$, $\phi = 0,9318$ e $0,9700$.

$$\frac{\Delta P_m}{Ho \rho_b g} = 1 + 1,042 \left(\frac{Dc_{eq}}{Di_{eq}} \right)^{-0,7381} \left[\left(\frac{Dc_{eq}}{Di_{eq}} \right) - 1 \right]^{0,0235} \left[\text{tg} \frac{\theta}{2} \right]^{0,4581} \quad (2.1)$$

$$W_{JM} = 1 \times 10^{-4} \left[\frac{dp}{\phi Dc_{eq}} \right]^{0,3559} \left(\frac{Di_{eq}}{Dc_{eq}} \right)^{-3,1395} \sqrt{2gHo \frac{(\rho_s - \rho)}{\rho}} \quad (2.2)$$

AYUB (1993) avaliou a transferência de calor fluido-partícula, taxa de crescimento de partícula e eficiência do processo no recobrimento de comprimidos com solução polimérica, em um leito de jorro bidimensional. O autor determinou o coeficiente médio de transferência de calor, expresso através do número de Nusselt, Nu, verificando que o mesmo aumenta quando Re e Wc/Wg aumentam e quando $H_o/\phi d_p$ e $\text{tg}(\theta/2)$ diminuem.

$$Nu = 0,9892 Pr^{1/3} Re^{1,6421} \left(\frac{W_c}{W_g} \right)^{0,7808} \left(\frac{H_o}{\phi dp} \right)^{-1,3363} \left(\operatorname{tg} \frac{\theta}{2} \right)^{-0,1806} \quad (2.3)$$

ROCHA e DE AQUINO (1994) estudaram experimentalmente o coeficiente de transferência de calor gás-partícula nas regiões de jorro e anular, utilizando diferentes partículas, alturas de leito, temperaturas de gás e inclinações da base. Observaram que o coeficiente de transferência de calor gás-partícula assume valores muito diferentes para as regiões de jorro e anular, concluindo que um único coeficiente de transferência de calor não é capaz de representar a transferência de calor gás-partícula no leito de jorro. Os valores do coeficiente para o jorro são muito maiores que os do ânulo, devido a alta velocidade do gás e maior porosidade na região de jorro.

ROCHA e ZANOELO (1994) propuseram um modelo matemático para o escoamento gás sólido na região central (jorro) de um leito de jorro bidimensional, através de equações de conservação de massa e momentum. O modelo desenvolvido leva em consideração a variação da largura da região de jorro com a altura do leito. A simulação das equações do modelo fornece os perfis de velocidades de gás e de partículas no jorro. Os perfis obtidos pelo modelo foram comparados com outro modelo utilizando correlações empíricas para a largura média do jorro e para o ângulo de expansão do jorro. O segundo modelo considera a largura do jorro constante. Ao comparar os perfis obtidos, observaram que a variação da largura do jorro em relação a altura do leito, tem influência significativa nos perfis de velocidade de gás, velocidade de sólidos e de porosidade do jorro.

QUEIROZ FILHO (1997) estudou o recobrimento de comprimidos com filme polimérico em leito de jorro bidimensional, utilizando três posições distintas de atomização da suspensão. Os resultados experimentais mostraram que, para as três posições de atomização, não houve uma diferença acentuada do crescimento da massa adicionada aos placebos para a faixa em que as variáveis W_c , W_g , e P_a foram estudadas. Porém, verificou-se que os placebos recobertos apresentaram uma superfície bem uniforme e lisa, quando a atomização foi realizada pelo fundo e pelo topo do leito. No caso da atomização na base angulada, a cobertura dos placebos apresentaram uma rugosidade maior. Observou-se em microscópio que não houve penetração da suspensão no núcleo do placebo, sendo bastante

distinta e visível a interface placebo-revestimento. Verificou-se que para a atomização na base angulada, a espessura da película não se distribuiu uniformemente em torno do placebo.

TARANTO et alli (1997) analisaram da taxa de crescimento e a eficiência do processo de recobrimento de comprimidos em leito de jorro bidimensional com e sem placas internas. Para este estudo foram utilizados três diferentes tamanhos de leitos com larguras de 30, 50 e 90 cm e ângulos da base de 30, 45 e 60°, com e sem placas internas. Placebos foram recobertos com solução polimérica a 65° C e durante 20 a 80 minutos. Para o cálculo da eficiência do recobrimento foi utilizada a definição de KMIÉC e KUSCHARSKI (1988). A partir de um balanço mássico, desenvolveu-se uma expressão linear para a cinética de crescimento. Os dados experimentais concordaram com o modelo cinético proposto. Foram obtidos resultados satisfatórios para o processo de recobrimento, com valores acima de 70 % para a eficiência. Em relação as placas internas, observou-se que no processo de recobrimento sem placas os maiores valores de eficiência foram para pequenas cargas de partículas; enquanto que com placas os bons valores de eficiência foram para cargas maiores.

TARANTO, ROCHA e RAGHAVAN (1997) avaliaram o coeficiente convectivo de transferência de calor gás-partícula em um processo de recobrimento de partículas em leito de jorro bidimensional. Duas correlações empíricas foram propostas para o coeficiente de transferência de calor na região anular e na região de jorro. Observaram que os valores obtidos para o coeficiente de transferência de calor no jorro são dez vezes maiores que os coeficientes no ânulo. Verificaram também a influência da temperatura e da taxa de escoamento da suspensão (polimérica) de recobrimento, no coeficiente de transferência de calor. As correlações (2.4) e (2.5) foram propostas para os números de Nusselt nas regiões de jorro e anular, respectivamente:

$$Nu_j = 2 + 0,1008 \left(\frac{c}{d} \right)^{-0,9508} \left(\frac{Ho}{\phi dp} \right)^{0,7743} \left(\frac{T_g - T_\infty}{T_g} \right)^{-3,7041} \left(\frac{Wc}{Wg} \right)^{0,8792} Re^{0,50} \quad (2.4)$$

$$Nu_{an} = -0,2049 + 0,1418 \times 10^4 \left(\frac{c}{d}\right)^{-0,9428} \left(\frac{Ho}{\phi dp}\right)^{0,5898} \left(\frac{T_g - T_\infty}{T_g}\right)^{-0,0912} \left(\frac{Wc}{Wg}\right)^{0,7393} Re^{0,80} \quad (2.5)$$

2.5. Fertilizantes

2.5.1. Elementos Essenciais de uma Planta

Uma planta fresca é constituída por 70 a 95 % em massa, de água. Fazendo uma análise elementar da matéria seca da planta, temos: 95% : carbono (C), hidrogênio (H), oxigênio (O); 5% : minerais.

O carbono é proveniente do gás carbônico, o hidrogênio vem da água, o oxigênio vem parte do ar e parte da água e os minerais vêm do solo.

Assim, existem três meios que contribuem com os elementos essenciais para a composição da planta - o ar, a água e o solo. E apenas 0,25% em massa da planta fresca, são os minerais. O solo contribui com os chamados elementos minerais essenciais, sem os quais a planta não pode viver.

Os elementos essenciais se classificam de acordo com a proporção em que aparecem na matéria seca da planta, em dois grandes grupos:

- Macronutrientes: nitrogênio (N), fósforo (P), potássio (K), cálcio (Ca), magnésio (Mg) e enxofre (S).

- Micronutrientes: boro (B), cloro (Cl), cobre (Cu), ferro (Fe), manganês (Mn), molibdênio (Mo) e zinco (Zn).

Esses treze elementos são essenciais para todas as plantas, cultivadas ou não.

De acordo com a legislação brasileira de fertilizantes corretivos e inoculantes, os macronutrientes são subdivididos em:

- Macronutrientes Primários: nitrogênio (N), fósforo (P) e potássio (K), expressos na forma de nitrogênio (N), pentóxido de fósforo (P₂O₅) e óxido de potássio (K₂O).

- Macronutrientes Secundários: os elementos cálcio (Ca), magnésio (Mg) e enxofre (S), expressos na forma de cálcio, magnésio e enxofre.

2.5.2. Definição de Fertilizante

"Fertilizante é toda substância mineral ou orgânica, natural ou sintética, fornecedora de um ou mais nutrientes das plantas" (MALAVOLTA, 1981).

Os fertilizantes ou adubos podem ser classificados como:

Fertilizantes Simples - todos os fertilizantes formados de um composto químico contendo um ou mais nutrientes primários;

Fertilizantes Orgânicos - todos os fertilizantes de origem vegetal ou animal contendo um ou mais nutrientes das plantas;

Fertilizantes Organominerais - todos os fertilizantes da mistura ou combinação de fertilizantes minerais e orgânicos;

Fertilizantes Mistos - todos os fertilizantes resultantes da mistura de dois ou mais fertilizantes simples;

Fertilizantes Complexos - fertilizantes contendo dois ou mais nutrientes, resultantes de processo tecnológico, em que se formam dois ou mais compostos químicos.

Os fertilizantes simples pode ser definido como fertilizantes minerais - substâncias sólidas ou fluidas contendo um ou mais elementos fertilizantes (N, P, K, geralmente; Ca, Mg e S também) sob uma forma inorgânica disponível para a planta. Atuam principalmente sobre a componente química da fertilidade, podem conter outros elementos nutritivos; a uréia e a cianamida, ainda que sejam moléculas orgânicas, são incluídas nos fertilizantes minerais.

A maior função do fertilizante é proporcionar a fertilidade ao solo. A fertilidade pode ser definida como a capacidade global de um solo para garantir de um modo contínuo o crescimento das plantas e a colheita fornecendo-lhe um suprimento suficiente de

nutrientes e de água, oferecendo às raízes condições favoráveis ao seu desenvolvimento. Ela é resultante de diversos componentes: químicos, físicos, físico-químicos e biológicos (MALAVOLTA, 1981).

2.5.3. Fertilizantes Nitrogenados

Os fertilizantes nitrogenados são de vital importância para o crescimento das plantas. O nitrogênio é absorvido predominantemente no solo na forma de nitrato, NO_3^- , dentro da planta ocorre a conversão em amônia (NH_3) que se combina com “esqueletos” carbônicos para produzir aminoácidos. Estes se ligam formando as proteínas, algumas dessas são enzimas que catalisam reações químicas na planta. Outros compostos nitrogenados são: purinas e pirimidinas, coenzimas, porfirinas, etc.(MALAVOLTA,1975).

Um suprimento adequado de nitrogênio é associado com crescimento vegetativo vigoroso e uma cor verde escura. A falta ou o excesso deste nutriente em relação a outros, como fósforo, potássio e enxofre, pode prolongar o período de crescimento e atrasar a maturidade da safra (TISDALE, NELSON E BEATON, 1984).

O sintoma mais evidente da deficiência de nitrogênio é uma clorose (amarelamento das folhas), que aparece primeiramente nas folhas mais velhas, progredindo para as mais jovens. Nos casos de deficiência aguda, há necrose, e então as folhas podem secar e cair. Em muitas plantas, a deficiência de nitrogênio induz a formação de outros pigmentos (MALAVOLTA, 1975).

Os fertilizantes nitrogenados podem se apresentar numa das seguintes formas: amoniacal, nítrico, nítrico e amoniacal, amídico e cianamídico, e proteico.

- Amoniacal: amônia ou amoníaco anidro ou em soluções; sulfato de amônio; cloreto de amônio, fosfatos de amônio, e outros.
- Nítrico: nitrato de sódio natural (salitre do Chile) e sintético; nitrato de potássio; nitrato duplo de sódio e potássio ou salitre duplo; nitrato de cálcio, etc.
- Amoniacal e nítrico: nitrato de amônio, nitrocálcio e calnitro; sulfonitrato de amônio, etc.
- Amídico e cianamídico: uréia, uréia formaldeído; calcionamida.

- Proteica: farinha de tortas de sementes de algodão, mamona, amendoim e outras, farinhas de sangue, etc.

2.5.4. Uréia

A uréia é diamida carbônica ($\text{H}_2\text{N}-\text{CO}-\text{NH}_2$), muito solúvel em água e álcool, ligeiramente básica, contendo 45 % de nitrogênio.

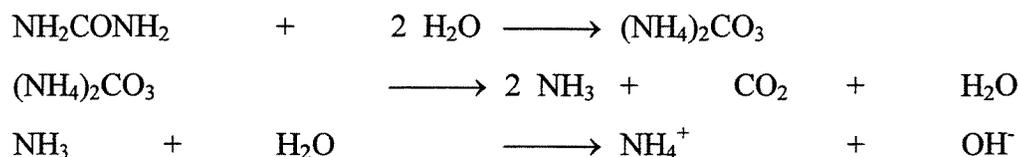
É industrialmente preparada através da reação da amônia com o dióxido de carbono a 180-195 °C e 190-2710 atm. Depois de preparada, a uréia é granulada e pode ser revestida com um material protetor, a fim de diminuir os efeitos de sua higroscopicidade.

A uréia é um sólido incolor, encontrada na forma cristalina ou em grânulos arredondados. Sua higroscopicidade é elevada, apresentando umidade relativa de 72 %, a 30 °C. Suas principais características físicas estão listadas na tabela a seguir.

Tabela 2.1 - Características físicas da uréia (PERRY e CHILTON, 1973).

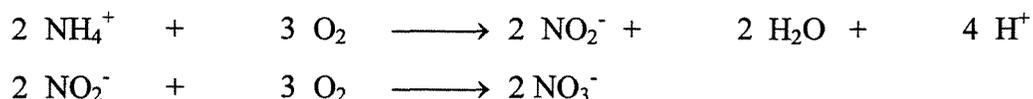
Fórmula	NH_2CONH_2
Peso Molecular (g/mol)	60,06
Densidade (g/cm ³)	1,335
Ponto de Fusão (°C)	132,7
Solubilidade em água (g/100g)	108 a 20 °C

Quando aplicada no solo a uréia é hidrolisada pela enzima urease. Esta enzima é encontrada abundantemente e universalmente nos solos, ela é produzida por bactérias e actinomicetos. A reação de hidrólise representada abaixo, tem como produto intermediário o carbonato de amônio, que é prontamente decomposto em amônia, dióxido de carbono e água, e em seguida em íons amônio.



As taxas de hidrólise são dependentes de vários fatores, dos quais destacam-se: temperatura e umidade do solo, quantidade aplicada, população microbiana, entre outros.

Após a hidrólise da uréia e decomposições subsequentes, o íon NH_4^+ é oxidado a NO_2^- por bactérias dos gêneros Nitrosomonas e Nitrosococcus e depois a NO_3^- pelas bactérias do gênero Nitrobacter.



É nesta etapa que o nitrogênio suprido pela uréia é perdido por lixiviação de íons nitrato, principalmente em solos úmidos e após precipitações atmosféricas significantes posteriores a aplicação da uréia no solo (TISDALE, NELSON e BEATON, 1984).

A velocidade da nitrificação é dependente de fatores como: pH do solo, suprimento de oxigênio, umidade e temperatura do solo, fonte do nitrogênio, e outros. Estes fatores isolados ou combinados, determinam a taxa de nitrificação dos íons amônio (MELLO, 1987).

A volatilização da amônia não depende do pH do solo em que a uréia foi aplicada, uma vez que após a hidrólise da uréia em amônia ocorre uma elevação do pH nas proximidades das partículas do fertilizante. Entretanto, a temperatura do solo e a forma como foi aplicado o fertilizante são determinantes no processo de volatilização. Quanto maior a temperatura do solo e mais próxima for a aplicação da superfície, mais facilmente será a perda de uréia por volatilização da amônia (MELLO, 1987).

A faixa ótima de pH para a hidrólise e nitrificação da uréia é em torno da neutralidade, esta faixa corresponde justamente aos valores de pH mais adequados para a grande maioria das culturas, pH de 5,5 - 7,5 (MALAVOLTA, 1975).

As perdas totais da uréia por lixiviação e volatilização chegam de 20 a 75 % da uréia aplicada. Isto coloca a uréia com uma das fontes de nitrogênio com menor eficiência

para um grande número de culturas em diferentes solos. Entretanto, sua utilização deve-se a sua alta concentração de nitrogênio em relação aos outros fertilizantes nitrogenados.

2.5.5. Fertilizantes com Liberação Controlada

Um fertilizante definido como ideal deve ter as seguintes características (GANDEZA, SHOJI e YAMADA, 1991):

- necessitar somente de uma simples aplicação para suprir a quantidade de nutrientes requeridos para o crescimento e desenvolvimento das plantas;
- seus detritos terem efeitos mínimos no solo, água e atmosfera;
- ter uma alta porcentagem de recuperação do ambiente.

Com a associação de interesses em aspectos agrônômicos e ambientais, o desenvolvimento de fertilizantes com liberação de nutrientes controlada é uma alternativa para o uso eficiente de nutriente. Em relação aos aspectos ambientais cita-se a diminuição de poluição por nitratos, fosfatos, e emissão/volatilização de N_2O ou NH_3 , e a própria qualidade dos alimentos. Do ângulo agrônômico, a redução da perda de nutrientes, aumentando a disponibilidade para as plantas, como também indução de efeitos sinérgicos entre formas químicas específicas de nutrientes. Tendo em vista essas metas, a produção de fertilizantes mais eficientes e menos caros, ganha incentivo o desenvolvimento de processos de recobrimento, com a construção de modelos matemáticos e conceituais para predição das taxas de liberação sob condições laboratoriais e de campo.

Os benefícios de fertilizantes com dissolução controlada são destinados à dois principais processos (SHAVIV e MIKKELSEN, 1993):

- a) a disponibilidade do nutriente no sistema solo-planta, ser afetada pela interação/competição entre: as raízes das plantas; microorganismos do solo, reações químicas e perdas por lixiviação;
- b) o controle da liberação do nutriente de acordo com a demanda da planta.

Fertilizantes com dissolução controlada comercializados utilizam-se do método de controle da liberação por filmes poliméricos, que permite a liberação do nutriente a uma taxa controlada pela porosidade e permeabilidade do filme (ABRAHAM e PILLAI, 1996).

Um exemplo é o recobrimento de uréia com uma fina camada (20-35 micros) de enxofre fundido o qual entra na proporção de 7-12 % do peso total, para controlar a solubilidade e, portanto, o aproveitamento da uréia, evitando-se perdas por lavagem (MALAVOLTA, 1975; TISDALE, NELSON E BEATON, 1984).

2.6. *Recobrimento de Partículas*

O recobrimento consiste em uma técnica efetiva para modificação das propriedades da superfície de partículas. É uma operação em que uma solução de revestimento é aspergida sobre as partículas em movimento num leito. Esta solução fica aderida à partícula na forma de camada delgada e uniforme.

Operações de recobrimento tem sido amplamente aplicadas em várias indústrias, tais como: química, farmacêutica, alimentícia e agrícola. Existem muitos tipos de equipamentos utilizados para o recobrimento; o leito fluidizado, o leito de jorro, panelas e tambores rotatórios são exemplos.

Inúmeros são os produtos recobertos, como exemplos têm-se comprimidos, balas e confeitos, sementes e fertilizantes.

2.6.1. *Recobrimento de Partículas em Leito de Jorro*

A aplicação do leito de jorro nesta tecnologia é justificada por várias vantagens que o sistema oferece, tais como: a adesão de partículas úmidas é evitado pelo pequeno tempo de contato do material molhado com a placa distribuidora ou suporte do leito; o movimento cíclico dos sólidos garante uma homogeneidade do produto, devido a intensa mistura no leito; o íntimo contato fluido-sólido oferece altas taxas de transferência de massa e de calor; possibilidade de automação do processo e reutilização do equipamento para outras aplicações como granulação, secagem e recobrimento de outros produtos.

O recobrimento de partículas em leito de jorro consiste na injeção de ar aquecido no leito, para estabelecer o sistema fluidodinâmico, e atomização da solução de

revestimento sobre as partículas do leito. A vazão da solução de recobrimento é regulada de tal forma que não interfira na estabilidade do sistema e não provoque aderência excessiva entre as partículas e nas paredes do leito. O material de recobrimento é depositado e seco sobre a superfície das partículas. Desta forma o solvente do revestimento evapora, devido ao calor suprido pelo gás ou solidifica formando a camada delgada e homogênea sobre a partícula.

Existem diversos estudos sobre recobrimento de partículas em leito de jorro na literatura, desde a hidrodinâmica de um leito de jorro para recobrimento até desenvolvimento de processos e análises da qualidade do recobrimento obtido.

Um extenso estudo sobre recobrimento de comprimidos em leito de jorro tem sido desenvolvido. KUCHARSKI e KMIÉC (1983) iniciaram o estudo da fluidodinâmica do escoamento, da transferência de massa e de calor fluido-partícula durante o recobrimento de comprimidos. Os experimentos foram realizados em um leito de jorro cone-cilíndrico com $D_c = 0,3$ m, $D_i = 0,082$ m e $\theta = 33^\circ$; as partículas utilizadas foram placebos com dimensões de 4 mm x 7 mm e $\phi = 0,978$ e 4,3 mm x 9 mm e $\phi = 0,866$; a solução de recobrimento foi uma solução aquosa de açúcar, concentração 43,5 % a 80 °C. O recobrimento foi realizado para diferentes alturas de leito estático. A queda de pressão máxima e a transferência de calor e de massa obtidos puderam ser estimados por equações desenvolvidas anteriormente, em experimentos envolvendo secagem de partículas (KMIÉC,1980), dados pelas equações (2.6) a (2.8).

$$\frac{\Delta P_m}{Ho \rho_b g} = 1 + 0,206 \exp\left(0,62 \frac{Ho}{rc}\right) \quad (2.6)$$

$$Nu = 0,0451 Re_p^{0,644} Pr^{0,333} Ar^{0,226} \left(\operatorname{tg} \frac{\theta}{2}\right)^{-0,852} \left(\frac{Ho}{dp}\right)^{1,47} \left(\frac{Di}{dp}\right)^{1,036} \phi^{-1,922} \quad (2.7)$$

$$Sh = 0,01173 Re_p^{0,800} Sc^{0,333} Ar^{0,229} \left(\operatorname{tg} \frac{\theta}{2}\right)^{-0,961} \left(\frac{Ho}{dp}\right)^{1,446} \left(\frac{Di}{dp}\right)^{1,036} \phi^{-1,922} \quad (2.8)$$

Um estudo experimental da eficiência do recobrimento de comprimidos, foi realizado por KUCHARSKI e KMIÉC (1988), em um leito de jorro cone-cilíndrico, com bico atomizador na base. Os autores propuseram uma equação para o coeficiente de granulação, incluindo parâmetros operacionais e de distribuição de massa.

$$\frac{\eta_{gr}}{\eta_{in}} = 0,3253 Re_p^{1,0887} \left[\frac{Ho}{dp^t} \right]^{-0,0646} \left[\frac{W_c}{W_g} \right]^{0,0393} (1 - Cs)^{1,0074} \phi^{-5,528} \quad (2.9)$$

$$\eta_{in} = \frac{Stk^2}{(Stk + 0,25)^{1,012}} \quad (2.10)$$

$$Stk = \frac{(dps^s)^2 \rho_s U_{g,c}}{36 \mu_{g,c} dps^t} \quad (2.11)$$

Investigações experimentais do crescimento do tamanho do grânulo no processo de recobrimento, foram realizadas por KUCHARSKI e KMIÉC (1989), em leito de jorro cone-cilíndrico. Os resultados confirmaram que o crescimento do tamanho do grânulo no processo de recobrimento depende da distribuição de massa do grânulo durante o tempo do processo. Verificaram que para uma vazão de ar constante, ocorre uma variação nos parâmetros externos do leito, tais como: altura estática do leito, diâmetro e densidade da partícula e expansão do leito que causam uma mudança desfavorável no tempo médio de residência da partícula na região de atomização, implicando num recobrimento irregular da partícula. Além disso, verificaram que um longo tempo de processo reduz a uniformidade do produto.

Através de uma análise de dados experimentais de recobrimento de comprimidos no leito cone-cilíndrico, uma correlação para a taxa de transferência de calor gás-partícula foi apresentada por KUCHARSKI (1989).

$$\frac{Nu_s}{Pr^{0,333}} = 9,4723 Re_s^{0,6128} Ar^{0,2302} \left(\frac{Ho}{dp} \right)^{-1,031} \left(\frac{W_c}{W_g} \right)^{0,814} (1 - Cs)^{0,7954} \phi^{0,833} \quad (2.12)$$

KUCHARSKI e KMIÉC (1993) desenvolveram também correlações adimensionais para o coeficiente de transferência de calor e massa, em leito de jorro aplicado à recobrimento. As correlações levam em consideração a concentração da solução de revestimento, com boa concordância com os dados experimentais de recobrimento de placebos em leito de jorro cônico-cilíndrico, com solução de açúcar.

$$Nu = 8,640 Re^{1,158} Pr^{0,333} \left(\frac{Ho}{dp} \right)^{-0,930} \left(\frac{W_c}{W_g} \right)^{0,735} (1-c_s)^{0,661} \phi^{0,552} \quad (2.13)$$

$$Sh = 5,314 Re^{1,072} Pr^{0,333} \left(\frac{Ho}{dp} \right)^{-0,901} \left(\frac{W_c}{W_g} \right)^{0,687} (1-c_s)^{0,164} \phi^{0,164} \quad (2.14)$$

OLIVEIRA (1992) estudou o recobrimento de partículas de alumina porosa, $dp = 3,9$ mm e $\phi = 0,92$, com suspensão de sacarose (39,8 %), talco (29,9 %) e água destilada (30,3 %) em um leito de jorro cone-cilíndrico (ângulo de 60°). O atomizador foi instalado na base do leito. Baseado em estudos de KUCHARSKI e KMIÉC (1988), avaliou a influência da temperatura do ar de entrada, T_g , a razão da vazão mássica de suspensão pela vazão mássica total de ar W_c/W_g e da razão vazão do ar de jorro pela vazão volumétrica na condição de jorro mínimo, Q/Q_{jm} , na taxa de aumento de massa das partículas, K_1 , e na eficiência do processo η . Foi utilizado um planejamento fatorial completo para estudo paramétrico. A temperatura do ar variou de 67 a 83 °C, W_c/W_g de $2,65 \times 10^{-3}$ a $4,71 \times 10^{-3}$ e Q/Q_{jm} de 1,5 a 1,7. O autor conclui que, para as condições estudadas, a temperatura não apresentou influência em K_1 e η e que K_1 e η aumentam com W_c/W_g . Entretanto, K_1 aumenta com Q/Q_{jm} e η diminui com o mesmo.

LIU e LISTER (1993^a) estudaram o efeito da hidrodinâmica do leito, propriedades da suspensão e partículas na taxa máxima de alimentação e elutriação, em um leito de jorro para recobrimento de 13 tipos diferentes de sementes com 2 fertilizantes (fosfato de monocálcio e fosfato de tricálcio). A taxa de alimentação da suspensão foi limitada pelo colapso do jorro, causada pela formação de aglomerados. Observaram que a taxa de

elutriação aumentou linearmente com a taxa de alimentação da suspensão e com a velocidade do gás.

A distribuição de massa do recobrimento foi estudada, por LIU e LITSTER (1993^b), em um leito de jorro de $D_c = 150$ mm. Três tipos de sementes foram recobertas com dois tipos de fertilizantes a diferentes taxas de alimentação da suspensão e velocidades de ar de jorro. A distribuição da massa do recobrimento apresentou-se fortemente dependente da distribuição inicial do diâmetro das partículas. A quantidade de recobrimento na partícula observada foi proporcional a massa adicionada ao leito. Na faixa estudada os parâmetros velocidade de ar de jorro e taxa da suspensão não afetaram a distribuição da massa no recobrimento. O modelo de balanço populacional com uma grandeza dependente do termo de crescimento forneceu boa concordância com os dados experimentais da distribuição de massa.

ATAÍDE (1996) estudou a cinética de crescimento de comprimidos durante a operação simultânea de recobrimento e secagem do filme depositado sobre a superfície das partículas. O recobrimento foi realizado em um leito de jorro cone-cilíndrico construído em vidro Pyrex®, equipado com um sistema de injeção auxiliar junto a parte cônica, fazendo com que a fluidodinâmica seja denominada leito de jorro-fluidizado. O objetivo principal dessa pesquisa foi o estudo comparativo entre o recobrimento realizado no leito de jorro e no leito de jorro-fluidizado. Neste trabalho fez-se a caracterização fluidodinâmica dos dois sistemas, estudou-se o efeito da injeção de ar na taxa de circulação dos comprimidos para as condições de operacionais utilizadas. Durante o processo de recobrimento foram avaliados os efeitos da altura estática e vazão de suspensão de recobrimento sobre a taxa de crescimento dos comprimidos, para os dois sistemas estudados. A qualidade do produto final foi avaliada em termos de homogeneidade, através da análise de distribuição de frequência de massa do comprimido recoberto, em relação à matéria prima original. O processo de recobrimento utilizando o leito de jorro-fluidizado apresentou-se mais eficiente. O motivo desse melhor desempenho se deve a uma maior taxa de circulação de sólidos na zona anular do leito. Todavia, a fluidodinâmica do leito de jorro propiciou um maior arraste de gotículas atomizadas e uma secagem mais intensa das partículas. A influência dos parâmetros investigados sobre a cinética de crescimento das partículas foram as seguintes: para vazão de suspensão mais elevada, maior é o crescimento da partícula e;

quando aumenta-se a altura estática, conservando a vazão de suspensão constante, a taxa de crescimento das partículas diminui. Os histogramas da matéria-prima e dos comprimidos recobertos apresentaram basicamente a mesma forma, concluindo-se que o recobrimento foi bem distribuído e não provocou alterações significativas na massa inicial dos comprimidos.

2.6.2. Recobrimento de Uréia

O primeiro processo de recobrimento de uréia com enxofre em grande escala foi desenvolvido pela Tennessee Valley Authority (TVA) e posteriormente comercializado pela Canadian Industries Ltd. em Ontário, Canadá e Ag. Industries Manufacturing Corp., Alabama, USA. O processo TVA consiste essencialmente de 5 etapas: um pré-aquecimento por elevação de temperatura da uréia (60 a 80 °C), um tambor rotatório para o recobrimento, onde enxofre fundido (155 °C) é aspergido sobre as partículas, um recobrimento de cera para selar imperfeições na camada de enxofre, um resfriador e uma unidade de acondicionamento. O produto final contém tipicamente 18 a 26 % de enxofre, 2 a 3% de cera selante e 2 a 3 % de condicionador, em peso. O tempo de retenção total é em torno 10 a 15 min, (SHIRLEY e MELINE, 1975). O fluxograma do processo TVA é ilustrado na Figura 2.6. A TVA desenvolveu uma metodologia para analisar a dissolução de uréia em termos de $D_{25\%}$, isto é, a porcentagem de uréia que se dissolve quando 50 g do produto contendo 25 % de enxofre, são colocados em 250 ml de água a 38 °C por 7 dias.

O processo de recobrimento em tambor da TVA é mecanicamente complexo; tem várias etapas de processamento, dificultando a manutenção e elevando custos. A "University of British Columbia", Canadá desenvolveu um processo similar ao da TVA com a utilização de leito de jorro ao invés de tambor rotatório. O processo para a produção de uréia recoberta com enxofre em leito de jorro foi desenvolvido e testado em operação de batelada em uma unidade piloto por MEISEN e MATHUR, (1978). Os grânulos de uréia foram jorados com ar (30-90 °C) em um leito cônico-cilíndrico ($D_c = 0,15$ m e $H = 1$ m) e enxofre fundido foi atomizado na base do cone (ângulo de inclinação = 60 °). As gotas de enxofre aderiram aos grânulos de uréia e solidificaram (devido a perda de calor para o ar de jorro e para os grânulos) durante o trajeto até o topo do leito. Repetidas passagens através

Sistema de Alimentação Pneumática - 1 ton/h

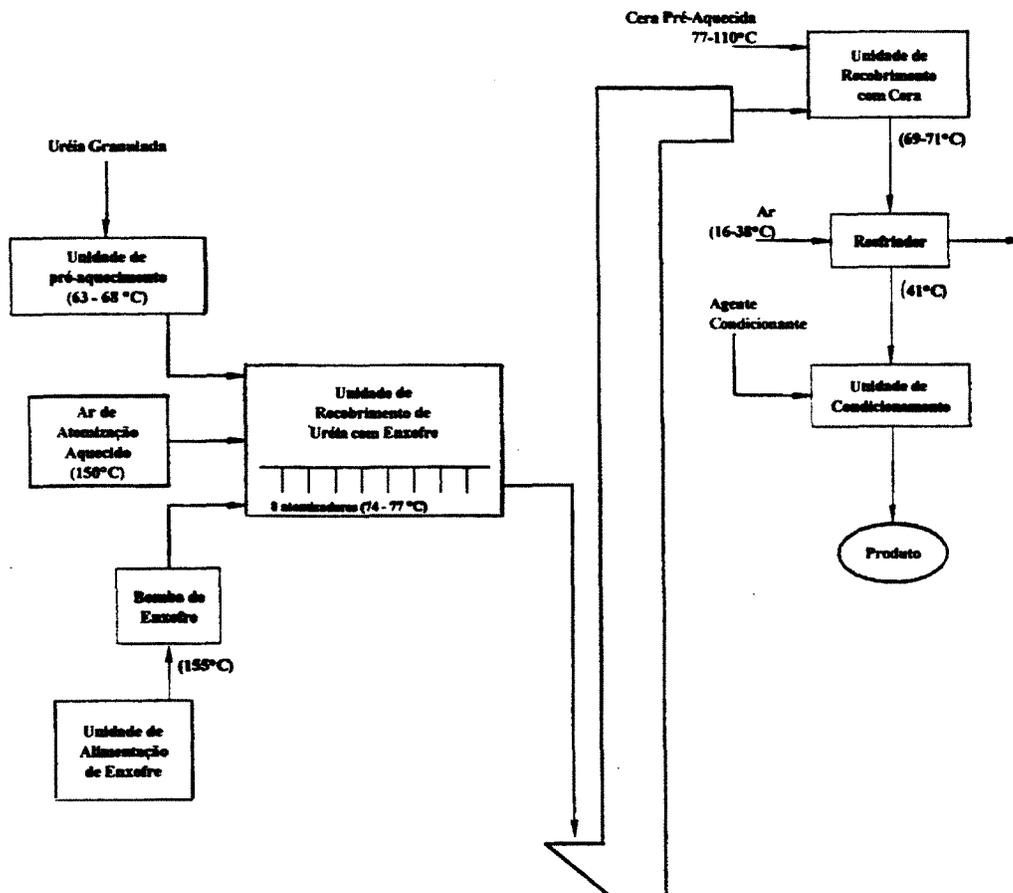


Figura 2.6 - Fluxograma do processo TVA para recobrimento de uréia com enxofre e cera selante, (AYUB,1997).

da zona de spray causaram a deposição de sucessivas camadas de enxofre até atingir a espessura desejada. O equipamento foi projetado para operação em batelada. A qualidade do produto final, bem como a dissolução de uréia nas amostras retiradas durante o recobrimento, foram determinadas pelo teste padrão de dissolução de sete dias desenvolvido pela TVA. Os resultados da planta piloto foram interpretados com o auxílio de um modelo matemático. A dependência da qualidade do produto no pré tratamento da uréia, temperatura de recobrimento, taxa de alimentação enxofre e resfriamento do produto, e os efeitos de certos aditivos para a tensão superficial do recobrimento de enxofre foram investigados. Os autores observaram que a temperatura afeta significativamente a

qualidade do produto. A colocação de aditivos ao enxofre fundido não melhorou a qualidade, e a adição de dióxido sulfúrico e sulfito de hidrogênio proporcionaram efeitos prejudiciais no recobrimento. Para 13 minutos do processo a 80 °C, foi obtido um produto com $D_{25\%}$ de 80 %. O modelo matemático desenvolvido baseando-se no número de vezes que as partículas de uréia passaram através da zona de atomização e um balanço material, foi utilizado para modelar duas unidades de tamanho comercial produzindo 0,25 e 5 ton/h de uréia recoberta com enxofre (contendo 25 % de enxofre). O produto obtido no processo de leito de jorro foi superior ao obtido pelo recobrimento em tambor rotatório.

WEISS e MEISEN (1983) recobriram uréia com enxofre fundido por um processo de batelada em leito de jorro ($D_c = 0,154$ m, $H = 0,91$ m, $\theta = 60^\circ$). O enxofre fundido foi atomizado no cone; as gotículas sofrem resfriamento sobre a superfície da partículas, formando o recobrimento. A qualidade da uréia recoberta foi estudada como função da temperatura do leito (48-86° C), taxa de alimentação de enxofre (34-260 g/min), taxa de escoamento do ar de atomização (0,402-0,785 m³/h) e altura do leito (0,28-0,47 m). A temperatura do leito apresentou um grande efeito sobre a qualidade do produto, com melhoria da qualidade até aproximadamente 80° C, e acima desta temperatura houve a queda de qualidade. A qualidade também melhorou com o aumento da taxa de alimentação de enxofre e piorou com o aumento da taxa de escoamento do ar de atomização. Os resultados foram explicados em termos de transição da fase monoclinica para ortorômbica do enxofre e do tamanho das gotículas de enxofre que influenciam na difusão do enxofre líquido no impacto com as partículas de uréia.

SALMAN (1988) estudou o efeito do encapsulamento da uréia com materiais poliméricos, com intuito de controlar a taxa de liberação da uréia. Foram testados vários tipos de polímeros: poliestireno, policarbonato, copolímero de cloreto de vinil e vinil acetato, polivinil acetato e polietileno de baixa densidade. O recobrimento foi realizado em um leito fluidizado com atomização no fundo do leito. As soluções poliméricas foram preparadas com solventes orgânicos. Através de testes preliminares encontrou as melhores condições para o processo: 1000 g de uréia com pressão de ar de atomização de 1 a 2,5 bar e vazão de ar de fluidização de 100-200 m³/h. A temperatura do processo variou com o tipo do material de recobrimento e o solvente utilizado. O polietileno de baixa densidade foi o

material que apresentou o melhor controle de liberação de uréia em água a 22 °C. A diferença entre os resultados obtidos com o polietileno e os outros materiais se deve ao grau de uniformidade e perfeição do filme obtido com o polietileno. A solução de polietileno forma um gel, como uma resina e é uniformemente distribuída quando resfriada. Foram identificados “pinholes” nos filmes obtidos com os outros polímeros.

Em 1989, SALMAN avaliou a melhoria das propriedades de armazenamento e manuseio através da tensão de quebra, resistência a abrasão, resistência ao impacto, teste de absorção-penetração, tendência a aglomeração e compatibilidade química com superfosfatos. A uréia recoberta com polietileno de baixa densidade apresentou valores muito superiores, das propriedades, em relação a uréia sem recobrimento, sendo resistentes a aglomeração, abrasão, quebra e altamente compatíveis quando misturados com superfosfatos, além de apresentar um efetivo controle da liberação de uréia em água com valores de 50 % de uréia dissolvida em 7 dias para recobrimento de 4,8 % de polietileno de baixa densidade.

GANDEZA, SHOJI e YAMADA, (1991) estudaram as taxas de liberação de nitrogênio proveniente de uma uréia recoberta com poliolefina, comercializada no Japão. Realizaram as análises de dissolução da uréia recoberta no solo, juntamente com o acompanhamento do crescimento de milho, e no laboratório por dissolução em água com tempo, para temperaturas entre 10-30 °C. Para a dissolução no solo e em laboratório, obtiveram uma curva de liberação cumulativa de nitrogênio de forma quadrática, em função do tempo. O principal fator observado, que afeta a dissolução da uréia no solo ou no laboratório é a temperatura. Para altas temperaturas, observaram que a dissolução é caracterizada inicialmente por uma cinética de ordem zero seguido por uma de primeira ordem, enquanto para menores temperaturas, a dissolução segue uma cinética de ordem zero. Para a uréia analisada em solo, observaram que a liberação aumentou gradualmente e atingiu 80 % de nitrogênio total após 125 dias de aplicação. Quanto ao crescimento dos dentes de milho na espiga, observaram um rendimento e uma qualidade superior em relação aos cultivados com uréia não recoberta. A explicação dada pelos autores é que aos vinte e oito dias, as taxas foram máximas e após este período as taxas de dissolução decresceram gradualmente até o fim do período.

POSEY e HESER (1994) desenvolveram um filme biodegradável para recobrimento de uréia, tendo em vista o custo do processo. O filme desenvolvido é composto por polietileno de baixa densidade e amido, dois componentes de baixo custo. Foram produzidas uréias recobertas com filmes contendo 5 e 10 % de amido em espessuras de 0,25 e 0,50 mils (um milésimo da polegada). Um planejamento experimental de dois níveis foi aplicado para examinar a dissolução de uréia, em g/h.m^2 , em relação a espessura do filme, quantidade de amido na composição do filme e o tempo de exposição da uréia recoberta no solo, por 14 e 30 dias. As medidas de permeação da uréia através do filme foram realizadas no solo, em uma cela de policarbonato, e quantificadas por de índice de refração. Com os resultados obtidos, observaram que a espessura do filme e a quantidade de amido influenciam negativamente a taxa de dissolução de uréia. Observaram também, que o tempo de exposição no solo não influenciou na taxa de dissolução da uréia. Por microscopia eletrônica, observaram que para a composição do filme com maior quantidade de amido, a grande maioria das partículas de amido encontravam-se dispersas no filme, sendo inacessíveis às bactérias do solo, e obstruindo a passagem da uréia. Para a composição de 5 % de amido, obtiveram as taxas de 0,13 e 0,54 g/h.m^2 para as espessuras de 0,50 e 0,25 mils, respectivamente. Para estas condições calcularam a quantidade necessária de polímero a ser utilizada no recobrimento, tendo como parâmetro que no sétimo dia, 80 % da uréia fosse liberada. As quantidades estimadas foram de 1,3 e 11% de polietileno para as espessuras de 0,25 e 0,50 mils, respectivamente.

KO, CHO e RHEE (1996) recobriram uréia com resina destilada de madeira, em panela rotatória a 40 °C, com intuito de produzir um fertilizante de liberação controlada com especial atenção ao crescimento de arroz. Através do controle do tempo do processo de recobrimento, diferentes espessuras de filme foram obtidas. O estudo da dissolução foi realizado em água a 30 °C por cromatografia líquida de alta performance (HPLC), com detector de índice de refração. As análises demonstraram que a dissolução da uréia recoberta é diretamente proporcional a espessura do filme. Um valor crítico de espessura de 50 μm foi observado, abaixo do qual ocorre a liberação da uréia rapidamente, antes de 7 dias, e acima do qual liberação é mais lenta, proporcionalmente ao aumento da espessura do filme. Isto foi confirmado através da análise da superfície do filme por microscopia

eletrônica. Para espessuras inferiores ao valor crítico, o filme possui alta microporosidade, enquanto para espessuras superiores, a microporosidade diminui drasticamente.

GARCÍA et alli (1996) desenvolveram várias formulações de recobrimento para a uréia, tendo como base lignina, resíduo do processo de manufaturamento de polpa de papel (kraft). As formulações desenvolvidas foram para liberação controlada em todos os valores de pH que ocorrem no solo. A dissolução dos diferentes fertilizantes obtidos, foi realizada em água a 20 °C, e analisada pelo método colorimétrico, utilizando p-dimetilaminobenzaldeído como reagente. Para as sete séries, de uréias recobertas obtidas, cinco apresentaram cinética de dissolução de primeira ordem, e apenas duas séries apresentaram cinética de dissolução de ordem zero. Cada formulação utilizada no recobrimento proporcionou a produção de uréias com diferentes taxas de liberação. Pela análise da superfície do filme formado nas duas séries, que apresentaram cinética de dissolução de ordem zero, observaram que a porosidade é muito menor, e a espessura é maior do que das outras cinco séries. Uma das razões destas duas séries proporcionarem um menor taxa de liberação de uréia é a presença de resina natural em sua formulação.

ABRAHAM e PILLAI, (1996) desenvolveram quatro diferentes tipos de uréia recoberta, em escala laboratorial, utilizando quatro diferentes formulações de polímeros. As formulações desenvolvidas foram: copolímero de acrilamida com divinilbenzeno (DVB), cera e poliestireno; copolímero de acrilamida com N, N"- metilenebisacrilamida (NNMBA), cera e poliestireno; copolímero de acrilamida com diacrilato de tetraetilenoglicol (TTEGDA), cera e poliestireno; e copolímero de acrilamida com triacrilato de pentaeritritol, cera e poliestireno. A uréia granular foi adicionada a solução de polímeros em solvente de clorofórmio após a reação de polimerização. Após ser misturada, foi aquecida para o solvente evaporar. Este procedimento foi repetido por duas vezes, recobrando a uréia já inicialmente encapsulada. As análises de liberação de uréia foram realizadas em uma coluna de solo, onde a uréia foi lixiviada por uma solução de CaCl_2 0,01 M no primeiro, segundo, sétimo, décimo quarto, vigésimo primeiro, vigésimo oitavo e quadragésimo quinto dia, após a adição da uréia recoberta. Os experimentos foram realizados em triplicata, o nitrogênio de NH_4^+ lixiviado foi medido pelo método Kjeldahl de destilação e o nitrogênio restante de uréia foi medido pelo método colorimétrico com p-dimetilaminobenzaldeído como reagente. Os quatro fertilizantes apresentaram um bom

controle da liberação de uréia. Todas as formulações desenvolvidas apresentaram cinética de dissolução de ordem zero. Dentre os recobrimentos formulados observaram a seguinte seqüência em relação a menores taxa de liberação: tetraetileneglicol, divinilbenzeno, triacrilato de pentaeritritol e N,N'-metilenebisacrilamida. Isto foi demonstrado com valores de Nitrogênio (%) para 7 dias de dissolução: TTEGDA = 61,7; DVB = 68,1; PETA = 68,9; NNMBA = 71,7; e uréia não recoberta = 89,8.

TANGBORIBOORANT e SIRICHAIWAT (1996) desenvolveram um fertilizante com liberação controlada encapsulando uréia com borracha látex natural por técnica de precipitação ácida. Foram produzidas cápsulas com dois tipos de matriz de borracha, vulcanizada e não vulcanizada, para diferentes concentrações de uréia, 24, 48, 66 e 80 %, com diferentes concentrações de alginato de sódio, 0, 1, 2, 3 e 4 %, usado como agente de recobrimento da cápsula. A dissolução da uréia foi realizada em água a 25 °C e analisada pelo método colorimétrico. As taxas de liberação de uréia obtidas foram proporcionais a concentração de uréia na cápsula e inversamente proporcionais a concentração de alginato de sódio. Por microscopia, observaram que o alginato de sódio pode ser utilizado com sucesso como uma barreira, oferecendo uma melhor distribuição da uréia na matriz de borracha e conseqüentemente um maior controle da liberação de uréia, comparada com amostras não recobertas com alginato. As cápsulas produzidas com borracha vulcanizada apresentaram taxas de liberação muito maiores que as cápsulas de borracha não vulcanizada. Para cápsulas de borracha não vulcanizada, com 4 % de alginato de sódio, obtiveram liberação de uréia com duração de aproximadamente 50 dias.

AYUB (1997) desenvolveu uma unidade experimental para revestimento de uréia com enxofre em leito de jorro bidimensional. Foram verificadas as relações entre a qualidade do produto e as principais variáveis de operação tais como: temperatura do ar de jorro, vazão de enxofre e vazão do ar de atomização. A cinética de crescimento da uréia e a eficiência do processo foram avaliadas. A qualidade do produto foi analisada em termos de $D_{25\%}$ e através de microscopia eletrônica. As partículas recobertas foram grânulos de uréia com formato quase esférico. Como material de recobrimento foi utilizado o enxofre elementar, de uso agrônômico e encontrado no mercado. O leito de jorro bidimensional foi projetado e construído em acrílico, para que se pudesse visualizar o processo. Os experimentos foram realizados com ângulo de base do leito de 60 °, nas seguintes

condições de operação: temperatura de ar de jorro de 69,0 °C e 82,5 °C, vazão de enxofre fundido de 26,8 g/min e 33,9 g/min e vazão de ar de atomização de 1,0 m³/h e 1,4 m³/h. Um atomizador de duplo fluido com mistura interna foi instalado na base do leito, e o enxofre liquefeito foi atomizado em sentido concorrente com o ar de jorro. Para a realização dos experimentos utilizou-se o planejamento fatorial completo em dois níveis. Determinou-se que a vazão de enxofre é significativa estatisticamente para a cinética crescimento. Já para D_{25%}, a temperatura do ar de jorro e a vazão do ar de atomização, revelaram ser significantes estatisticamente. Os valores obtidos para a eficiência do processo foram satisfatórios, estando na faixa de 80,34 % - 88,93 %. A melhor qualidade do produto, em termos de D_{25%} foi obtido no nível mais elevado de temperatura de ar de jorro, vazão de enxofre e de ar de atomização. A microscopia revelou a presença de crateras nas partículas não recobertas, o que favoreceu a rápida difusão da uréia, pois estas aumentaram à medida que transcorria o recobrimento. Operando-se no menor nível de temperatura, não houve uma diferença significativa na qualidade do produto para os dois níveis de vazão de enxofre e de ar de atomização. Observou-se, ainda, que a superfície das partículas recobertas são irregulares e as irregularidade se mantém e em alguns casos até aumentam ao longo do processo. No maior nível de temperatura a superfície das partículas recobertas apresentaram ainda irregularidades, porém, menos acentuadas, além das fendas existentes começarem a ser obstruídas levando a uma menor difusividade da uréia e conseqüente melhora na qualidade do produto. Quanto aos cristais depositados nas partículas de uréia durante o recobrimento, notou-se que para o menor nível de temperatura formaram-se cristais pequenos, grupamentos irregulares e defeitos na superfície. Já para o maior nível de temperatura, os cristais formados são maiores, melhor agrupados e proporcionando um revestimento mais regular, oferecendo uma maior resistência à difusão da uréia.

2.6.3. Recobrimento por película

O recobrimento por película consiste na deposição de uma membrana fina e uniforme na superfície das partículas. Nesta operação o agente de recobrimento geralmente é atomizado sobre um leito móvel do material.

Os componentes principais de uma composição para o recobrimento por película é constituído por um polímero, um plastificante, pigmentos corantes e um solvente. Os

principais polímeros utilizados são derivados de celulose, como por exemplo pode-se citar o acetato ftálico de celulose e o hidroxipropil metil celulose. Uma alternativa aos derivados de celulose são certos acrílicos copolímeros de ácido metacrílico e do metacrilato de metila. A maioria dos polímeros empregados são dissolvidos em água ou em solventes de base orgânica. Caso o polímero não seja solúvel em água, como por exemplo o metil celulose e alguns acrílicos, eles podem ser aplicados na forma de dispersões aquosas.

A incorporação de um plastificante na formulação tem a finalidade de dar flexibilidade à película final, de forma a suportar melhor os esforços. Exemplos típicos de plastificantes incluem a glicerina, o polietileno glicol, polissorbatos (Tween), ésteres de citrato, como o citrato de dietila, e alguns ésteres de ftalato, como o ftalato de dietila. Na seleção do plastificante deve-se garantir que o mesmo seja compatível com o polímero utilizado, para que as propriedades da película se mantenham estáveis durante o armazenamento.

Os principais solventes utilizados nas operações de recobrimento por película pertencem tipicamente a uma das seguintes classes: álcoois, cetonas, éteres, hidrocarbonetos clorados ou água. A função dos solventes no processo de recobrimento é facilitar a deposição dos materiais formadores de película à superfície do substrato. Uma boa interação entre o solvente e o polímero é requerida para garantir a obtenção de uma película com boas propriedades quando ocorrer a secagem do recobrimento. Uma importante função dos sistemas solventes é garantir uma deposição controlada do polímero na superfície do substrato, obtendo-se assim uma membrana uniforme e aderente.

Outras substâncias também entram na formulação de uma suspensão de recobrimento, tais como: talco e estearato de magnésio, tendo a função de agente de separação e alisamento. Eles reduzem a aglutinação das películas ao secarem e produzem uma película com superfície lisa.

O dióxido de titânio é um opacificante, emprestando ao revestimento uma coloração uniforme. Este juntamente com corante fornece filmes coloridos com finalidade estética e para facilitar a análise da superfície partícula recoberta.

As principais vantagens atribuídas ao recobrimento por película são:

- pequena variação de peso (2 a 8 %), tamanho e forma do produto final;
- curto tempo de processamento;
- boa eficiência e rendimento do processo;
- flexibilidade das formulações;
- boa resistência da cobertura.

As principais desvantagens devem-se, em particular à utilização de solventes orgânicos:

- perigo de combustão;
- perigo de intoxicação do operador;
- perigo de contaminação ambiental;
- custo, tanto referente aos itens acima, quanto o próprio custo dos solventes.

A qualidade do produto final, que envolve também a uniformidade, é função não apenas da formulação da solução e da superfície da partícula original, mas também do processo de aplicação (FREIRE e OLIVEIRA, 1992).

O recobrimento por película é extensivamente utilizado em recobrimento de fármacos.

2.6.3.1. Eudragit L30-D55

O Eudragit[®] é um conhecido polímero acrílico com aplicação para recobrimento de fármacos. Existem dezessete tipos diferentes de Eudragit[®], sendo cada um com diferentes formulações e aplicações. Uma tendência atual é a utilização de suspensões poliméricas aquosas, por motivos de segurança e custo.

O Eudragit L30-D55 é um polímero que contém um copolímero aniônico baseado em ácido metacrílico e etil acrilato, que é descrito como “copolímero de ácido metacrílico tipo C” em USP/NF. A razão de grupos carboxil livres com grupos ésteres é

aproximadamente 1:1, de peso molecular médio aproximadamente 250.000. A Figura 2.7 mostra a estrutura molecular do polímero.

Por ajuste de pH para 5 em água com adição de pequenas quantidades de alcali ou base orgânica, o polímero pode ser facilmente redisperso em látex original com tamanho de partícula em torno de 100nm.

Os filmes são insolúveis para baixos valores de pH, mas inicia solubilização em meio ligeiramente ácido a neutro (pH > 5,5) via formação de sais com alcalis. Aplicado em camada finas 1 mg/cm², ele serve como recobrimento selante e de proteção. A gastroresistência aumenta com a espessura do filme.

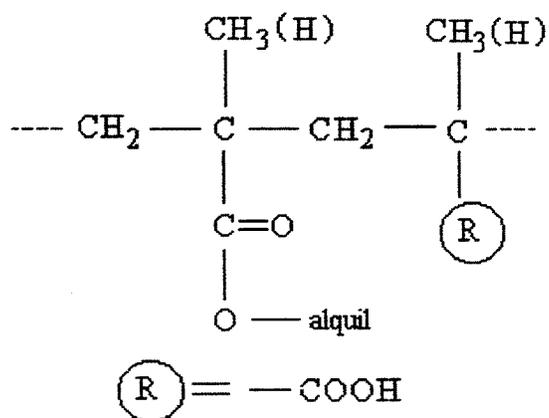


Figura 2.7 – Estrutura molecular do Eudragit L30-D55.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. *Materiais*

A uréia utilizada no processo de recobrimento, é uréia comercial em grânulos., da Ultrafertil S.A, indústria brasileira produtora de fertilizantes.

A uréia comercial apresenta um teor de nitrogênio de 45 % e uma distribuição granulométrica de 840 a 2380 μm , da qual utilizou-se a faixa de 1680 a 2000 μm para a aplicação do recobrimento. A Tabela 3.1 apresenta características físicas da uréia utilizada.

Tabela 3.1 – Características físicas da uréia utilizada para o recobrimento.

ρ_p (kg/m^3)	1338
$\overline{m_{p,o}}$ (mg)	5,2
$\overline{d_p}$ (μm)	1840

3.2. *Formulação da Suspensão de Recobrimento*

Para a formulação da suspensão de recobrimento a ser utilizada nos experimentos, foi estabelecido trabalhar com uma suspensão aquosa polimérica que fornecesse uma superfície de recobrimento uniforme. Foram testadas 7 formulações diferentes, que estão especificadas na Tabela 3.2. A formulação da suspensão de recobrimento utilizada nos ensaios de recobrimento da uréia, foi a 4, que apresentou os melhores resultados dentre as 7 testadas, com relação a rugosidade da superfície e continuidade do recobrimento, verificados em microscópio óptico.

A suspensão 1, é uma suspensão padrão recomendada para o Eudragit L30-D55, (EUDRAGIT – ROHM FARMA, 1998), mas apresentou dificuldades na atomização, devido a quantidade de sólidos na suspensão, entupindo o bico com facilidade.

A suspensão 2 foi desenvolvida baseando-se nos estudos de TARANTO (1988), em que suspensões poliméricas aquosas não devam exceder suas concentrações de sólidos

de 13 % em peso. Esta suspensão apresentou um melhor comportamento na atomização, mas era muito viscosa, devido a carboximetilcelulose sódica.

Tabela 3.2 – Formulações testadas para a suspensão de recobrimento.

Reagentes (% em peso)	1	2	3	4	5	6	7
Eudragit L30-D55	47,10	16,70	16,70	16,70	16,70	----	----
Hidroxietilcelulose	----	----	----	----	0,50	3,50	3,10
Carboximetilcelulose Sódica	0,55	0,50	----	----	----	----	----
Polietileno Glicol 6000	0,55	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75	0,54
Trietil Citrato	1,40	0,50	0,50	0,50	0,50	----	----
Tween	----	----	----	----	----	----	0,85
Estearato de Magnésio	----	----	----	1,00	0,70	1,00	----
Dióxido de Titânio	1,25	1,60	1,80	1,80	1,60	1,25	0,97
Pigmento	0,50	0,20	0,20	0,20	0,20	1,00	0,20
Talco	6,40	2,45	2,75	2,75	1,75	3,50	1,16
Água	42,25	77,30	77,30	76,30	77,30	89,00	93,18
Concentração de sólidos (%)	24,80	11,00	11,00	12,00	11,00	11,00	6,82

A suspensão 3 é um aprimoramento da suspensão 2, retirando da formulação a carboximetilcelulose. Com esta formulação observou-se que a suspensão não espalhava sobre a superfície da uréia, formando grumos que secavam uns sobre os outros, deixando a superfície muito rugosa e irregular.

A suspensão 6 foi desenvolvida por ATAÍDE (1989). O polímero utilizado é o hidroxietilcelulose, que forma um filme solúvel em água e absorvedor de umidade, o que para a uréia é prejudicial.

A suspensão 7 foi desenvolvida por QUEIROZ FILHO (1997) e apresentou o mesmo problema da suspensão 6.

A suspensão 4 apresenta na formulação o estearato de magnésio, que é responsável pela diminuição da tensão superficial da suspensão, facilitando o espalhamento da mesma sobre a superfície da uréia e sobre a primeira camada do filme seco sobre a partícula. Esta formulação levou a um produto recoberto com uma superfície uniforme.

A suspensão 5 também apresentou um produto com boa uniformidade, mas por conter hidroxietilcelulose absorve umidade mais facilmente e foi por isso descartada.

3.3. Equipamento Experimental

3.3.1. Leito de Jorro

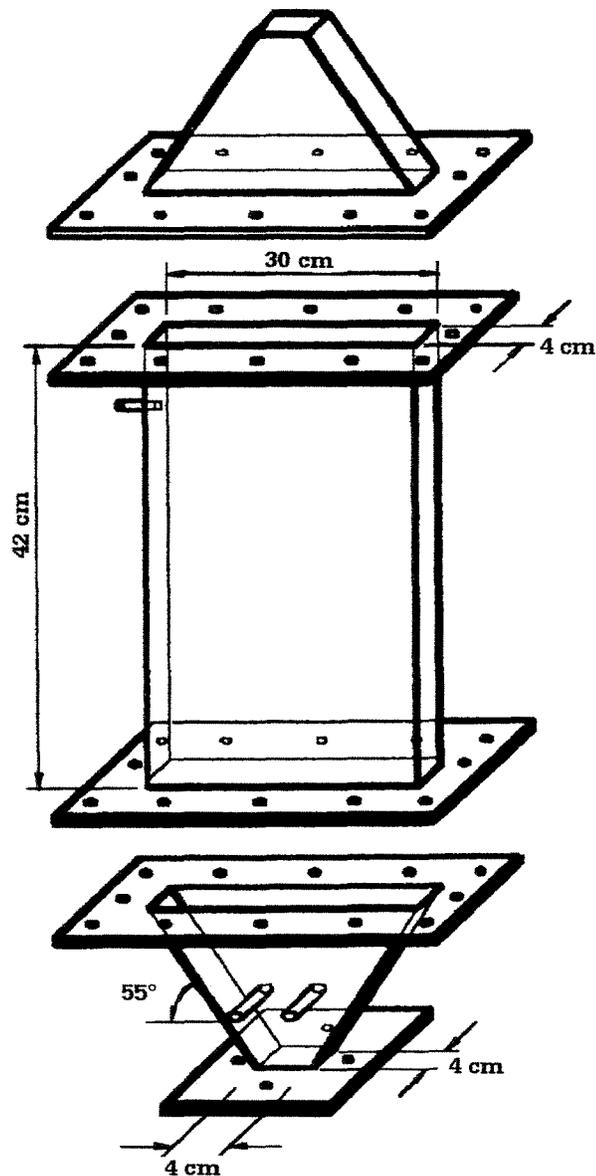


Figura 3.1 – Leito de jorro bidimensional em detalhes.

O leito de jorro utilizado nos experimentos é bidimensional, construído em acrílico. O equipamento consiste basicamente de um leito retangular de paredes verticais planas e de uma base inclinada que são unidos por flanges. As dimensões do leito, apresentadas na Figura 3.1, seguem as relações entre as dimensões propostas por

KALWAR et alli (1988) para garantir uma circulação adequada dos sólidos no leito de jorro bidimensional. A largura do orifício de entrada do ar, 4 cm, na base inclinada de 55°, corresponde à 1/7,5 da largura do leito, 30cm. A espessura do orifício de entrada do ar é igual à espessura do leito, 4cm. Na base inclinada existem dois orifícios, pelos quais são retiradas amostras da região do ânulo durante os ensaios.

3.3.2. Bico Atomizador

O bico atomizador é de duplo fluido, alimentado com uma linha de ar comprimido e outra de suspensão, com mistura interna, trabalhando com baixa pressão de ar, na faixa de 16,2 a 92,6 psi. O atomizador utilizado é da marca Spraying Systems, modelo Sun23. O modelo do atomizador é adequado à geometria do leito, com jato retangular e em forma de leque.

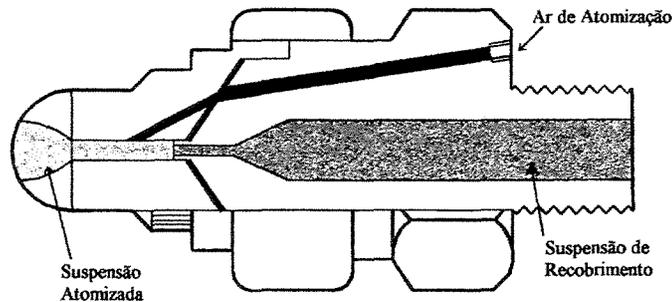


Figura 3.2 – Esquema do bico atomizador.

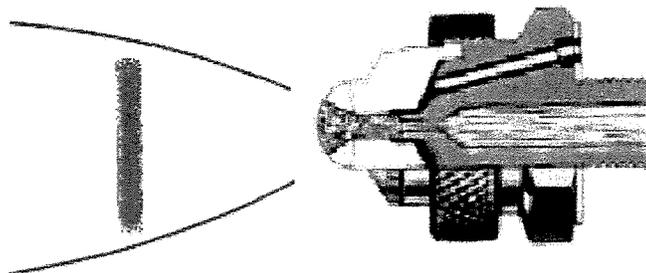


Figura 3.3 – Esquema do jato em forma de leque.

3.3.3. Sistemas de Alimentação

3.3.3.1. Ar de Jorro

O ar responsável pela movimentação da uréia em jorro estável é fornecido por um soprador , modelo CR-8, 7,5 cv com deslocamento de 8 m³/min e pressão máxima de 5,3 psi. Um sistema de aquecimento do ar, composto por três resistências, está localizado na saída do soprador. O soprador é conectado ao leito por uma tubulação, de duas polegadas de diâmetro, com isolamento térmico de lã de vidro.

O controle da vazão na linha de ar de alimentação do jorro é realizado por uma válvula globo. A medida da vazão é obtida através de uma placa de orifício. Com as medidas da queda de pressão na placa e pressão estática da linha, juntamente com uma equação de calibração (OWER e PANKHURST, 1977) da placa, obtém-se a vazão mássica de ar de jorro, pela Equação 3.1.

$$W_g = 13,4255 \frac{\sqrt{\Delta h}}{\sqrt{273,15+T}} - \frac{5,1781}{P} \frac{\sqrt{(\Delta h)^3}}{\sqrt{273,15+T}} \quad (3.1)$$

3.3.3.2. Ar de Atomização

O ar de atomização é fornecido por um compressor de 10 cv, deslocamento de 1,1 m³/min e pressão máxima de 175 psi. A linha de ar de atomização tem diâmetro de uma polegada.

A pressão do ar de atomização é controlada por uma válvula, e a vazão de ar de atomização é medida por uma placa de orifício, que possui a seguinte equação de calibração:

$$W_a = 0,2652 \frac{\sqrt{\Delta h}}{\sqrt{273,15+T}} \quad (3.2)$$

3.3.3.3. Suspensão de Recobrimento

A suspensão de recobrimento é mantida sob agitação magnética e bombeada para o bico atomizador através de uma bomba peristáltica, modelo Masterflex L/S 7523-20, que opera com faixa de vazão de 0,6 a 2300 ml/min.

3.3.4. Sistema Experimental

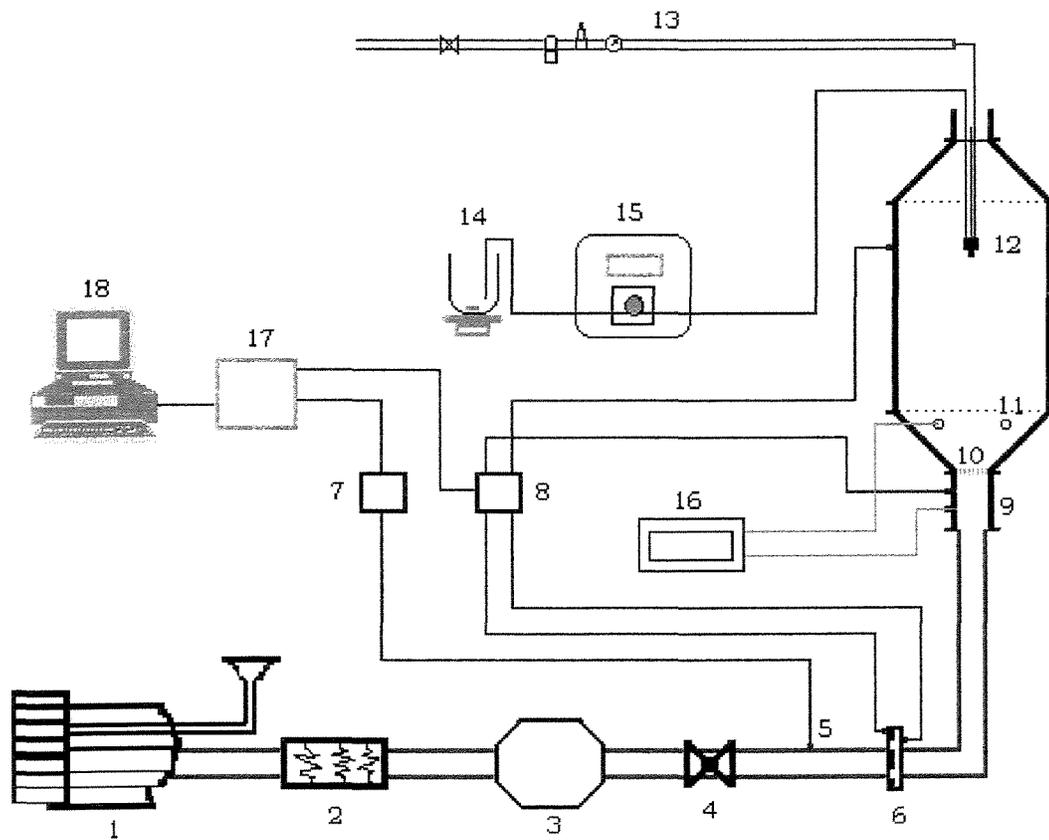


Figura 3.4 – Esquema do Sistema Experimental

O esquema da Figura 3.4 descreve todo o sistema experimental utilizado nos ensaios de recobrimento. O ar é fornecido por um soprador (1), se necessário aquecido por um conjunto de três resistências (2). O resfriador (3) é utilizado quando se deseja trabalhar com temperatura inferior a 55 °C. O fluido refrigerante utilizado é água. A vazão de ar é controlada pela válvula (4) e medida pelo conjunto da pressão estática na linha (5) e a

queda de pressão na placa de orifício (6), acoplados a transdutores diferencial e absoluto (7) e (8), respectivamente. O ar chega à entrada do leito (9), passando pela placa distribuidora (10) que suporta as partículas. A temperatura do ar na entrada do leito e na região do ânulo são acompanhadas pelo indicador de temperatura (16). A queda de pressão no leito é acompanhada pelo transdutor diferencial (8). Os transdutores são acoplados a um sistema de aquisição de dados (17), fornecendo os dados em tempo real e utilizando o software “Labtech Notebook” (18). O bico atomizador (12), de duplo fluido, encontra-se sobre o leito de partículas, recebendo ar da linha de ar comprimido (13) e a suspensão de recobrimento (14) por meio da bomba peristáltica (15). Durante os ensaios são coletadas amostras na região do ânulo por um ponto de coleta (11).

3.4. *Procedimento Experimental*

O procedimento experimental consistiu basicamente em fornecer ar de jorro ao leito vazio nas condições desejadas de vazão de ar de jorro e temperatura. Quando o leito atinge o equilíbrio térmico, a válvula da linha de ar de jorro é fechada, e então o leito é carregado com uréia. Tendo ajustado a vazão de ar de jorro, é fornecido ar de atomização ao bico atomizador, na pressão desejada. A suspensão de recobrimento, a temperatura ambiente, é alimentada ao atomizador, em uma pré-definida vazão de suspensão, iniciando-se o processo de recobrimento da uréia. Durante o recobrimento, são retiradas amostras em intervalos de 15 minutos. As amostras recolhidas pelo coletor posicionado no ânulo, são pesadas em uma balança, para verificar-se a cinética de crescimento da partícula. Ar comprimido é suprido ao atomizador a uma pressão constante. Após 70 min, o sistema de atomização é desligado e deixa-se o leito de uréia jorrando por aproximadamente 5 minutos. Em seguida, desliga-se o sistema de alimentação de ar de jorro e retira-se o produto final do leito, por meio de um orifício na base angulada. O produto final retirado é pesado, para o cálculo da eficiência do processo. A eficiência global do processo foi calculada incluindo-se à massa do produto final, as massas das amostras retiradas durante o ensaio de recobrimento.

3.5. *Planejamento Experimental*

Para analisar a cinética de crescimento da partícula, eficiência do processo, e propriedades da uréia recoberta, um planejamento fatorial completo 2^n foi elaborado, tendo como fatores: vazão de ar de jorro (W_g), temperatura do ar de jorro (T_g), pressão do ar de atomização (P_a) e vazão de suspensão de recobrimento (W_c). As propriedades físicas da uréia recoberta foram determinadas pelas análises de densidade aparente, esfericidade e capacidade de retenção de umidade. Além desses parâmetros, o crescimento e a eficiência de recobrimento são as respostas analisadas no planejamento fatorial. A Tabela 3.3 apresenta os fatores e seus níveis utilizados no planejamento.

Tabela 3.3 – Variáveis Independentes

Variáveis Independentes	Níveis		
	- 1	0	+ 1
W_g (kg/s) $\times 10^2$	1,33	1,50	1,66
T_g (°C)	50	60	70
P_a (Pa) $\times 10^{-5}$	1,38	1,72	2,07
W_c (kg/s) $\times 10^4$	1,077	1,251	1,425

Os valores das variáveis foram determinados em testes preliminares. A faixa de vazão de ar de jorro, a ser utilizada, foi escolhida com a condição de um regime de jorro estável. O valor inferior de temperatura do ar de entrada e valor máximo de vazão de suspensão foram fixados em experimentos preliminares, levando em consideração a higroscopicidade da uréia. A temperatura superior foi limitada por características químicas e físicas do polímero utilizado na suspensão de recobrimento. A pressão de atomização foi determinada em conjunto com os valores de suspensão, de forma que este conjunto proporcionasse uma boa atomização da suspensão de recobrimento, formando pequenas gotículas.

Foram realizados testes preliminares com várias cargas (M_o) de uréia para definir a carga de uréia a ser utilizada em todos os ensaios do planejamento, sendo $M_o = 1,2$ kg a que apresentou melhor comportamento fluidodinâmico, principalmente durante o recobrimento. O tempo de processo (70 min) foi determinado de forma que na condição de menor vazão de suspensão (W_c), considerando uma eficiência de 100 %, o crescimento da

partícula fosse suficiente para ser caracterizado um recobrimento em filme, de 2 a 8 % em massa.

A Tabela 3.4 apresenta a relação dos experimentos realizados, seguindo um planejamento de 2^4 , com quatro pontos centrais que determinam a reprodutibilidade do processo. As variáveis independentes estão codificadas e a ordem de realização dos ensaios foi determinada por sorteio.

Tabela 3.4 – Planejamento Experimental

Ensaio	Ordem	W_g	T_g	P_a	W_c
1	18	-1	-1	-1	-1
2	6	+1	-1	-1	-1
3	2	-1	+1	-1	-1
4	7	+1	+1	-1	-1
5	11	-1	-1	+1	-1
6	5	+1	-1	+1	-1
7	9	-1	+1	+1	-1
8	14	+1	+1	+1	-1
9	1	-1	-1	-1	+1
10	12	+1	-1	-1	+1
11	16	-1	+1	-1	+1
12	17	+1	+1	-1	+1
13	13	-1	-1	+1	+1
14	20	+1	-1	+1	+1
15	3	-1	+1	+1	+1
16	15	+1	+1	+1	+1
17	19	0	0	0	0
18	4	0	0	0	0
19	10	0	0	0	0
20	8	0	0	0	0

3.6. Metodologia Experimental

3.6.1. Determinação da Eficiência do Processo e Crescimento da Partícula

A eficiência do processo (η) de recobrimento foi calculada utilizando a definição de KUCHARSKI e KMIÉC (1988), para o recobrimento de placebos em leite de jorro.

$$\eta = \frac{\text{massa de sólidos aderida às partículas}}{\text{massa total de sólidos adicionada ao leito}} = \frac{M_f - M_o}{W_c c_s t} \quad (3.3)$$

O crescimento da partícula (δ), foi obtido pela equação (3.4)

$$\delta = \frac{M_f - M_o}{M_o} \times 100 \quad (3.4)$$

3.6.2. Cinética de Crescimento da Partícula

Para analisar a cinética de recobrimento, uma metodologia foi desenvolvida com base nos estudos de KUCHARSKI e KMIÉC (1988), OLIVEIRA (1992) e AYUB (1993).

O processo é iniciado com uma determinada carga de partículas a uma taxa constante de alimentação de suspensão de recobrimento. Em tempos pré-determinados são retiradas amostras, que são pesadas.

A análise do crescimento das partículas em função do tempo de processo é realizada por um modelo desenvolvido a partir do balanço de massa de sólidos no leito.

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Massa inicial de} \\ \text{uréia no leito} \end{array} \right\} + \left\{ \begin{array}{l} \text{Massa de recobrimento} \\ \text{adicionada} \end{array} \right\} = \left\{ \begin{array}{l} \text{Massa de uréia} \\ \text{recoberta} \end{array} \right\} + \left\{ \begin{array}{l} \text{Perdas} \\ \text{por exaustão} \end{array} \right\}$$

$$M_o + W_c c_s t = M_F + E t \quad (3.5)$$

$$(M_f - M_o) = t (W_c c_s - E) \quad (3.6)$$

Com a definição de KUCHARSKI e KMIÉC (1988), para a eficiência do processo:

$$\eta = \frac{M_f - M_o}{W_c c_s t} = \frac{W_c c_s - E}{W_c c_s t} \quad (3.7)$$

Reescrevendo a equação (3.7), têm-se:

$$E = (1 - \eta)W_c c_s \quad (3.8)$$

Substituindo a equação (3.8) na equação (3.5), obtém-se:

$$M_f = M_o + W_c c_s t \eta \quad (3.9)$$

Considerando as hipóteses ao modelo:

- não ocorre quebra das partículas de uréia;

- o número de partículas permanece constante no leito para cada batelada, pode-se dividir a equação (3.9) por M_o , obtendo-se:

$$\frac{M_f}{M_o} = 1 + \frac{\eta W_c c_s t}{M_o} \quad (3.10)$$

Definindo $M_i = n_p \overline{m_{p,i}}$,

Assim: $M_f = n_p \overline{m_{p,f}}$ e $M_o = n_p \overline{m_{p,o}}$.

Substituindo a definição acima na equação (3.10), obtém-se:

$$\frac{\overline{m_{p,f}}}{\overline{m_{p,o}}} = 1 + \frac{\eta W_c c_s t}{M_o} \quad (3.11)$$

ou seja:

$$\frac{\overline{m_{p,i}}}{\overline{m_{p,o}}} = 1 + \frac{\eta_i W_c c_s}{M_o} t_i \quad (3.12)$$

para cada instante i do processo.

Se a eficiência η do processo, se apresentar constante durante o processo de recobrimento, pode-se escrever a equação (3.12) da seguinte forma:

$$\frac{\overline{m_{p,i}}}{m_{p,o}} = 1 + K_l t_i \quad (3.13)$$

Em que:
$$K_l = \frac{\eta W_c c_s}{M_o} \quad (3.14)$$

K_l é o coeficiente de crescimento linear da partícula.

E a massa média de cada partícula é dada pela equação (3.15).

$$\overline{m_{p,i}} = \frac{1}{n_p} \sum_{j=1}^k m_{p,i,j} \quad (3.15)$$

3.6.3. Determinação da Esfericidade

A esfericidade das partículas de uréia foram medidas antes e após o recobrimento com o intuito de avaliar a regularidade da distribuição do filme sobre a superfície da partícula.

O método utilizado para as medidas de esfericidade, foi o método desenvolvido por PEÇANHA E MASSARANI (1986). A esfericidade é definida como a razão entre o maior diâmetro inscrito e o menor diâmetro circunscrito ao contorno da projeção da partícula sobre um plano de repouso estável.

$$\phi = \frac{d_{CI}}{d_{CC}} \quad (3.16)$$

3.6.4. Determinação da Densidade Aparente do Leito

A densidade aparente do leito está diretamente relacionada ao o volume ocupado pelo fertilizante durante o manuseio, transporte e principalmente no armazenamento. A densidade aparente do leito é definida como a razão entre uma determinada massa de sólidos e o volume ocupado por essa massa de partículas.

3.6.5. Teste de Absorção-Penetração

Absorção de umidade ou higroscopicidade é uma propriedade crítica para fertilizantes. A escoabilidade dos fertilizantes durante a aplicação no campo e no armazenamento a granel é fortemente influenciada pelas propriedades higroscópicas desses fertilizantes.

O teste de absorção-penetração serve para avaliar o grau de tolerância de umidade, uma vez que os fertilizantes são armazenados a granel expostos a umidade atmosférica. Como resultado do teste, pode-se determinar com que taxa a umidade é absorvida pelo fertilizante, a profundidade umedecida de coluna de fertilizante e como a deterioração física do grânulo progride na coluna de fertilizante.

O método desenvolvido pela TVA, consiste em expor a superfície mássica do fertilizante, em recipientes sem tampa, de área conhecida à temperatura e umidade controladas por determinado tempo. Para a uréia as condições são de 80 % de umidade relativa a 30 °C por 72 horas. Através do teste pode-se avaliar:

- (1) umidade absorvida por unidade de área de exposição (mg água/cm^2);
- (2) altura da penetração da umidade (cm);
- (3) capacidade de retenção de umidade (mg água/cm^3).

A capacidade de retenção representa a máxima quantidade de umidade que o grânulo pode absorver antes que se inicie o molhamento e a umidade seja transferida para o grânulos adjacentes, por ação capilar. Quanto maior a retenção de umidade no fertilizante, maiores são as taxas de absorção.

As capacidades de retenção dos fertilizantes foram determinadas através da exposição das amostras de uréia a ambientes com umidade relativa controlada por meio de soluções salinas saturadas, em determinada temperatura. Foram utilizados frascos de 500 ml, contendo 80 ml de soluções saturadas de sulfato de amônio, que segundo GREENSPAN (1977) a 30 °C gera uma umidade relativa de equilíbrio de 80 %.

As amostras foram colocadas em tubos de ensaio, com área transversal de 2,27 cm² e 12 cm de altura, e introduzidos em um suporte adequado nos frascos de 500 ml, de modo a ficarem firmes. A metodologia aplicada consistiu em pesar os tubos de ensaio vazios, enchê-los com as amostras de uréia e pesar novamente, utilizando-se uma balança analítica; introduzir os tubos de ensaio com as amostras de uréia nos frascos que foram acondicionados em estufa de BOD, faixa de trabalho de -15 a 55 °C, por 72 horas. Após alcançado o tempo, cada tubo de ensaio é pesado, do qual obteve-se a quantidade de água absorvida pela amostra, e mediu-se com auxílio de uma régua a profundidade que a umidade atingiu na coluna de fertilizante, que é claramente visível pela alteração de cor e aspecto do grânulos. Tendo os valores de água absorvida, calculou-se o valor da umidade absorvida por área de exposição dividindo-se pela área exposta da amostra no tubo de ensaio; a altura foi medida diretamente como descrito acima, assim dividindo-se a umidade absorvida por área de exposição pela altura de penetração da umidade obteve-se a capacidade de retenção de umidade do fertilizante.

3.6.6 – Teste de Dissolução da Uréia em Água

Para estudar a cinética de dissolução da uréia recoberta em água, com objetivo de verificar a taxa de liberação (dissolução) da uréia através do filme obtido com a suspensão a base de Eudragit® desenvolvida foram realizados testes de dissolução da uréia em água destilada.

Os testes consistiram em colocar 1,0 g de uréia recoberta em um erlen meyer contendo 50 ml de água destilada, a temperatura constante de 25 °C. A liberação da uréia recoberta foi acompanhada até a completa dissolução das partículas.

3.6.7 – Observação da Qualidade em Microscópio

Através de um microscópio óptico, Microscópio Stereozoom com ampliação de 40x, observou-se a superfície revestida da uréia, analisando a homogeneidade e a uniformidade, bem como irregularidades da superfície do grânulo de uréia antes e após o recobrimento.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. Ensaio Preliminares do Leito de Jorro

Antes dos ensaios para recobrimento da uréia, foram feitos testes com o leito de jorro para caracterizar a sua fluidodinâmica. Os testes foram realizados para a base angulada com dois ângulos diferentes, de 50° e 55° . As Figuras 4.1 e 4.2 mostram a queda de pressão no leito versus a vazão de alimentação do ar de jorro.

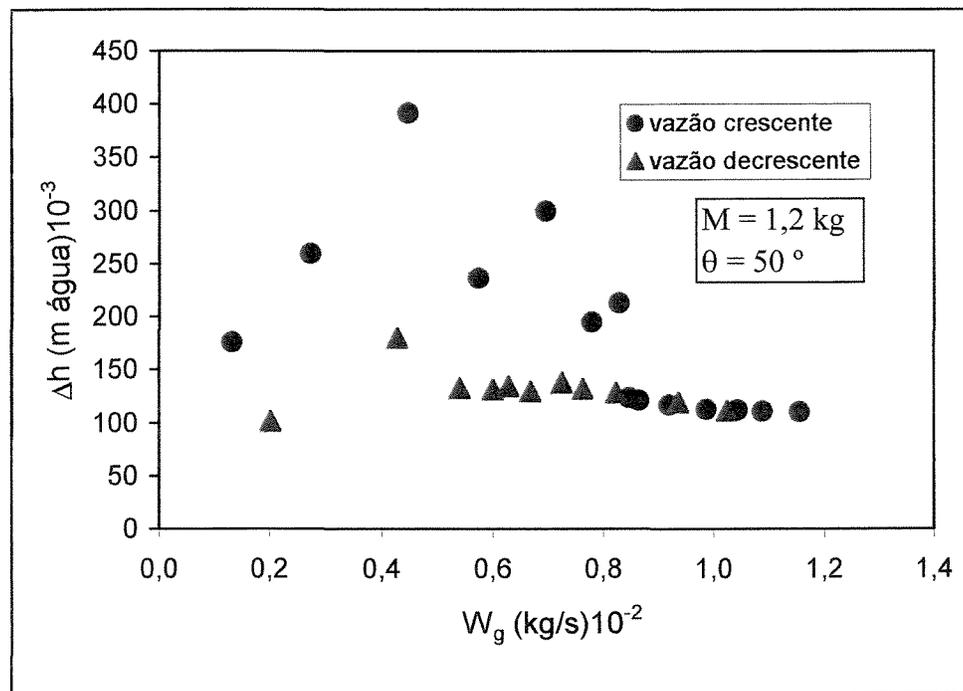


Figura 4.1 – Fluidodinâmica da uréia em leito de jorro com base angulada de 50° .

Os testes com a base angulada de 55° foram os que forneceram melhores resultados, em termos da estabilidade do leito e boa circulação das partículas de uréia. Logo, o processo de revestimento foi realizado com a base de ângulo de 55° .

Também foi feita a caracterização da fluidodinâmica do leito de jorro com o bico atomizador de suspensão, pressurizando ar sobre o leito de uréia. Constatou-se que a presença do bico atomizador não altera a sua fluidodinâmica, para a pressão de ar aplicada, obtendo-se o regime de jorro estável, como pode-se observar na Figura 4.3.

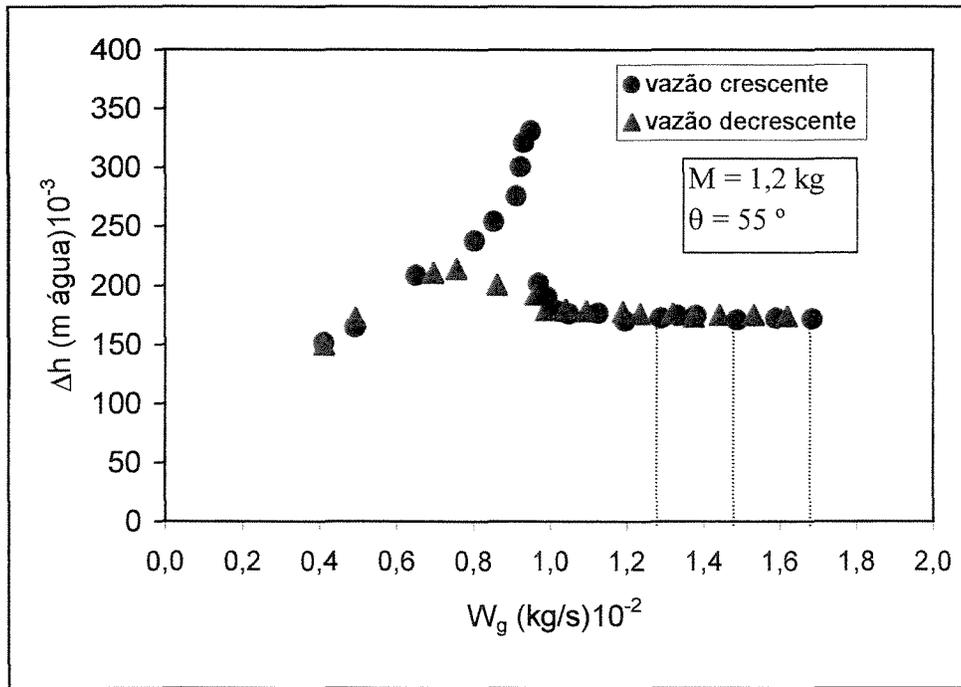


Figura 4.2 – Fluidodinâmica da uréia em leito de jorro com base angulada de 55° .

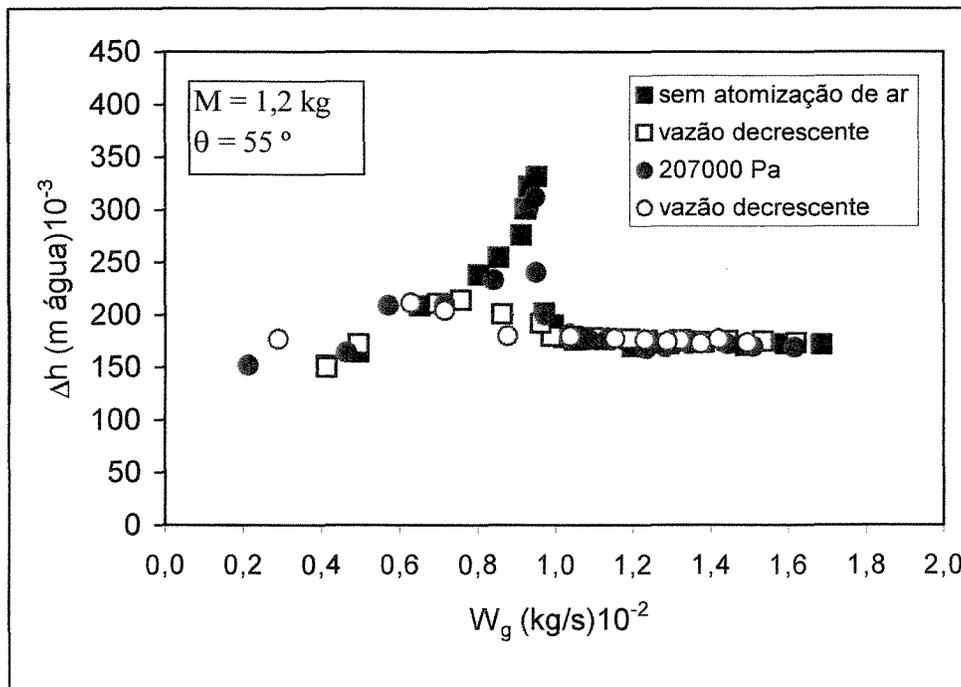


Figura 4.3 – Fluidodinâmica da uréia em leito de jorro sem e com atomização de ar.

As vazões de ar de jorro utilizadas no planejamento experimental, conforme a Tabela 3.2, correspondem à operação de jorro estável, o que pode ser visto na Figura 4.2.

4.2. Resultados de Eficiência e Crescimento

O processo de recobrimento de uréia foi inicialmente avaliado através da eficiência (η) e do crescimento da partícula (δ), conforme definidos pelas equações (3.3) e (3.4). Os resultados obtidos para cada ensaio do planejamento experimental estão relacionados na Tabela 4.1.

Tabela 4.1. – Resultados de Eficiência e Crescimento de Partícula.

Ensaio	W_g	T_g	P_a	W_c	η (%)	δ (%)
1	-1	-1	-1	-1	72,74	3,29
2	+1	-1	-1	-1	88,39	4,00
3	-1	+1	-1	-1	55,39	2,50
4	+1	+1	-1	-1	54,87	2,48
5	-1	-1	+1	-1	63,16	2,85
6	+1	-1	+1	-1	52,06	2,35
7	-1	+1	+1	-1	61,32	2,77
8	+1	+1	+1	-1	76,05	3,44
9	-1	-1	-1	+1	79,80	4,83
10	+1	-1	-1	+1	71,01	4,25
11	-1	+1	-1	+1	54,16	3,24
12	+1	+1	-1	+1	51,66	3,09
13	-1	-1	+1	+1	87,30	5,22
14	+1	-1	+1	+1	80,47	4,81
15	-1	+1	+1	+1	75,88	4,54
16	+1	+1	+1	+1	67,25	4,03
17	0	0	0	0	64,38	3,38
18	0	0	0	0	64,06	3,37
19	0	0	0	0	66,44	3,49
20	0	0	0	0	69,61	3,66

Como pode ser observado na Tabela 4.1, os valores obtidos para a eficiência estão em um grande intervalo, que variam de 51 % a 88 %, dos quais a maioria está na faixa considerada adequada, de acordo com a literatura. De fato, valores de $\eta < 65$ % não são considerados economicamente viáveis. Os valores obtidos para o crescimento da partícula encontram-se em um intervalo de 2 a 5 %, o que bem caracteriza um recobrimento em filme.

Como a eficiência e o crescimento estão diretamente interligados, uma vez que o crescimento é proporcional a massa de sólidos adicionada ao leito de partículas, será analisada quantitativamente apenas a eficiência do processo.

Observou-se durante os ensaios, que maior vazão de ar de jorro e/ou maior temperatura favorecem a elutriação de suspensão seca antes de atingir a partícula. Enquanto que em condições de menor temperatura e/ou menor pressão de atomização ocorreram perdas mais significativas na parede do leito.

As Figuras 4.4 a 4.9 exibem a análise paramétrica de tendência para os resultados obtidos para a eficiência do processo.

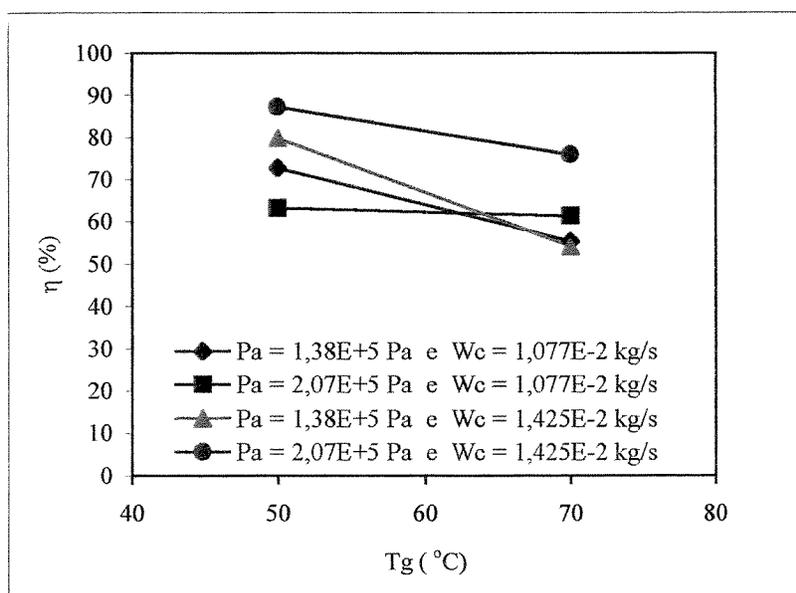


Figura 4.4 - Eficiência para vazão de ar jorro de $1,33 \cdot 10^{-2}$ kg/s.

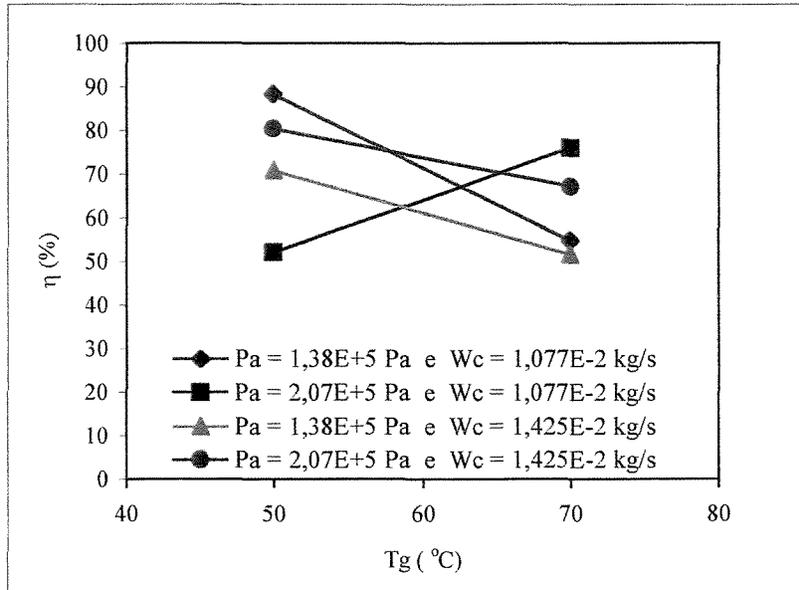


Figura 4.5 - Eficiência para vazão de ar jorro de $1,66 \cdot 10^{-2}$ kg/s.

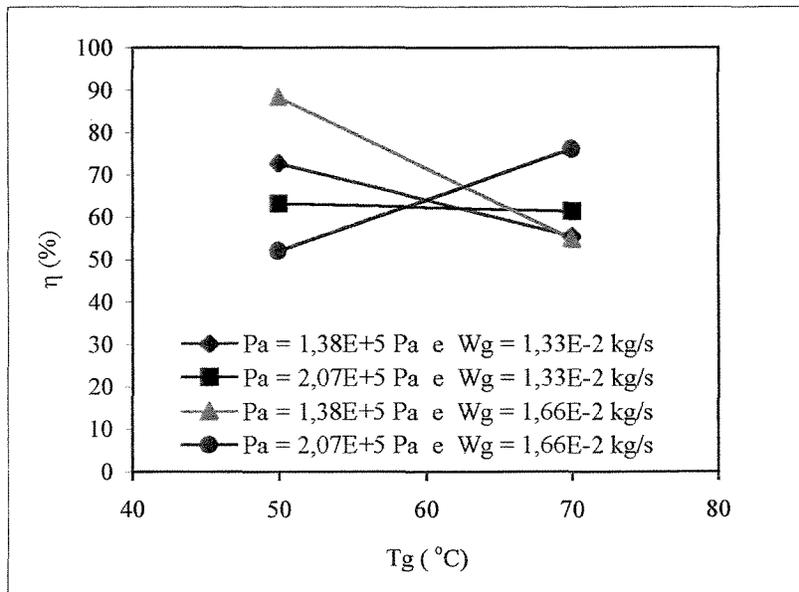


Figura 4.6 - Eficiência para vazão de suspensão de $1,077 \cdot 10^{-2}$ kg/s

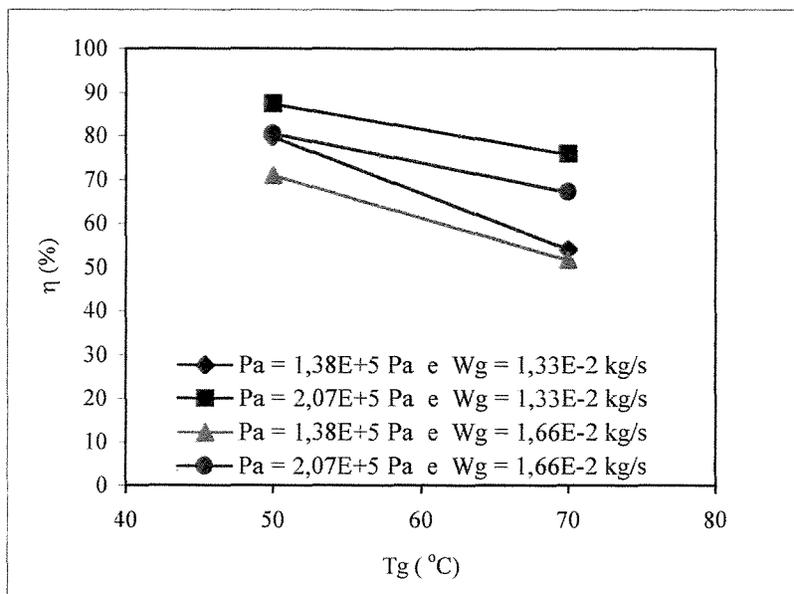


Figura 4.7 - Eficiência para a vazão de suspensão de $1,425 \cdot 10^{-2}$ kg/s.

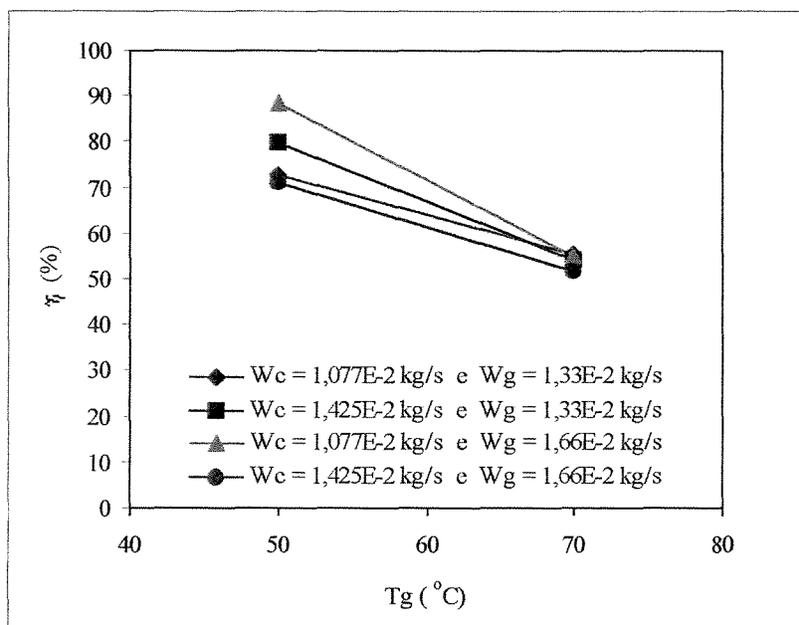


Figura 4.8 - Eficiência para a pressão de ar atomização de $1,38 \cdot 10^{+5}$ Pa.

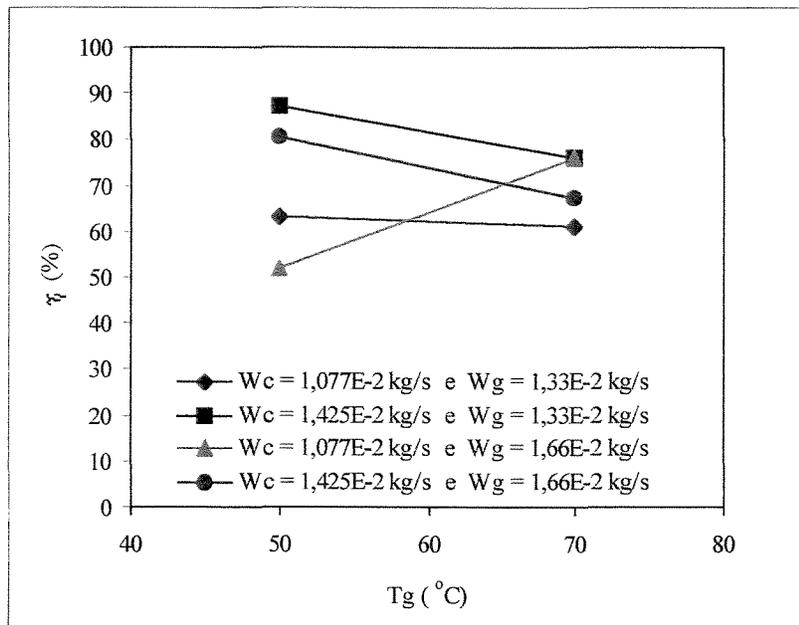


Figura 4.9 - Eficiência para a pressão de ar de atomização de $2,07 \cdot 10^{+5}$ Pa.

Como pode se observar, nas Figuras 4.4 a 4.9, a análise paramétrica gráfica torna-se difícil, pois envolve 4 variáveis e pelo comportamento obtido, deve haver influências significativas de interações entre as variáveis operacionais na eficiência do recobrimento. Se todos os gráficos se apresentassem como as Figuras 4.7 e 4.8, mesmo sendo envolvidas as 4 variáveis, a análise seria possível pelo gráfico, mas isto não ocorre nas Figuras 4.4, 4.5, 4.6 e 4.9.

A dificuldade da análise se deve por um comportamento diferenciado obtido para cada condição. Ocorrendo o cruzamento de tendências, sugere a evidência de forte influência de interações das variáveis nos resultados. Assim para um estudo mais conclusivo, a eficiência foi analisada através de métodos estatísticos para o planejamento experimental realizado.

4.2.1. Análise da Eficiência do Processo através do Planejamento Experimental

De forma a se verificar a influência das variáveis investigadas sobre a eficiência do processo, realizou-se uma análise estatística, utilizando-se o programa “Statistica”.

A Tabela 4.2 apresenta os efeitos das variáveis independentes na resposta, para um modelo de 1ª ordem com três interações, com um limite de confiança de 95 %. Os termos grifados, na Tabela 4.2, correspondem aos termos sem significância estatística. O efeito é considerado sem significância estatística quando seu valor for inferior ao desvio do efeito, ou quando os limites de confiança apresentam sinais contrários, ou seja, não há evidência suficiente para saber o verdadeiro valor do parâmetro.

Tabela 4.2 – Estimativa dos efeitos para a eficiência do processo.

Variáveis Independentes	Efeitos Estimados	Desvio Padrão	Limite de Confiança – 95 %	Limite de Confiança + 95 %
Média	67,800	0,571	65,983	69,617
X1: Wg	-0,999	1,276	-5,061	3,064
X2: Tg	-12,294	1,276	-16,356	-8,231
X3: Pa	4,434	1,276	0,371	8,496
X4: Wc	5,443	1,276	1,381	9,506
X1 × X2	1,769	1,276	-2,294	5,831
X1 × X3	-1,959	1,276	-6,021	2,104
X1 × X4	-5,689	1,276	-9,751	-1,626
X2 × X3	11,671	1,276	7,609	15,734
X2 × X4	-5,113	1,276	-9,176	-1,051
X3 × X4	9,134	1,276	5,071	13,196
X1 × X2 × X3	4,239	1,276	0,176	8,301
X1 × X2 × X4	-0,646	1,276	-4,709	3,416
X1 × X3 × X4	0,916	1,276	-3,146	4,978
X2 × X3 × X4	-6,584	1,276	-10,646	-2,521

X1, X2, X3 e X4 são as variáveis codificadas definidas pelas equações 4.1 a 4.4:

$$X1 = \frac{W_g - 1,50 \times 10^{-2}}{0,16 \times 10^{-2}} \quad (4.1)$$

$$X2 = \frac{T_g - 60}{10} \quad (4.2)$$

$$X3 = \frac{P_a - 1,72 \times 10^{+5}}{0,35 \times 10^{+5}} \quad (4.3)$$

$$X4 = \frac{W_c - 1,251 \times 10^{-2}}{0,174 \times 10^{-2}} \quad (4.4)$$

A estimativa dos efeitos para a eficiência do processo apresentou efeitos positivos na variável resposta para a pressão de atomização (X3: Pa), vazão de suspensão de recobrimento (X4: Wc), e as interações X2×X3, X3×X4 e X1×X2×X3. Os efeitos negativos na eficiência são dados pela temperatura (X2: Tg) e as interações: X1×X4, X2×X4 e X2×X3×X4.

A significância dos efeitos individuais e combinados das variáveis independentes é confirmada no gráfico de pareto (gráfico de barras), conforme ilustrado na Figura 4.10, onde os efeitos estatisticamente significativos para a eficiência estão à direita da reta vertical indicativa do limite de confiança de 95 %. Os efeitos significativos serão utilizados no correlacionamento de um modelo empírico.

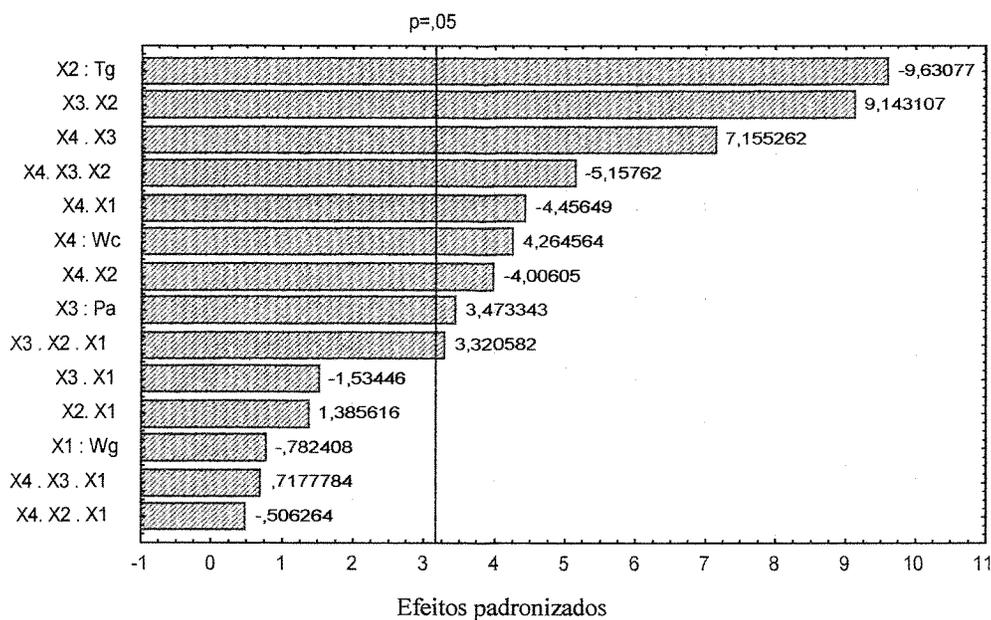


Figura 4.10 – Diagrama de Pareto para a Eficiência do Processo.

Através do diagrama de pareto podemos também visualizar quais termos apresentam maior influência na resposta.

Como pode ser verificado no diagrama a variável (X1: Wg) , vazão de ar de jorro, não apresentou efeitos significativos, bem como as interações X1×X2, X1×X3, X1×X2×X4, X1×X3×X4. Estes termos podem então ser eliminados do modelo estatístico, que pode ser apresentado em função apenas das variáveis que influenciam na resposta. A Tabela 4.3 apresenta os valores dos coeficientes de regressão para o modelo codificado, estatisticamente significativo.

Tabela 4.3 – Coeficientes de regressão para o modelo estatístico da eficiência.

Variáveis Independentes	Coefficientes de Regressão	Desvio Padrão
Média	67,80	0,57
X2: Tg	-6,15	0,64
X3: Pa	2,22	0,64
X4: Wc	2,72	0,64
X1 × X4	-2,84	0,64
X2 × X3	5,83	0,64
X2 × X4	-2,56	0,64
X3 × X4	4,57	0,64
X1 × X2 × X3	2,12	0,64
X2 × X3 × X4	-3,29	0,64

A equação (4.5) corresponde ao modelo estatístico codificado para a resposta eficiência.

$$\eta = 67,80 - 6,15X_2 + 2,22X_3 + 2,72X_4 - 2,84X_1X_4 + 5,83X_2X_3 - 2,56X_2X_4 + 4,57X_3X_4 + 2,12X_1X_2X_3 - 3,29X_2X_3X_4 \quad (4.5)$$

A significância estatística do modelo representado na equação (4.5) é determinada pela análise de variância, conforme indicado na Tabela 4.4. A análise de variância do modelo estatístico para a eficiência do processo foi realizada segundo BRUNS,

SCARMINO e BARROS NETO, (1996). A percentagem de variação explicada pela regressão foi de $\Gamma^2 = 0,9048$ em relação ao valor máximo explicável de 99,18 %. Através do teste F, comparando o $F_{\text{calculado}} = 10,55$, isto é, a razão entre a média quadrática da regressão e a média quadrática dos resíduos, com o F_{tabelado} , $F_{9,10} = 3,02$, observa-se que a regressão é significativa apresentando um ajuste de 81,9 %.

Tabela 4.4 – Análise da Variância.

Fonte de Variação	Soma Quadrática	Número de graus de Liberdade	Média Quadrática
Regressão	2159,60	9	239,96
Resíduos	227,31	10	22,73
Falte de Ajuste	207,76	7	29,68
Erro Puro	19,55	3	6,52
Total	2386,91	19	

A comparação entre os valores experimentais e calculados através do modelo de 1ª ordem para a eficiência é ilustrado na Figura 4.11. Verifica-se uma distribuição dos pontos em torno da reta ideal, sem tendências, confirmando juntamente com a análise da variância (ANOVA) um ajuste satisfatório entre os valores observados e os preditos.

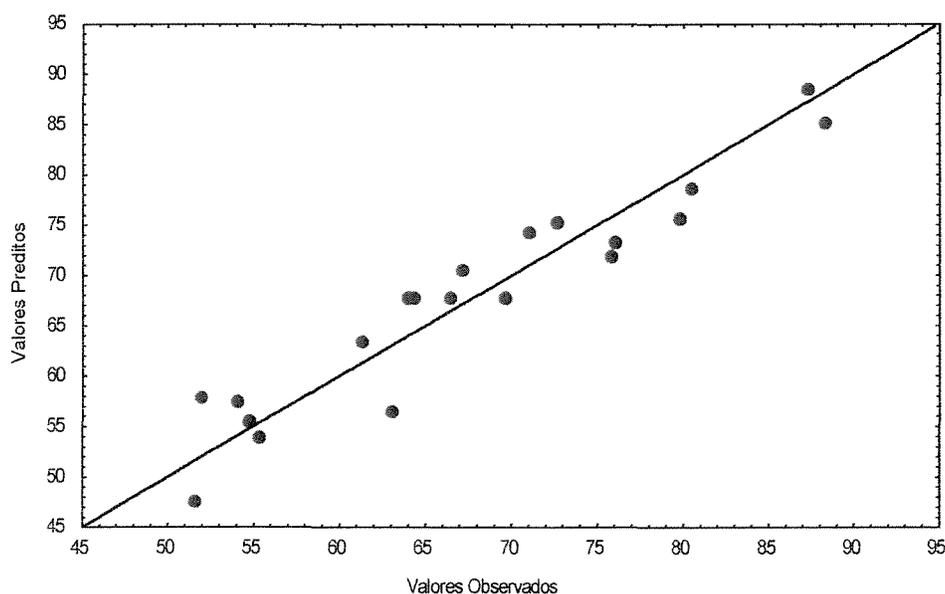


Figura 4.11 – Valores preditos versus valores observados.

A Figura 4.12 apresenta uma distribuição aleatória dos resíduos, indicando que o modelo representa adequadamente as variações da eficiência.

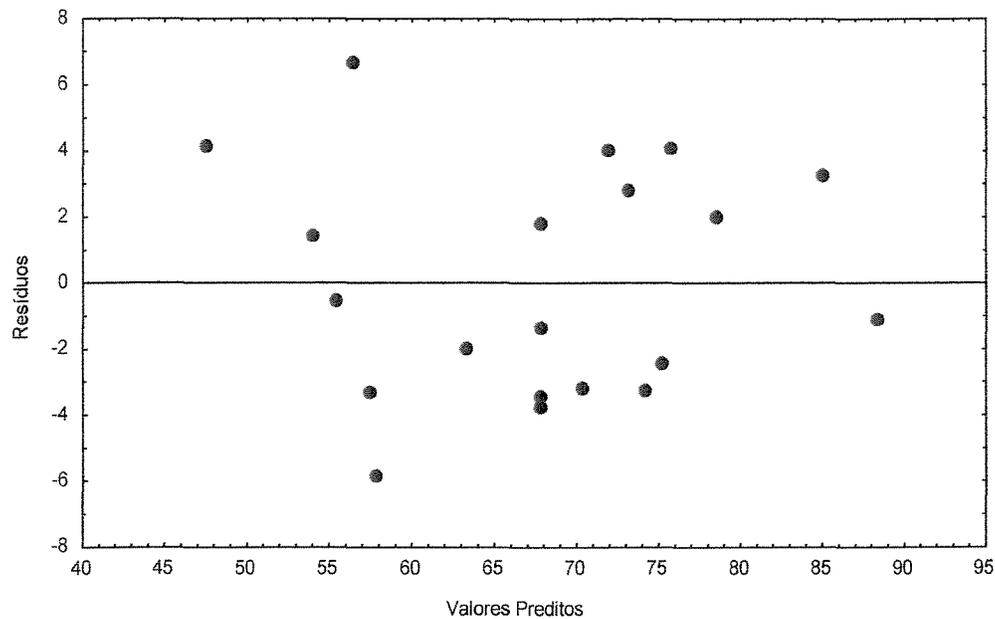


Figura 4.12 – Distribuição dos resíduos.

As Figuras 4.13 a 4.24 representam respectivamente a superfície de resposta e os contornos descritos pela equação (4.5) para a eficiência em função das variáveis codificadas.

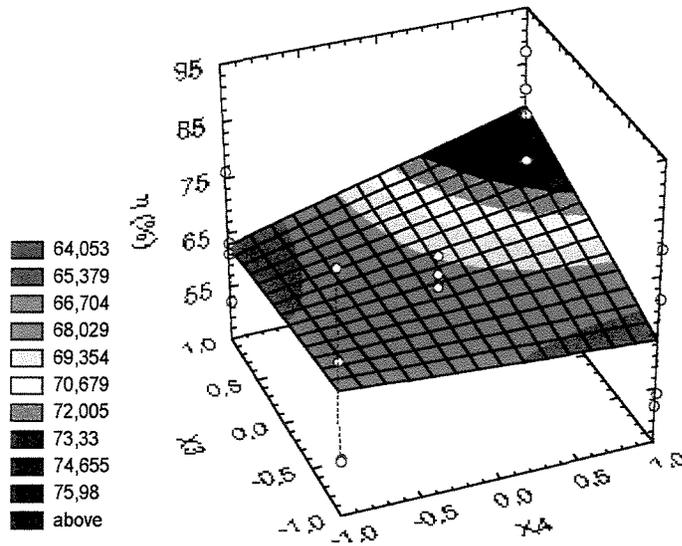


Figura 4.13 – Superfície de Resposta da Eficiência para $X_1 = 0$ e $X_2 = 0$.

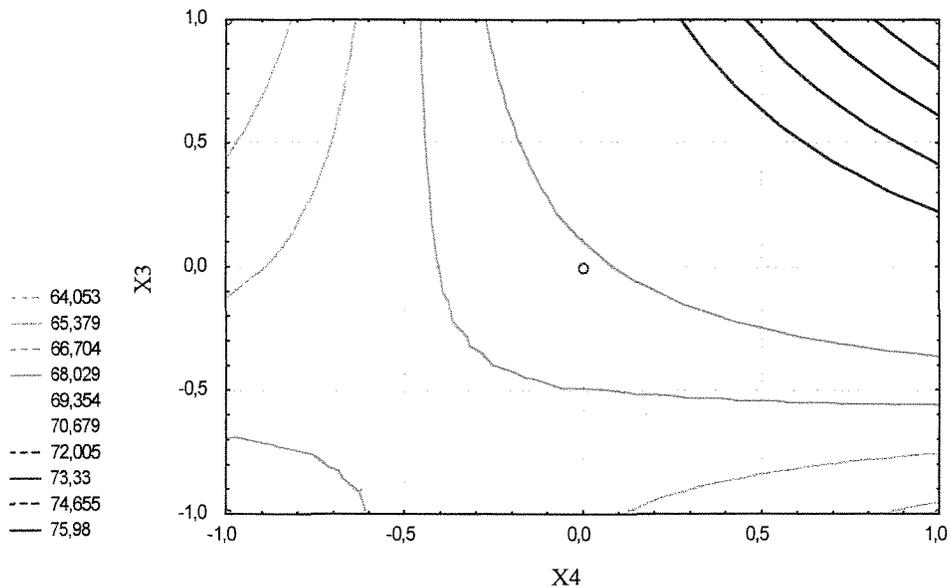


Figura 4.14 – Contorno da Superfície para $X_1 = 0$ e $X_2 = 0$.

Através das Figuras 4.13 e 4.14 observa-se claramente a influência positiva da pressão de atomização (X_3 : Pa) e da vazão de suspensão de recobrimento (X_4 : Wc) na eficiência do processo.

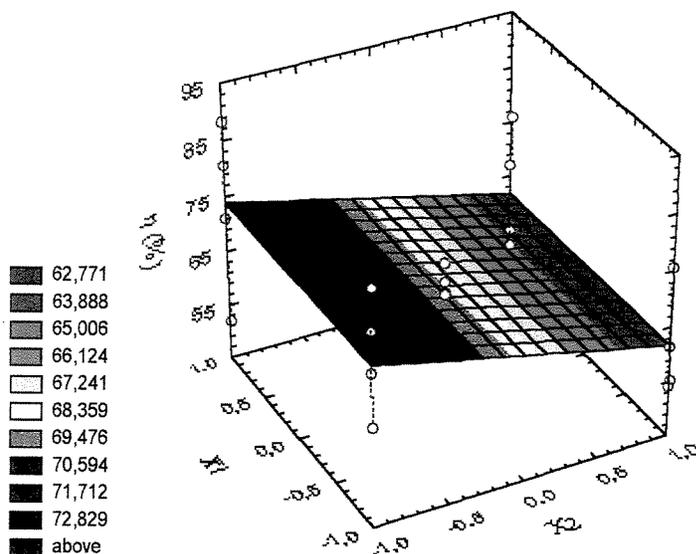


Figura 4.15 – Superfície de Resposta da Eficiência para $X_3 = 0$ e $X_4 = 0$.

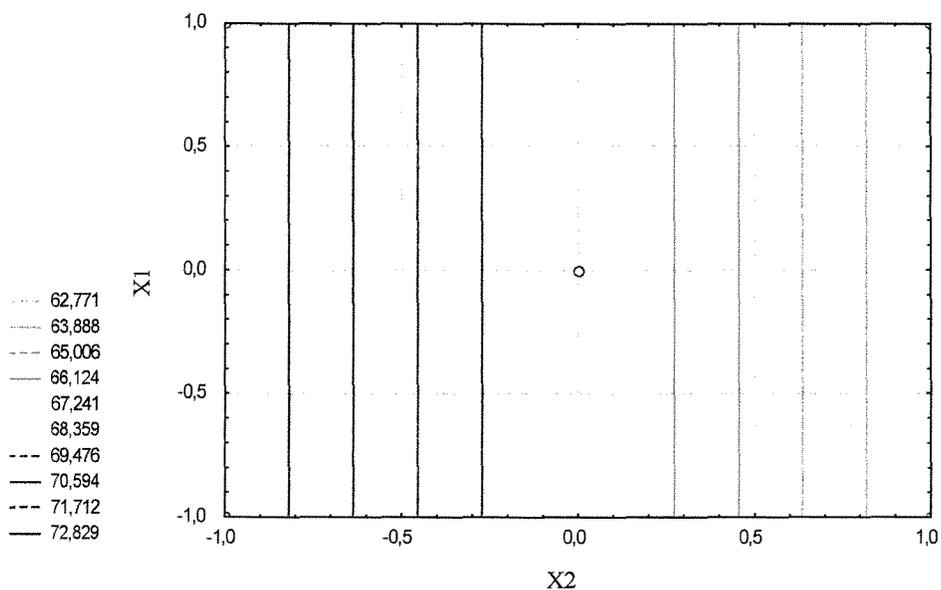


Figura 4.16 – Contorno da Superfície para $X_3 = 0$ e $X_4 = 0$.

As Figuras 4.15 e 4.16 exibem a ausência da influência da vazão de ar de jorro (X_1 : W_g) e influência negativa da temperatura (X_2 : T_g) na eficiência do processo.

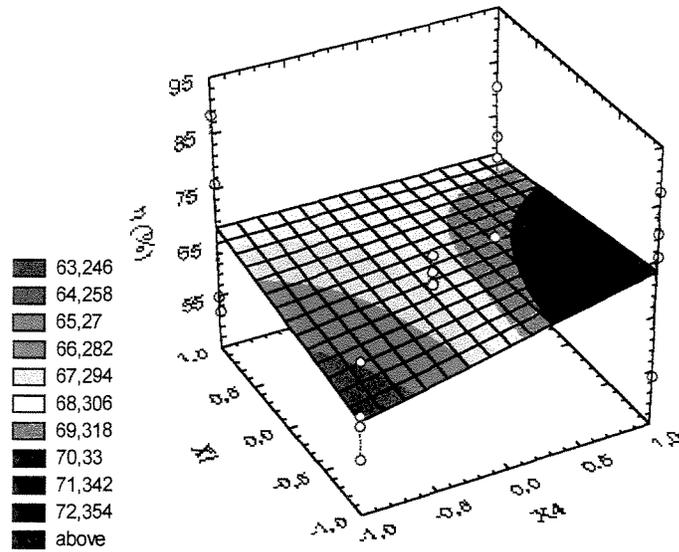


Figura 4.17 – Superfície de Resposta da Eficiência para $X_2 = 0$ e $X_3 = 0$.

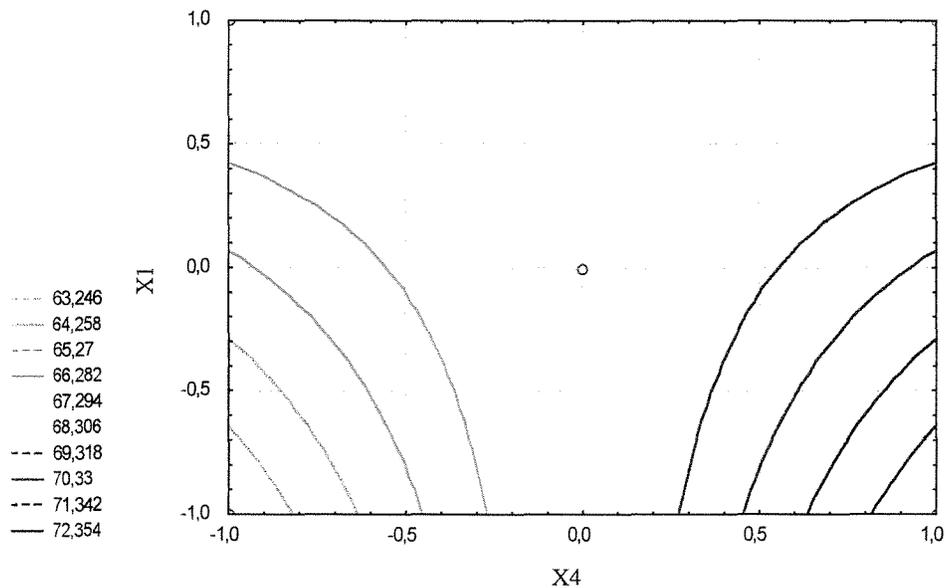


Figura 4.18 – Contorno da Superfície para $X_2 = 0$ e $X_3 = 0$.

A eficiência do processo é influenciada positivamente pela vazão de suspensão de recobrimento (X_4 : W_c) e negativamente pela vazão de ar de jorro (X_1 : W_g), como mostram as Figuras 4.17 e 4.18.

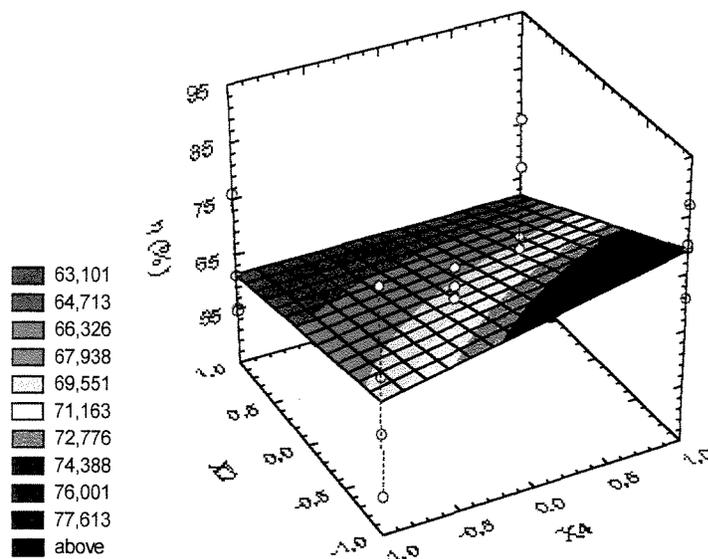


Figura 4.19 – Superfície de Resposta da Eficiência para $X1 = 0$ e $X3 = 0$.

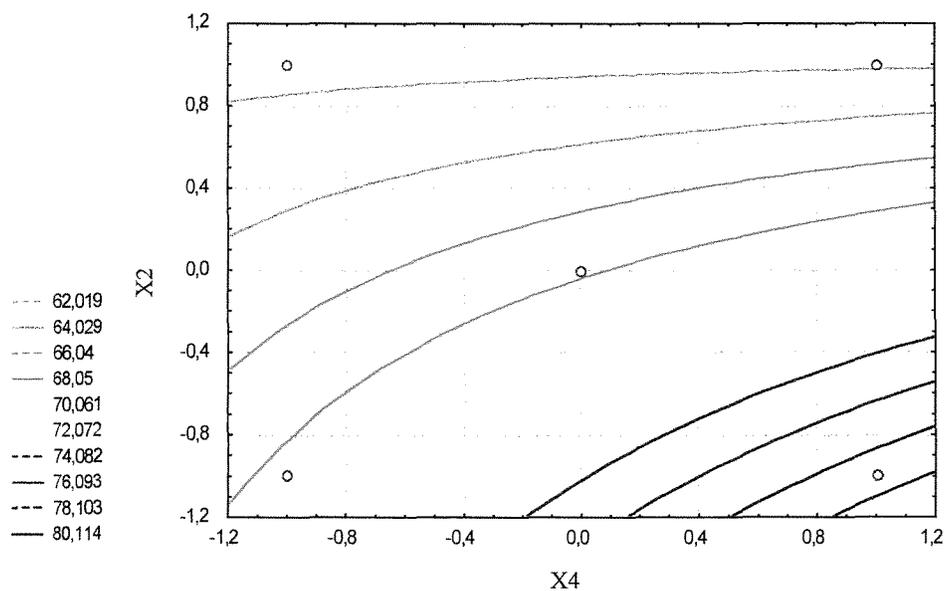


Figura 4.20 – Contorno da Superfície para $X1 = 0$ e $X3 = 0$.

As Figuras 4.19 e 4.20 mostram a influência positiva da vazão de suspensão de recobrimento ($X4: Wc$) e a negativa da temperatura ($X2: Tg$) na eficiência do processo.

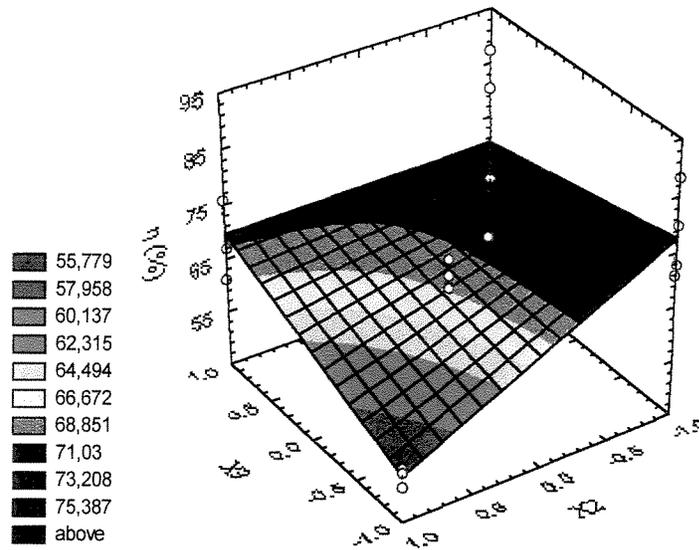


Figura 4.21 – Superfície de Resposta da Eficiência para $X1 = 0$ e $X4 = 0$.

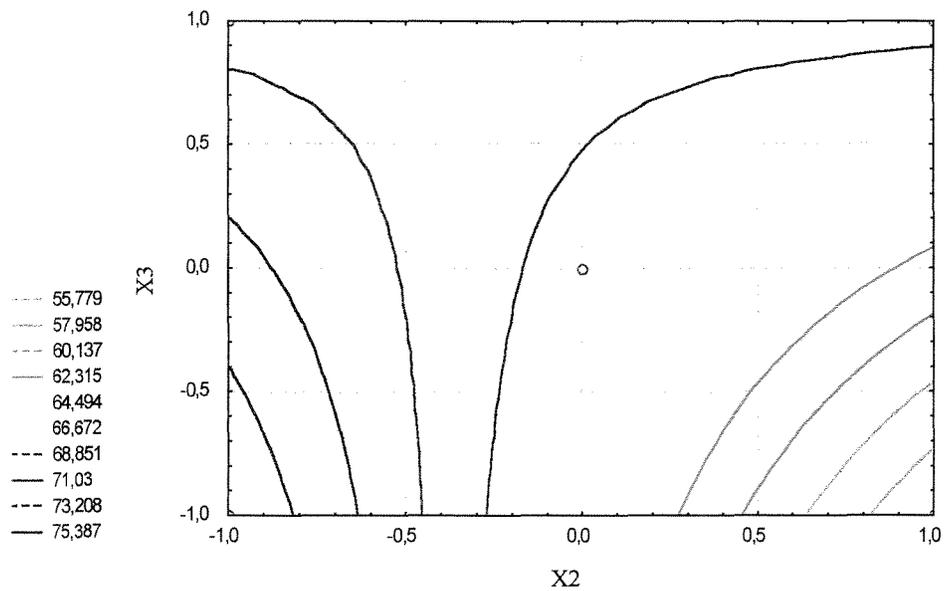


Figura 4.22 – Contorno da Superfície para $X1 = 0$ e $X4 = 0$.

As Figuras 4.21 e 4.22 exibem a influência da interação $X2 \times X3$ ($Tg \times Pa$), no modelo dado pela equação (4.5), quando as variáveis ($X1: Wg$) e ($X4: Wc$) são nulas.

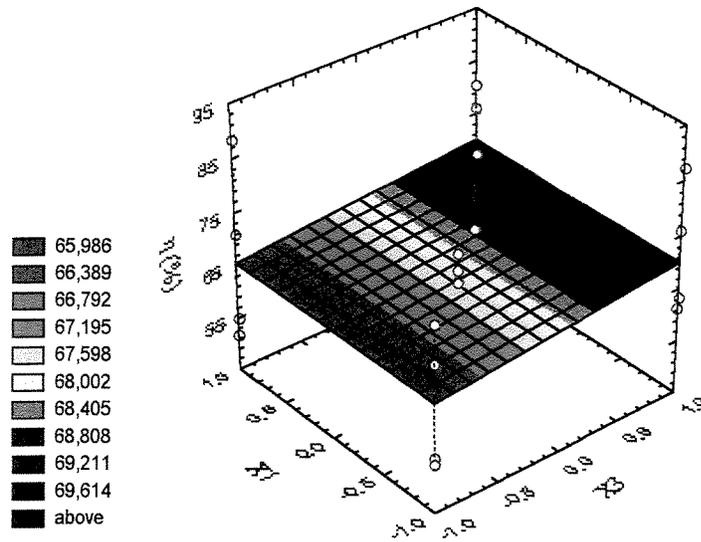


Figura 4.23 – Superfície de Resposta da Eficiência para $X_2 = 0$ e $X_4 = 0$.

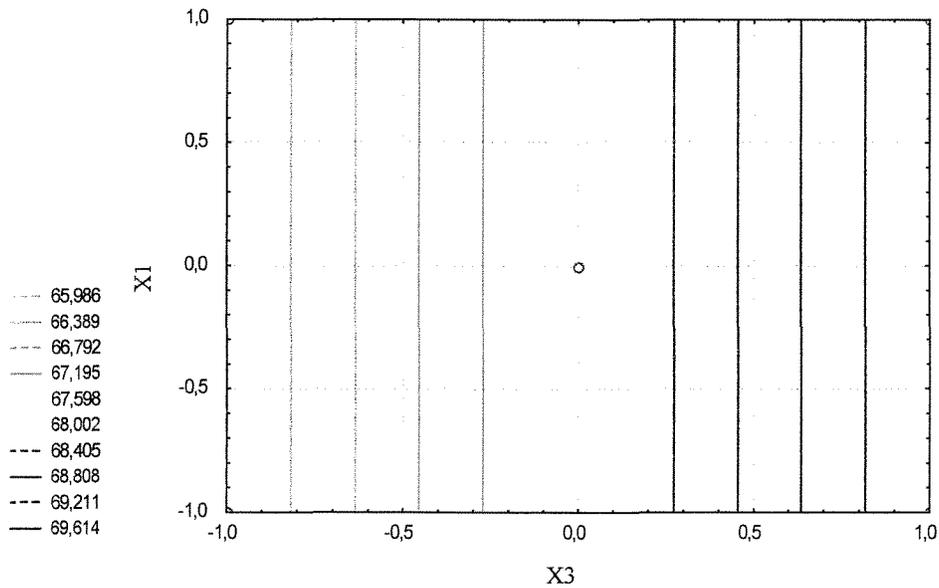


Figura 4.24 – Contorno da Superfície para $X_2 = 0$ e $X_4 = 0$.

As Figuras 4.23 e 4.24 exibem a ausência de influência da vazão de ar de jorro (X_1 : W_g) e a influência positiva da pressão de atomização (X_3 : Pa) na eficiência do processo.

Através da análise das superfícies de resposta, Figuras 4.13 a 4.24, pode-se obter a melhor condição operacional para o processo de recobrimento de uréia com a suspensão utilizada: $X1 = -1$, $X2 = -1$, $X3 = +1$ e $X4 = +1$. Correspondente aos valores das condições operacionais de $Wg = 1,33 \times 10^{-2}$ kg/s, $Tg = 50$ °C, $Pa = 2,07 \times 10^{+5}$ Pa e $Wc = 1,425 \times 10^{-2}$ kg/s, referentes ao ensaio 13, com $\eta = 87,3$ % e $\delta = 5,22\%$, o maior valor de crescimento obtido. A Figura 4.25 exibe a superfície de resposta, em variáveis codificadas, para a melhor condição.

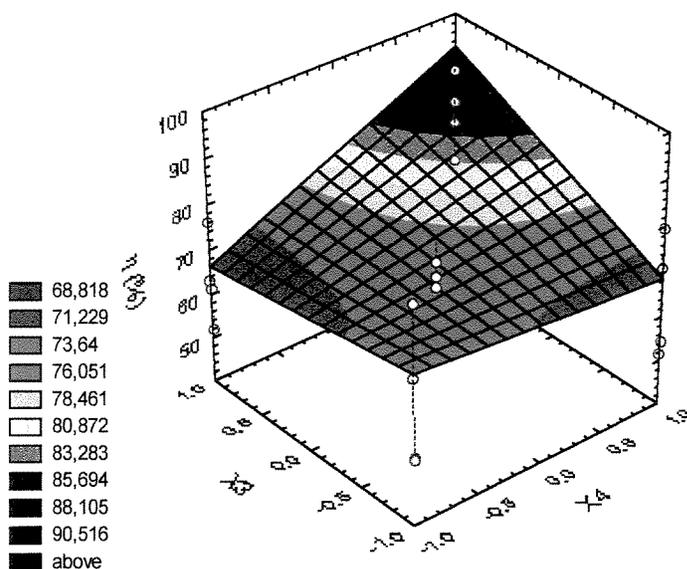


Figura 4.25 – Superfície de Resposta da Eficiência para $X1 = -1$ e $X2 = -1$.

4.3. Cinética de Crescimento da Partícula

A análise do crescimento das partículas em função do tempo de processo foi realizado a partir das amostras coletadas em tempos pré-determinados durante cada ensaio realizado. As Figuras A.1 a A.20 no anexo A, exibem a cinética de crescimento da partícula e o ajuste do modelo linear desenvolvido, conforme a equação (3.13).

A Tabela 4.5 apresenta os valores experimentais da eficiência (η), os coeficientes de crescimento linear da partícula (K_1), os coeficientes de regressão para cada ensaio (Γ^2), e a eficiência obtida pela regressão (η').

Tabela 4.5 – Ajuste do modelo linear de crescimento da partícula.

Ensaio	η (%)	$K_1 \times 10^4$ (min^{-1})	Γ^2	η' (%)
1	72,74	4,4587	0,98470	68,97
2	88,39	5,5828	0,98757	86,36
3	55,39	3,2816	0,94760	50,76
4	54,87	3,4441	0,99203	53,27
5	63,16	3,9288	0,98779	60,77
6	52,06	3,0129	0,97014	46,61
7	61,32	3,4221	0,96289	52,93
8	76,05	4,7296	0,99071	73,16
9	79,80	5,5511	0,94502	64,92
10	71,01	5,9489	0,99448	69,58
11	54,16	4,3458	0,98923	50,38
12	51,66	4,1461	0,99182	48,49
13	87,30	7,3803	0,99028	86,32
14	80,47	6,1218	0,96698	71,60
15	75,88	6,3936	0,98910	74,77
16	67,25	5,4329	0,98954	63,54
17	64,38	4,4872	0,97705	52,48
18	64,06	4,5539	0,99032	60,65
19	66,44	4,4670	0,97916	59,50
20	69,61	4,3712	0,94941	58,22

O ajuste dos dados experimentais ao modelo de crescimento linear da partícula pode ser considerado satisfatório, pois em praticamente todos os ensaios, os coeficientes de regressão obtidos foram aceitáveis para um ajuste linear.

A Figura 4.26 exibe a comparação entre os valores experimentais e os obtidos pelo modelo de crescimento, para a eficiência do processo. Observa-se que os valores estão abaixo da reta ideal, devido ao ajuste de dados experimentais.

Verificou-se que os valores de eficiência calculados pelo modelo linear foram inferiores aos valores de eficiência obtidos experimentalmente, em todos os ensaios, e as diferenças entre os valores observados e os valores preditos aumentam com a diminuição dos coeficientes de regressão do modelo linear. Isto pode ser explicado porque apesar de o modelo linear para o crescimento da partícula ter apresentado um ajuste satisfatório, pode-se observar na maioria dos ensaios uma mudança de inclinação nas curvas de crescimento

da partícula, o que é bem evidenciado nos ensaios 07, 09, 14 e 20, como mostram as Figuras 4.27 a 4.30.

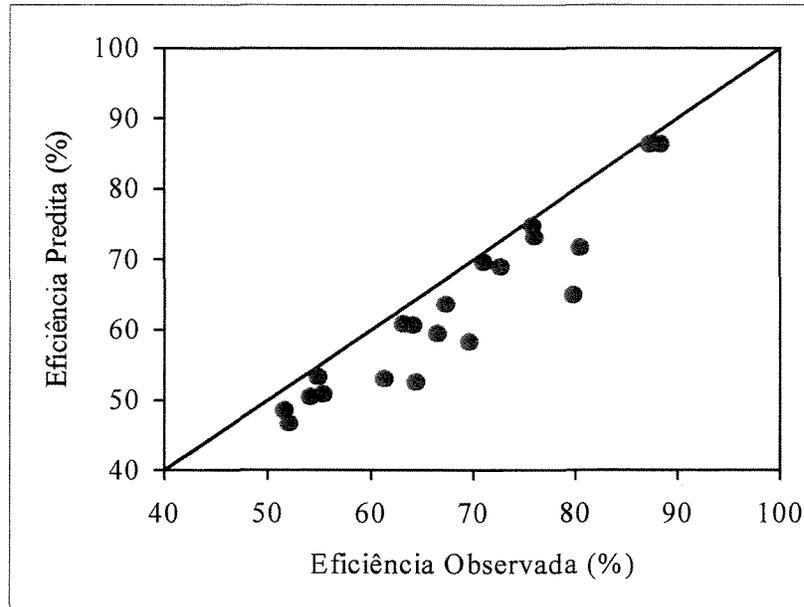


Figura 4.26 – Eficiência predita versus eficiência observada.

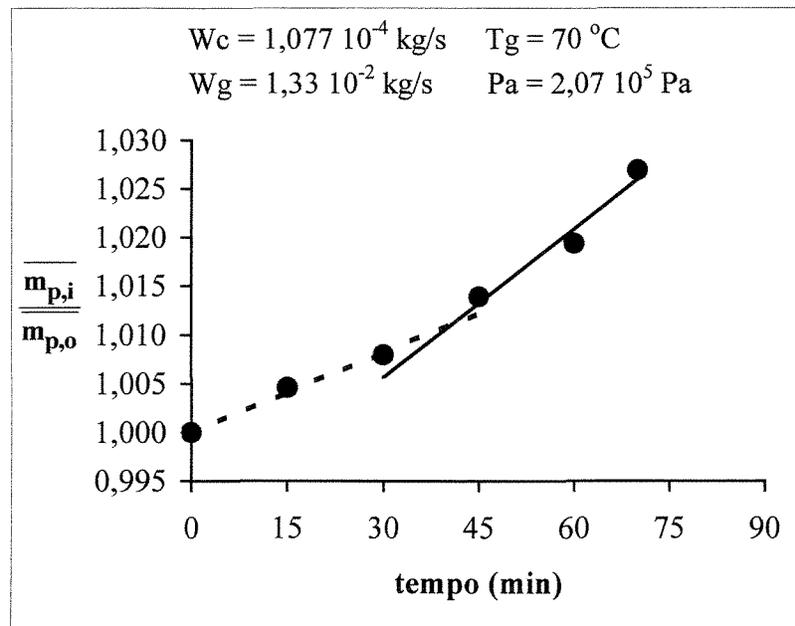


Figura 4.27 – Crescimento da Partícula, ensaio 07.

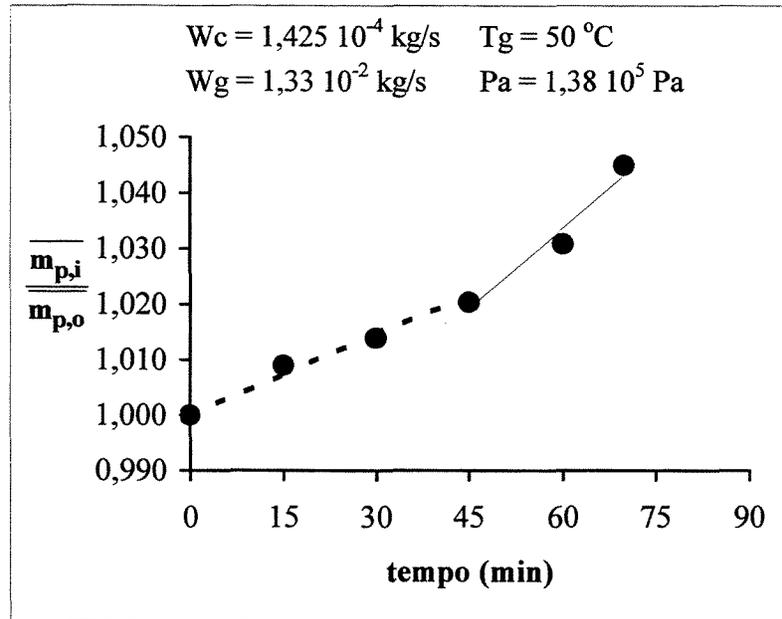


Figura 4.28 – Crescimento da partícula ensaio 09.

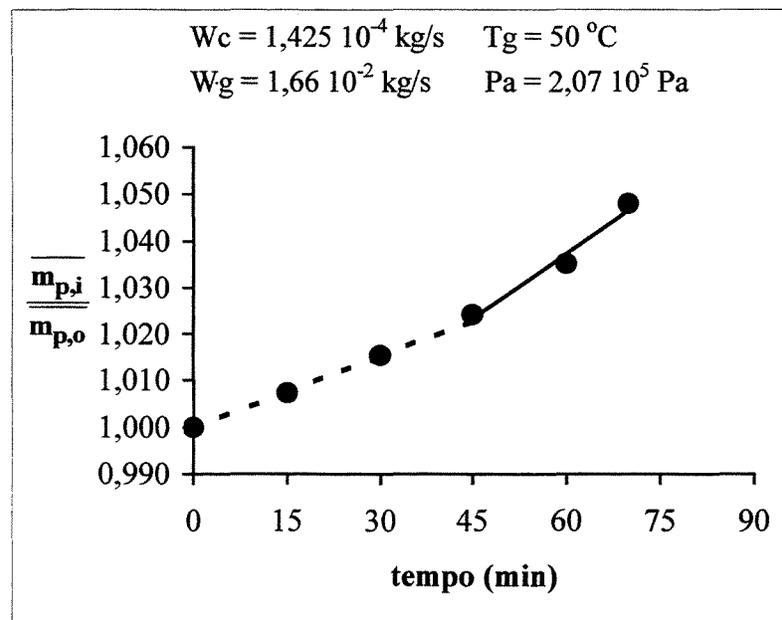


Figura 4.29 – Crescimento da Partícula, ensaio 14.

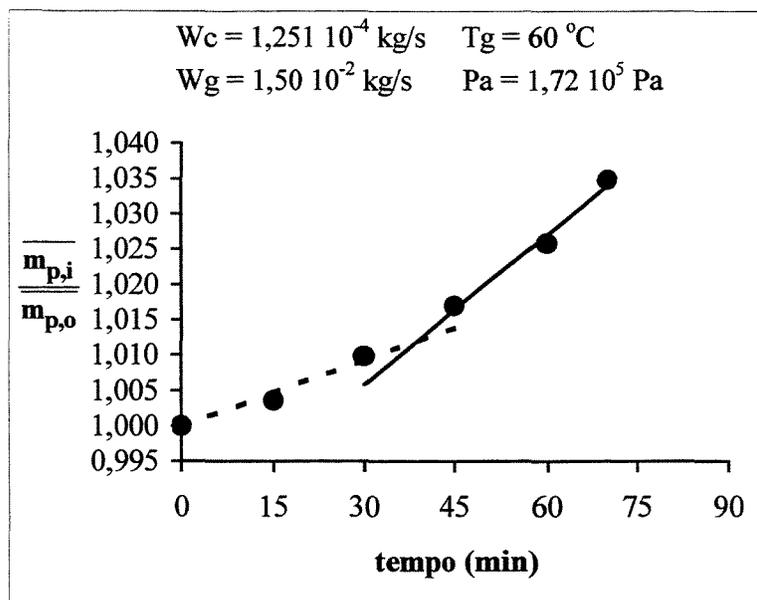


Figura 4.30 – Crescimento da Partícula, ensaio 20.

Isto foi também observado por vários pesquisadores, para vários tipos de recobrimentos poliméricos e pode ser explicado pela influência da superfície na adesão do polímero. KAGE et. al. (1996) ao recobrir esferas de vidro com nylon, observou que o processo de recobrimento apresentou duas etapas bem distintas, sendo a taxa de crescimento da primeira etapa inferior à taxa de crescimento da etapa seguinte. Para todos os experimentos, o ponto em que a taxa de crescimento muda foi referente aos 20 min de processo, independentemente das variáveis operacionais. Concluindo que a primeira etapa foi controlada pela força de aderência entre o nylon e as esferas de vidro, na faixa estudada de alimentação de nylon.

O ajuste linear da inclinação inicial, representado pela linha tracejada, nas Figuras 4.27 a 4.30, compreendendo os 45 minutos iniciais de recobrimento, corresponde à formação de uma camada de polímero sobre a uréia, sendo que o crescimento a partir de então, passa a ser maior, representando a deposição da suspensão sobre a superfície polimérica. Esse comportamento demonstra uma maior eficiência na adesão suspensão-filme polimérico em relação à suspensão-uréia.

Verificou-se que os valores dos coeficientes angulares das retas são funções das condições operacionais, e que a eficiência global de recobrimento depende das inclinações da primeira e da segunda etapa do recobrimento.

4.4 – Densidade Aparente do Leito e Esfericidade

A Tabela 4.6 apresenta os resultados obtidos, em cada ensaio realizado, para a densidade aparente do leito e a esfericidade.

Tabela 4.6 – Resultados obtidos para densidade aparente do leito e esfericidade.

Ensaio	φ (kg/m ³)	ϕ
1	762,7 ± 2,5	0,82 ± 0,04
2	730,3 ± 8,6	0,84 ± 0,06
3	743,4 ± 11,5	0,81 ± 0,07
4	753,6 ± 7,5	0,84 ± 0,06
5	773,9 ± 6,9	0,82 ± 0,05
6	746,8 ± 6,4	0,83 ± 0,06
7	760,6 ± 3,7	0,84 ± 0,06
8	757,6 ± 3,9	0,83 ± 0,05
9	733,7 ± 7,9	0,81 ± 0,04
10	765,9 ± 7,1	0,81 ± 0,04
11	758,5 ± 4,1	0,82 ± 0,05
12	764,7 ± 7,2	0,83 ± 0,04
13	754,1 ± 6,4	0,82 ± 0,05
14	765,7 ± 7,1	0,83 ± 0,06
15	748,9 ± 9,4	0,81 ± 0,04
16	776,9 ± 7,3	0,83 ± 0,05
17	777,1 ± 3,0	0,83 ± 0,04
18	732,4 ± 6,6	0,84 ± 0,06
19	760,7 ± 5,5	0,83 ± 0,06
20	756,2 ± 7,4	0,84 ± 0,05
Uréia não recoberta	751,8 ± 4,0	0,81 ± 0,05

Analisando a Tabela 4.6 em relação a densidade aparente do leito, observa-se que os valores obtidos foram independentes das condições operacionais utilizadas. Isto se deve ao recobrimento por filme não ter excedido 6%, em massa. Os valores de densidade aparente do leito encontram-se num intervalo de 730,3 a 777,1 kg/m³, tendo como média 756,2, valor este muito próximo do obtido para a uréia não recoberta. A Figura 4.31 apresenta os valores da densidade aparente do leito com seus devidos desvios para cada ensaio realizado, e a linha vermelha corresponde ao valor médio. Nesta Figura 4.31 observa-se claramente que os valores flutuam em torno da média, numa faixa pequena para valores de densidade aparente do leito.

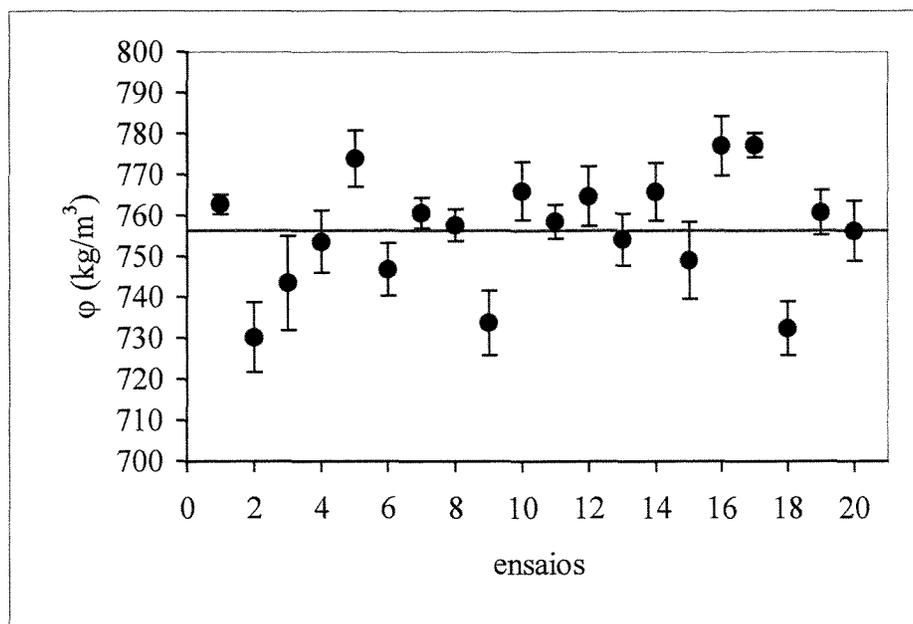


Figura 4.31 – Valores obtidos de densidade aparente do leito para cada ensaio.

A esfericidade da partícula foi utilizada como uma forma de monitorar a distribuição do filme sobre a partícula. A comparação entre os valores obtidos de esfericidade para cada condição operacional com a uréia recoberta, demonstram que a superfície foi uniformemente recoberta para todos ensaios, pois não houve grandes variações de esfericidade. A Figura 4.32 apresenta a distribuição dos valores de esfericidade para cada ensaio realizado, em torno do valor médio.

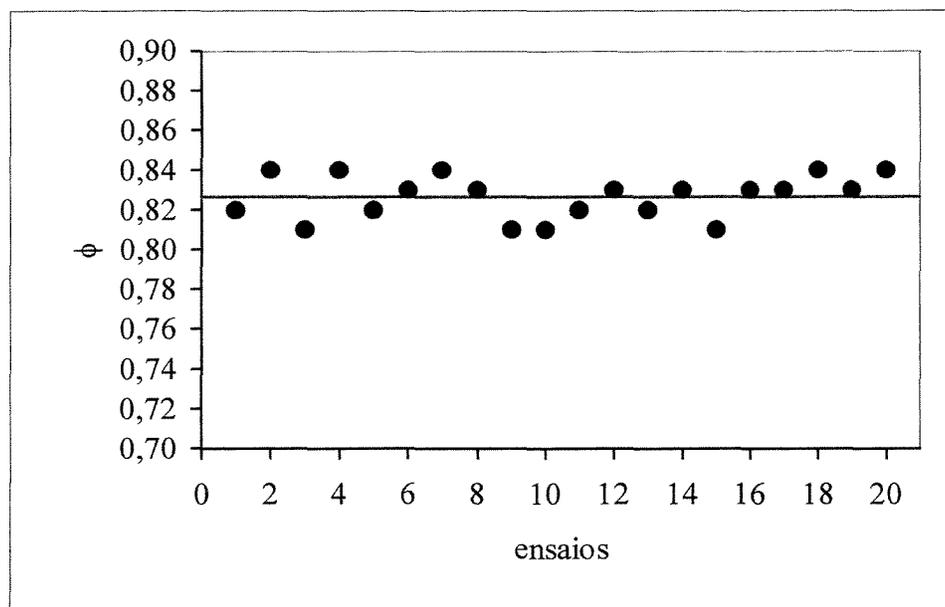


Figura 4.32 – Esfericidade da uréia recoberta em cada ensaio.

4.5 - Testes de Absorção-Penetração

A Tabela 4.7 apresenta os resultados obtidos para os testes de absorção-penetração da uréia recoberta e não recoberta. O teste de absorção-penetração é composto pela quantidade de água absorvida por unidade de área (mg água/cm^2), a altura da umidade na coluna de fertilizante (cm) e a capacidade de retenção de umidade (mg água/cm^3).

Para o armazenamento deseja-se que o fertilizante apresente altos valores de capacidade de retenção de umidade, ou seja o grânulo absorva mais umidade por área exposta e que esta umidade penetre pouco na coluna de fertilizante. Isto é a formação de uma camada úmida fina de coluna de fertilizante.

A razão (R) entre os valores de capacidade de retenção da uréia recoberta e não recoberta quantifica o aumento da capacidade de retenção do grânulo.

Tabela 4.7 – Resultados de absorção-penetração.

Ensaio	(mg água/cm^2)	H (cm)	(mg água/cm^3)	R
1	121,73	1,7	71,61	3,47
2	126,35	2,3	54,94	2,66
3	126,75	1,9	66,71	3,23
4	127,81	2,0	63,90	1,79
5	128,51	1,9	67,64	3,28
6	148,56	2,0	74,28	3,60
7	166,89	2,5	66,75	3,23
8	181,82	2,3	79,05	3,83
9	123,27	2,7	45,66	2,21
10	124,77	1,5	83,18	4,03
11	141,25	1,7	83,09	4,02
12	125,87	2,5	50,35	2,44
13	124,33	2,0	62,16	3,01
14	109,17	1,9	57,46	2,78
15	160,81	2,2	73,09	3,54
16	78,86	1,5	52,57	2,55
17	157,10	2,4	65,46	3,17
18	132,65	2,0	66,33	3,21
19	156,97	2,3	68,25	3,30
20	149,22	2,0	74,61	3,61
Uréia não recoberta	165,26	8,0	20,65	1,0

Na tabela 4.7 pode-se observar que para a maioria dos ensaios obteve-se resultados de capacidade de retenção de umidade da uréia recoberta superiores a 3 vezes a capacidade de retenção de umidade da uréia não recoberta. O que significa que o recobrimento realizado com suspensão de Eudragit® propiciou uma melhoria considerável na higroscopicidade da uréia recoberta em relação a uréia não recoberta, provavelmente devido às características do filme obtido com o polímero utilizado, responsável pela permeabilidade do recobrimento. Assim, a uréia recoberta suporta mais a exposição à umidade, evitando a liquefação do grânulo, bem como a volatilização de amônia.

O valor obtido para uréia não recoberta é muito próximo com o obtido por SALMAN (1989) que foi de 19,3 mg água /cm³.

Verificou-se, através de análise paramétrica gráfica e análise estatística, que os resultados obtidos para a capacidade de retenção de umidade da uréia recoberta independe das condições operacionais, da eficiência do processo e do crescimento da partícula.

4.6 – *Testes de Dissolução da Uréia Recoberta em Água*

Os testes de dissolução da uréia recoberta foram realizados para todos os ensaios de recobrimento. A uréia recoberta, obtida em cada ensaio, dissolveu-se em água destilada instantaneamente. A rápida dissolução ocorreu devido à presença de crateras existentes na partícula de uréia sem recobrimento. O filme obtido, nas condições estudadas e com a suspensão de Eudragit® utilizada, não recobriu essas crateras, permitindo que a água penetrasse na partícula pela cratera, dissolvendo a uréia e mantendo o filme após a dissolução completa da uréia em água.

4.7 - *Qualidade da Superfície Recoberta*

A qualidade do filme obtido não depende somente das condições de operação do processo, mas também da superfície das partículas de uréia utilizada. A Figura 4.33 mostra

a superfície da uréia sem recobrimento, uma superfície característica de um cristal com pequenas estrias que refletem a luz na foto.

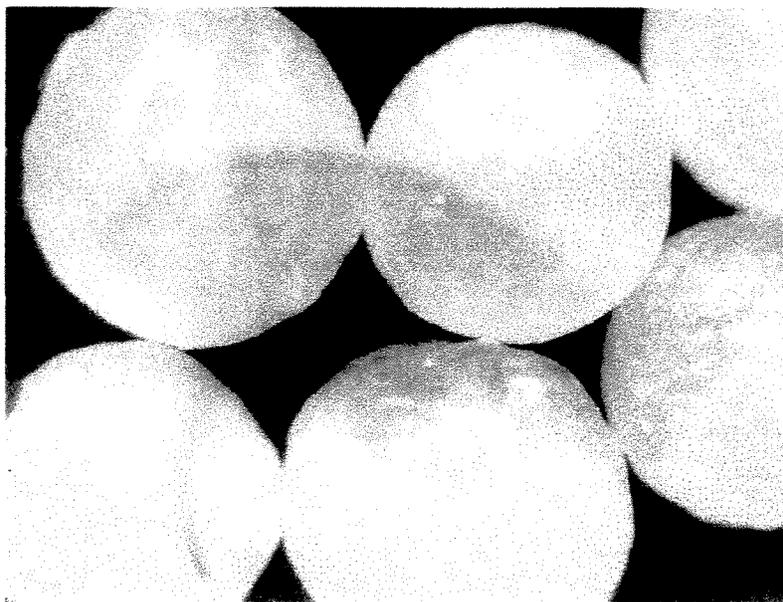


Figura 4.33 – Microscopia óptica de partículas de uréia não recoberta.

A Figura 4.34 apresenta a comparação da superfície da uréia não recoberta com a uréia recoberta nas condições do ensaio 02. Observa-se que o recobrimento em filme, no caso do ensaio 02 um crescimento de 4 %, recobriu de uniformemente a partícula. Através de uma análise granulométrica posterior ao recobrimento observou-se que o recobrimento em filme praticamente não altera o tamanho da partícula.

As condições operacionais do processo de recobrimento influenciaram nas características da superfície da uréia recoberta. A pressão de atomização é uma das variáveis que mais afeta a qualidade do filme obtido. Quando a pressão de atomização é maior, as gotículas formadas no bico atomizador são menores, assim espalham-se mais rapidamente sobre a superfície da partícula. Isto pode-se confirmar ao comparar as Figuras 4.34 e 4.35, 4.36 e 4.37, 4.38 e 4.39, cada um destes conjuntos exemplificam a influência positiva do aumento da pressão de atomização na uniformidade do filme, mantendo-se as outras condições constantes.

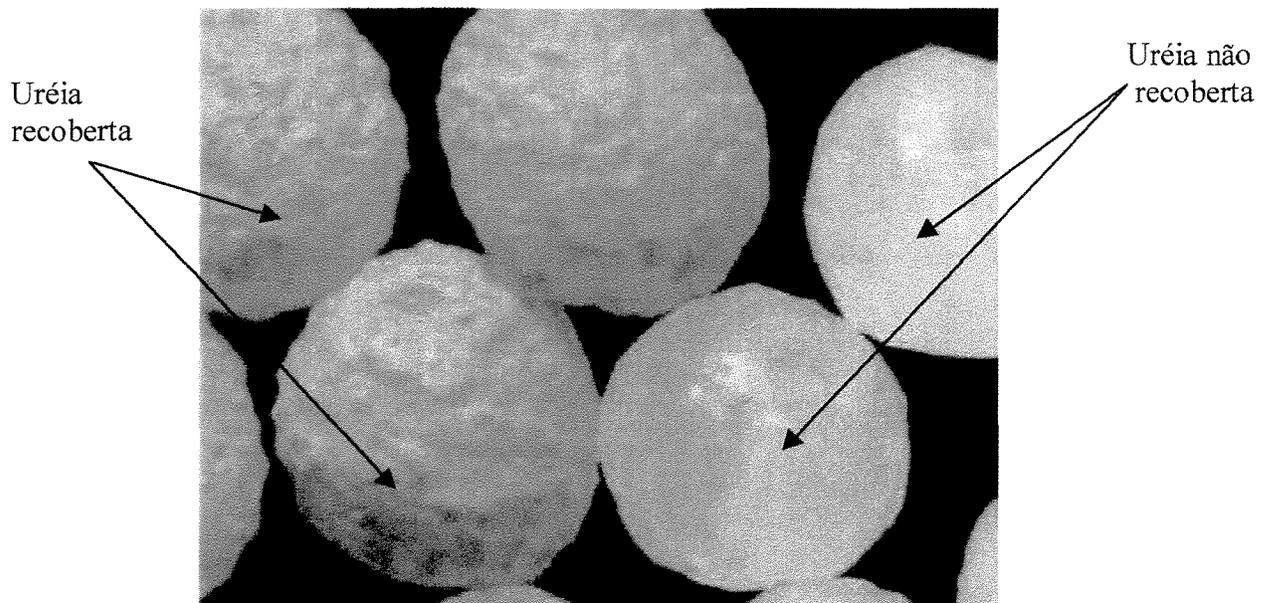


Figura 4.34 – Microscopia óptica de partículas de uréia recoberta nas condições do ensaio 02: $W_g = 1,66 \times 10^{-2}$ kg/s, $T_g = 50$ °C, $P_a = 1,38 \times 10^{+5}$ Pa e $W_c = 1,077 \times 10^{-2}$ kg/s e de uréia não recoberta.

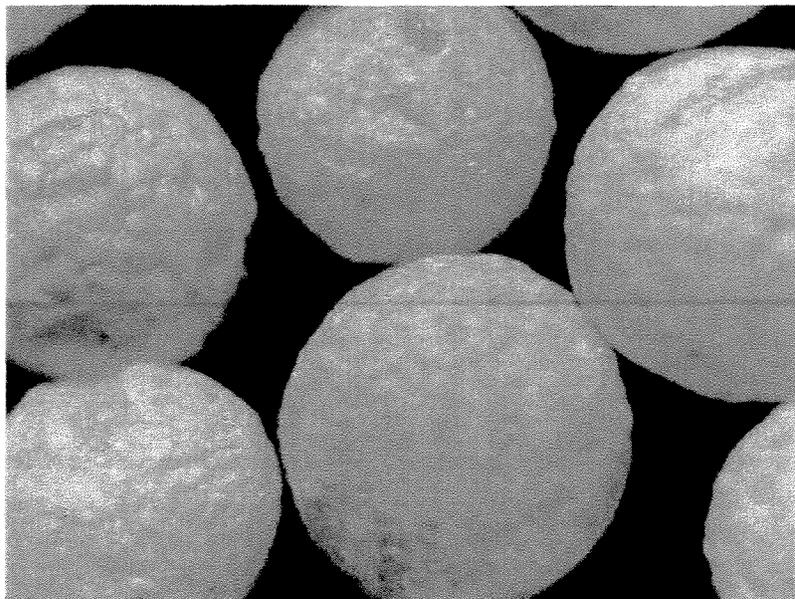


Figura 4.35 – Microscopia óptica de partículas de uréia recoberta nas condições do ensaio 06: $W_g = 1,66 \times 10^{-2}$ kg/s, $T_g = 50$ °C, $P_a = 2,07 \times 10^{+5}$ Pa e $W_c = 1,077 \times 10^{-2}$ kg/s.



Figura 4.36 - Microscopia óptica de partículas de uréia recoberta nas condições do ensaio 09: $W_g = 1,33 \times 10^{-2}$ kg/s, $T_g = 50$ °C, $P_a = 1,38 \times 10^{+5}$ Pa e $W_c = 1,425 \times 10^{-2}$ kg/s.

O ensaio 09 corresponde a um ensaio em condições críticas, quais sejam: baixas vazão de ar de jorro, temperatura e pressão de atomização e alta vazão de suspensão. Nessa situação, houve a formação de um filme bastante irregular, como pode ser visto na Figura 4.36.

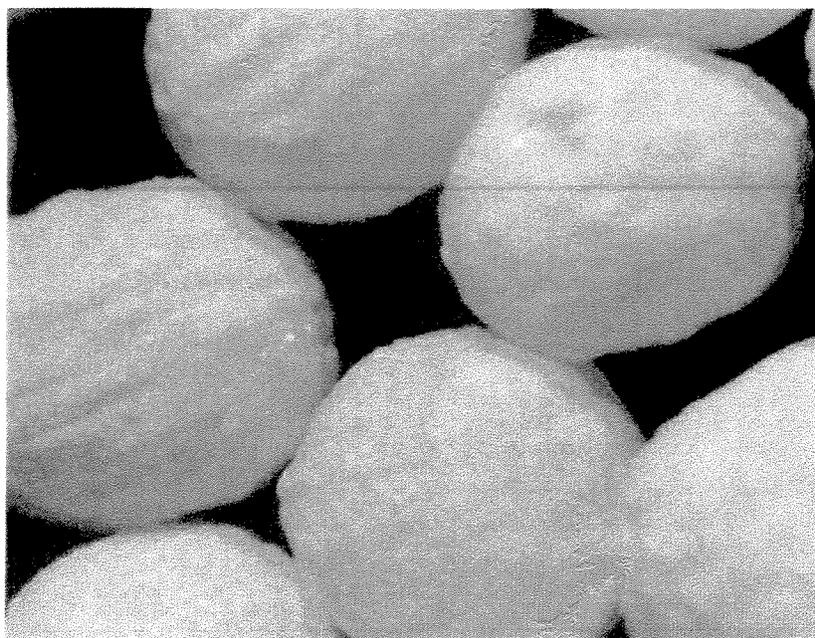


Figura 4.37 - Microscopia óptica de partículas de uréia recoberta nas condições do ensaio 13: $W_g = 1,33 \times 10^{-2}$ kg/s, $T_g = 50$ °C, $P_a = 2,07 \times 10^{+5}$ Pa e $W_c = 1,425 \times 10^{-2}$ kg/s.

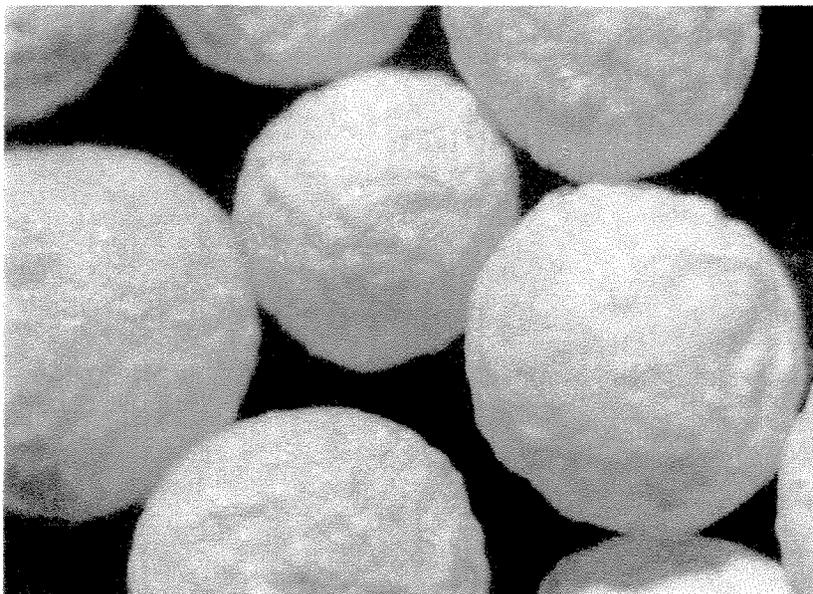


Figura 4.38 - Microscopia óptica de partículas de uréia recoberta nas condições do ensaio 10: $W_g = 1,66 \times 10^{-2}$ kg/s, $T_g = 50$ °C, $P_a = 1,38 \times 10^{+5}$ Pa e $W_c = 1,425 \times 10^{-2}$ kg/s.

Outra variável que afeta a qualidade da superfície é a temperatura do processo. Ao comparar as Figuras 4.37 e 4.40, 4.39 e 4.41, observa-se que as partículas recobertas em condição de maior temperatura apresentaram um filme uniforme, mais liso. Isto ocorreu provavelmente devido a uma alteração da viscosidade da suspensão, quando em contato com o ar mais quente, proporcionando um espalhamento mais uniforme das gotículas sobre o filme.

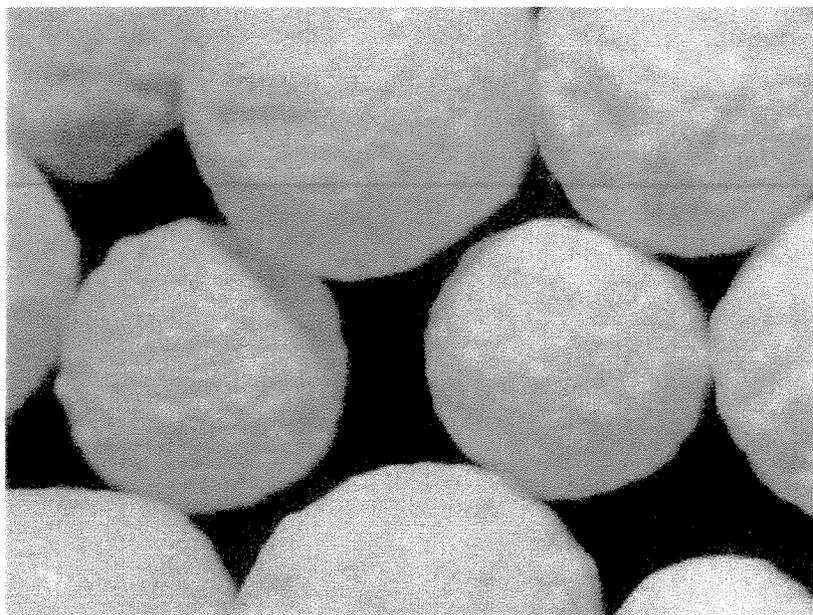


Figura 4.39 - Microscopia óptica de partículas de uréia recoberta nas condições do ensaio 14: $W_g = 1,66 \times 10^{-2}$ kg/s, $T_g = 50$ °C, $P_a = 2,07 \times 10^{+5}$ Pa e $W_c = 1,425 \times 10^{-2}$ kg/s.



Figura 4.40 - Microscopia óptica de partículas de uréia recoberta nas condições do ensaio 15: $W_g = 1,33 \times 10^{-2}$ kg/s, $T_g = 70$ °C, $P_a = 2,07 \times 10^{+5}$ Pa e $W_c = 1,425 \times 10^{-2}$ kg/s.

Nas Figuras 4.40 e 4.41, 4.35 e 4.39, pode-se observar a presença de crateras que não foram preenchidas com o recobrimento do tipo filme. Estas crateras são originárias da partícula não recoberta, e são justamente elas que impedem uma liberação controlada de uréia em água ou no solo.

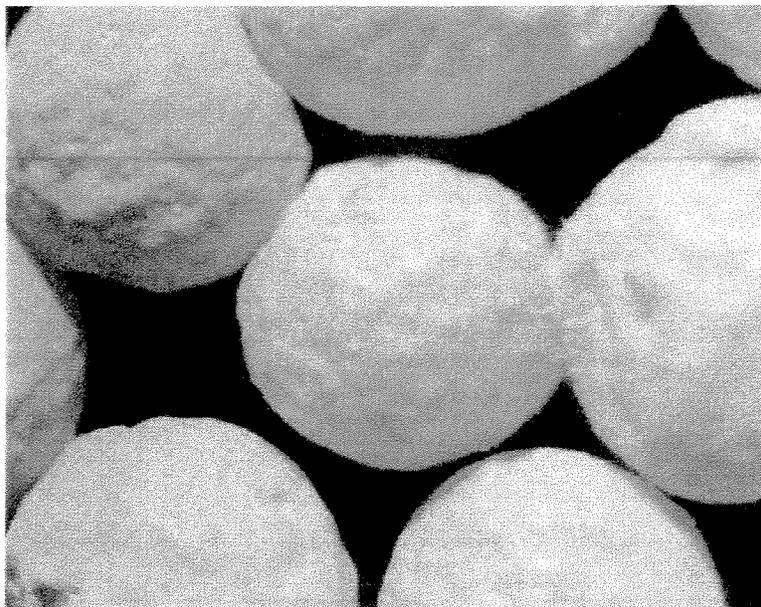


Figura 4.41 - Microscopia óptica de partículas de uréia recoberta nas condições do ensaio 16: $W_g = 1,66 \times 10^{-2}$ kg/s, $T_g = 70$ °C, $P_a = 2,07 \times 10^{+5}$ Pa e $W_c = 1,425 \times 10^{-2}$ kg/s.

A vazão de ar de jorro também mostrou influenciar a superfície recoberta. As Figuras 4.37 e 4.39, 4.40 e 4.41, mostram que o aumento da vazão de ar de jorro diminui a uniformidade do filme, quando a pressão de atomização é alta. Por outro lado, quando a pressão de atomização é baixa, a vazão de ar de jorro propicia uma superfície mais homogênea, como mostram as Figuras 4.36 e 4.38.

A Figura 4.42 apresenta a uréia recoberta nas condições intermediárias, apresentando uma superfície recoberta homogênea e uniforme.

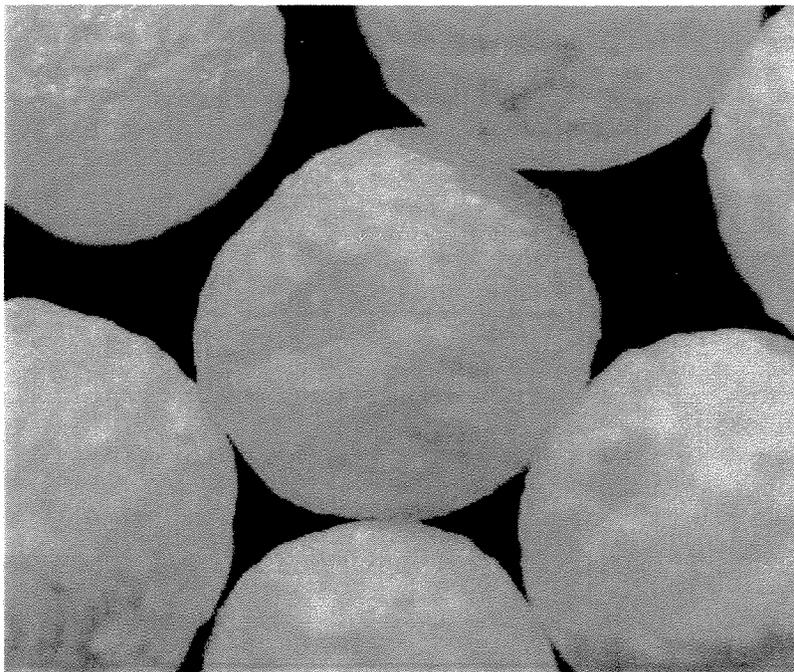


Figura 4.42 - Microscopia óptica de partículas de uréia recoberta nas condições do ensaio 19: $W_g = 1,50 \times 10^{-2}$ kg/s, $T_g = 60$ °C, $P_a = 1,72 \times 10^{+5}$ Pa e $W_c = 1,251 \times 10^{-2}$ kg/s.

Em relação ao crescimento da partícula, em ordem crescente, as Figuras 4.33, 4.35, 4.43, 4.41, 4.39 e 4.37 exibem claramente a evolução do filme.

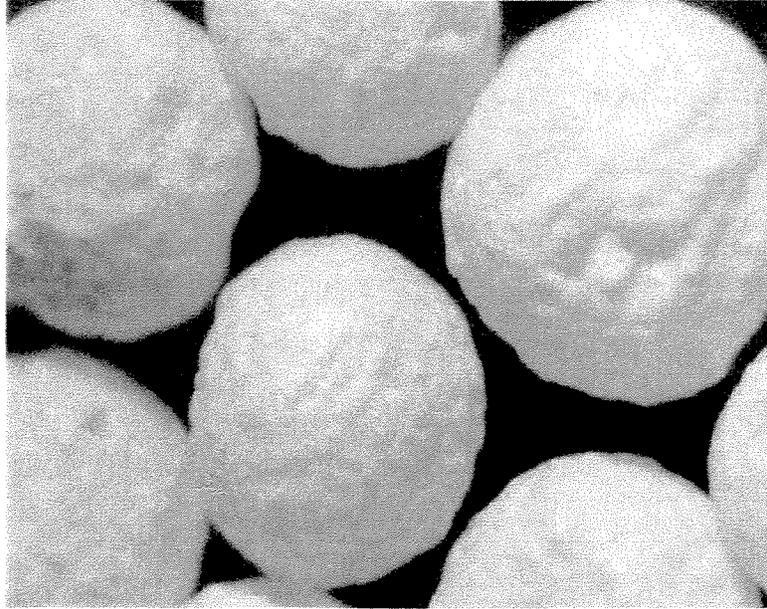


Figura 4.43 - Microscopia óptica de partículas de uréia recoberta nas condições do ensaio 01: $W_g = 1,33 \times 10^{-2}$ kg/s, $T_g = 50$ °C, $P_a = 1,38 \times 10^{+5}$ Pa e $W_c = 1,077 \times 10^{-2}$ kg/s.

5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA PRÓXIMOS TRABALHOS

5.1. *Conclusões*

A suspensão de recobrimento formulada com Eudragit® aplicada ao leito de uréia no sistema experimental desenvolvido neste trabalho propiciou o recobrimento da uréia com filme polimérico, em diferentes condições operacionais de vazão de ar de jorro (W_g), temperatura de ar de jorro (T_g), pressão de ar de atomização (P_a) e vazão de suspensão de recobrimento (W_c), possibilitando a investigação da eficiência do processo, cinética de crescimento da partícula e a qualidade do produto, em termos de esfericidade, densidade aparente e capacidade de retenção de umidade do grânulo.

Através de análise estatística pode-se determinar as variáveis que influenciam na eficiência do processo. A eficiência foi fortemente influenciada pela temperatura do ar de jorro, pela vazão de suspensão de recobrimento, pressão de ar de atomização e pela interação de pressão de ar de atomização - temperatura do ar de jorro. Altas eficiências de recobrimento foram obtidas sob as condições de menores temperatura de ar de jorro e vazão de ar de jorro e de maiores pressão de ar de atomização e vazão de suspensão de recobrimento.

O modelo linear proposto para a cinética de crescimento da partícula de uréia apresentou um ajuste satisfatório.

A cinética de crescimento das partículas de uréia apresentaram duas etapas distintas no recobrimento, onde as taxas de crescimento foram diferentes para cada etapa e dependentes das condições operacionais. A primeira etapa apresentou menores taxas de crescimento, que a segunda etapa, indicando que a eficiência de adesão suspensão-filme polimérico foi superior à suspensão-uréia. O ponto de mudança na taxa de crescimento foi o mesmo para praticamente todos os ensaios, aos 45 minutos de processo, independentemente das variáveis operacionais estudadas, sugerindo que a formação de uma camada de polímero sobre a uréia depende basicamente da formulação da suspensão e da superfície da uréia a ser recoberta.

A esfericidade da partícula mostrou que o recobrimento distribuiu-se uniformemente, não se acumulando de forma distinta na partícula.

A densidade aparente do leite, da uréia recoberta praticamente não se alterou, bem como o tamanho do grânulo, sendo este resultado esperado devido ao crescimento da partícula ser inferior a 6 % em massa.

A composição de revestimento à base de Eudragit® desenvolvida possibilitou uma melhoria de até 4 vezes na capacidade de retenção de umidade, propriedade esta importante no armazenamento da uréia.

A qualidade da superfície recoberta apresentou-se dependente das condições operacionais. O aumento da temperatura e da pressão de ar de atomização favorecem a formação de filmes uniformes e lisos. A vazão de ar de jorro influenciou a qualidade da superfície, dependendo da pressão de ar de atomização; filmes uniformes foram obtidos quando a pressão de ar de atomização e a vazão de ar de jorro foram baixas, e quando a pressão de ar de atomização e a vazão de ar de jorro foram altas.

Para todos os ensaios foi obtido um produto sem aglomerados, com as partículas de uréia recobertas individualmente. Entretanto, com a suspensão desenvolvida e as condições operacionais utilizadas não foi possível recobrir as crateras existentes na uréia, impedindo assim a realização do estudo da cinética de dissolução da uréia recoberta em água e no solo.

5.2. Sugestões para próximos trabalhos

- Desenvolver formulações de suspensões poliméricas, a partir de outros polímeros com o intuito de recobrir as crateras existentes na uréia, podendo assim controlar a liberação de uréia na água e no solo.

- Realizar recobrimento de uréia com uma suspensão polimérica impregnada de enxofre, um dos macronutrientes secundários muito importante na maioria das culturas que utilizam uréia como fonte de nitrogênio.

- Utilizar para o recobrimento de uréia um leito de jorro cone-cilíndrico, tendo assim maiores possibilidades de ajustes na posição do bico atomizador, uma vez que o leito de jorro bidimensional, por ter uma espessura fina, facilita as perdas de suspensão de recobrimento nas paredes.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABRAHAM, J., PILLAI, V. N. R. Membrane-Encapsulated Controlled-Release Urea fertilizers based on Acrylamide Copolymers. *Journal of Applied Polymer Science*, v.60,n.13 p.2347-2351, 1996
- ATAÍDE, C.H. *Estudo do Recobrimento de Comprimidos em leitos de Jorro e Jorro-fluidizado*. Campinas: Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 1996. 188 p. Tese (Doutorado)
- AYUB, G. E. S. *Desenvolvimento de Processo de Recobrimento de Uréia com Enxofre utilizando Leito de Jorro Bidimensional*. Campinas: Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 1997. 173 p. Tese (Doutorado)
- AYUB, G. E. S. *Recobrimento de Comprimidos em Leito de Jorro Bidimensional: Análise do Crescimento e Transferência de Calor Gás-Partícula*. Campinas: Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 1993. 107 p. Tese (Mestrado)
- BRUNS, R. E., SCARMINO, I. S., BARROS NETO, B. Planejamento e Otimização de Experimentos. 2. ed. Campinas: Editora da UNICAMP, 1996, 299 p.
- EUDRAGIT® *Prospecto Röhm Pharma – Pharma Polymers*. Basic Info 0-3/E,1997
- FERTILIZER MANUAL, *Development and Transfer of Technology Series*, n.13, 1980
- FREIRE, J. T., OLIVEIRA, W. P. *Tópicos Especiais em Secagem*. São Carlos: UFSCAR, 1992. Cap. VII: Aspectos Tecnológicos de Processos de Recobrimento de Partículas, v.1, p. 255-293
- GANDEZA, A. T., SHOJI, S., YAMADA, I. Simulation of Crop Response to Polyolefin-Coated Urea: I. Field Dissolution. *Soil Sci. Soc. Am. Journal*, v.55, p.1462-1467, 1991

- GARCÍA, Ma. C., DÍEZ, J. A., VALLEJO, A., GARCÍA, L., CARTAGENA, Ma. C. Use of Kraft Pine Lignin in Controlled-Release Fertilizer Formulations. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v.35, p.245-249, 1996
- GELPERIN, N. J., AINSTEIN, V. J., TIMOKHOJA, L. P. Hydrodynamic Properties of Fluidized, Materials in Conical Cylindrical. *Sets Khim. Mashinosti*, Moscou, v.12, n.4, 1961
- GREENSPAN, L. Humidity Fixed Points of Binary Saturated Aqueous Solutions. *Journal of Research of the National Bureau of Standards – A. Physics and Chemistry*, v.81a, n.1, p.89-95, January-February 1977
- KAGE, H., TAKAHASHI, T., YOSHIDA, T., OGURA, H., MATSUNO, Y. Coating efficiency of seed particles in a fluidized bed by atomization of a powder suspension. *Powder Technology*, v.86, p.243-250, 1996
- KALWAR, M. I., RAGHAVAN, G. S. V., MUJUMDAR, A. S., FANOUS, M.A. Aerodynamics of grains in a large scale two-dimensional spouted bed with draft plates. *Drying '88*. p.433-439, 1988
- KMIÉC, A. Hydrodynamics of Flows and Heat Transfer in Spouted Beds. *Chem. Eng. Journal*, v.19, p.189-200, 1980
- KO, B., CHO, Y., RHEE, H. Controlled Release of Urea from Rosin-Coated Fertilizer particles. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v.35, p.250-257, 1996
- KUCHARSKI, J. Heat Transfer in a Spouted Bed Granulator. *Hungarian Journal of Industrial Chemistry*, v.17, p.437-448, 1989
- KUCHARSKI, J., KMIÉC, A. Heat and Mass Transfer during Coating of Tablets in a Spouted Bed. *Inżynieria Chemiczna*, v.1, p.47-58, 1993

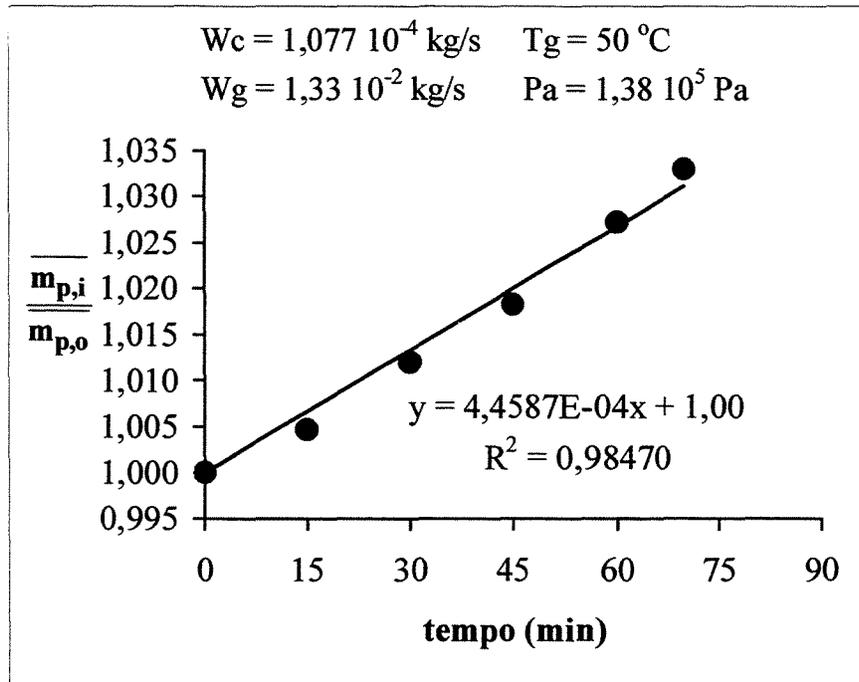
- KUCHARSKI, J., KMIÉC, A. Hydrodynamics, Heat and Mass Transfer during Coating of Tablets in a Spouted Bed. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, v.61, p.435-439, 1983
- KUCHARSKI, J., KMIÉC, A. Kinetics of Granulation Process during Coating of Tablets in a Spouted Bed. *Chemical Engineering Science*, v.44, p.1627-1636, 1989
- KUCHARSKI, J., KMIÉC, A. The Effect of Process parameters on Mass Distributions and the Efficiency of Tablets Coating in a Spouted Bed. *Drying '88*, v.II, p.27-31, 1988
- KUDRA, T. MUJUMDAR, A. S., RAGHAVAN, G. S. V. Gas-to-particle Heat Transfer in Two-dimensional Spouted Beds. *Canadian Journal Chemical Heat and Transfer*, v.16, p.730-741, 1989
- LIU, L. X., LITSTER, J. D. Spouted Bed Seed Coating: The Effect of Process Variables on Maximum Coating Rate and Elutiation. *Powder Technology*, v.74, p.215-230, 1993^a
- LIU, L. X., LITSTER, J. D. Coating Mass Distribution from a Spouted Bed Seed Coater: Experimental and Modelling Studies. *Powder Technology*, v.74, p.259-270, 1993^b
- MALAVOLTA, E. *Manual de Adubação*. 2 ed. São Paulo: ANDA, 1975
- MALAVOLTA, E. *Manual de Química Agrícola: Adubos e Adubação*. 3 ed. São Paulo:Ed. Agronômica Ceres, 1981.
- MATHUR, K. B., EPSTEIN, N. *Spouted Beds*. Academic Press, 1974, 304 p.
- MATHUR, K.B., GISHLER, P. E. A Technique for Contacting Gases with Coarse Solid Particles. *AICHE Journal*, v.1, p.157, 1965

- MEISEN, A., MATHUR, K. B. Production of Sulphur Coated Urea by The Spouted Bed Process. *2nd Int. Conf. on Fertilizers, Proc. of the Brit. Sulphur. Corp.*, v.I, Paper XIV, p.2-18, 1978
- MELLO, F. A. F. *Uréia-Fertilizante*. Campinas: Fundação Cargil, 1987
- MUJUMDAR, A. S. Developments in Drying. *Drying ' 84*, v.I, p.151-157, 1984
- OLIVEIRA, W. P. *Recobrimento de Partículas em Leito de Jorro*. São Carlos: Universidade Estadual de São Carlos, 1992, 97 p. Tese (Mestrado)
- PASSOS, M. L. A. *Flow Characteristics of Two-dimensional Spouted and Spout-fluidized Beds of Particles*. Montreal, Canadá: McGill University, 1991, Ph. D. Thesis
- PERRY, R. H., CHILTON, C. H. *Chemical Engineers Handbook*. Chapter 3: Physical and Chemical Data. McGraw-Hill, 1973
- PEÇANHA, R. P., MASSARANI, G. Dimensão Característica e Forma de Partículas. *Anais do XIV Encontro sobre Escoamento em Meios Porosos*, Campinas, p.302-312, 1986
- POSEY, T., HESTER, R. D. Developing a Biodegradable Film for Controlled Release of Fertilizer. *Plastics Engineering*, v.50, n.1, p.19-21, 1994
- QUEIROZ FILHO, A. V. *Análise do Recobrimento de Comprimidos em Leito de jorro Bidimensional para Três Posições de Atomização de Suspensão*. Campinas: Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 1997, 107 p., Tese (Mestrado)
- ROCHA, S. C. S., DE AQUINO, R. C. Gas-to-particle Heat Transfer in a Two-dimensional Spouted Beds with Draft Tubes. *Drying ' 94*, p.543-550, 1994

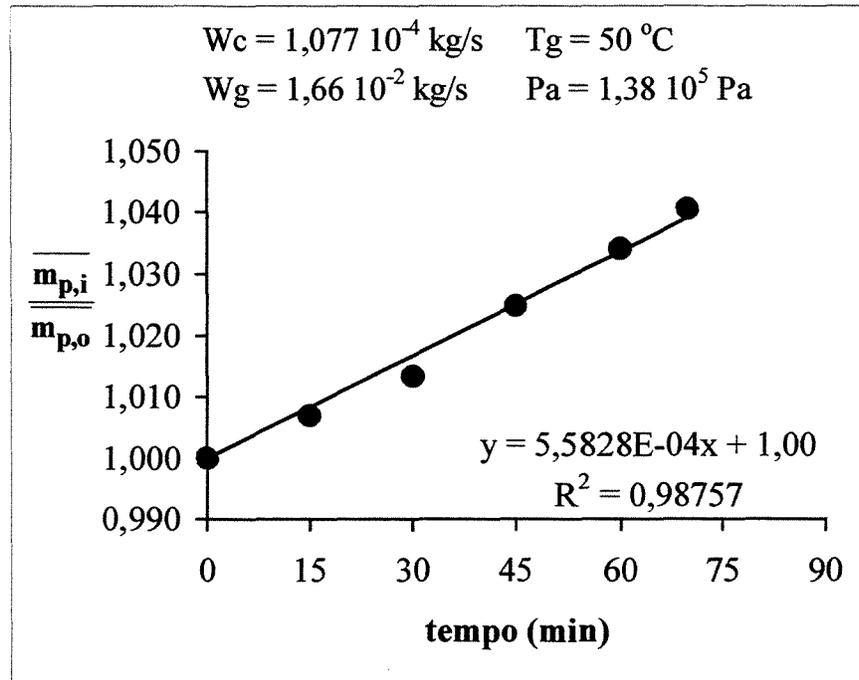
- ROCHA, S. C. S., TARANTO, O. P. Fluidodinâmica do Leito de Jorro Bidimensional para Partículas Não Esféricas. *IX COBEQ*, v.1, p.117-126, 1992
- ROCHA, S. C. S., ZANOELO, E. F. Flow Model for a Two-dimensional Spouted Bed including the Spout with Variation. *Drying '94*, p.551-558, 1994
- SALMAN, O. A. Polymer coating on urea prills to reduce dissolution rate. *Journal Agricultural Food Chemistry*, v.36, p.616-621, 1988
- SALMAN, O. A. Polyethylene-coated urea. 1. Improved storage and handling properties. *Industrial Engineering Chemical Research*, v.28, p.630-632, 1989
- SHAVIV, A., MIKKELSEN, R. L. Controlled-Release Fertilizers to Increase Efficiency of Nutrient Use and Minimize Environmental Degradation: A Review. *Fertilizer Research*, v.35, n.1-2, p.1-12, 1993
- SHIRLEY, A.R., MELINE, R. S. Sulphur-Coated Urea from a 1-ton-per-hour Pilot Plant. *Adv. Chem. Ser. (New Uses Sulfur, Symp., 1974)*, v.140,p.33-45,1975
- SILVA, V. A., ROCHA, S. C. S., TARANTO, O. P., RAGHAVAN, G. S. V. Analysis of the Stability of Spouted Bed Fluid Dynamic Regime through Bed Pressure Drop Fluctuations Measurements. *Science & Engineering Journal*, v.8, n.2, p. 129-137, 1999
- TANGBORIBOONRAT, P., SIRICHAIWAT, C. Urea Fertiliser Encapsulation using Natural Rubber Latex. *Plastics, Rubber and Composites Processing and Applications*, v.25, n.7, p.340-346, 1996
- TARANTO, O. P. *Estudo Experimental da Dinâmica em um Leito de Jorro Bidimensional: Aplicações em Recobrimento de Comprimidos*. Campinas: Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 1992, 114 p. Tese (Mestrado)

- TARANTO, O. P., ROCHA, S. C. S., RAGHAVAN, G. S., AYUB, G. E. Coating of Tablets with polymeric suspension in Two-dimensional Spouted Beds with and Without Draft Plates. *Proceedings of Inter-American Drying Conference (IADC)*, Brasil, p. 272-279, 1997
- TARANTO, O. P., ROCHA, S. C. S., RAGHAVAN, G. S. Convective Heat Transfer during Coating of Particles in Two-dimensional Spouted Beds. *Drying Technology*, v.15, n.6-8, p. 1909-1918, 1997
- TISDALE, S. L., NELSON, W. L., BEATON, J. D. *Soil Fertility and Fertilizers*. 4 ed. MacMillan, 1984
- WEISS, P. J., MEISEN, A. Laboratory Studies on Sulphur-Coating Urea by the Spouted Bed Process. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, v.61, p.440-447, 1983

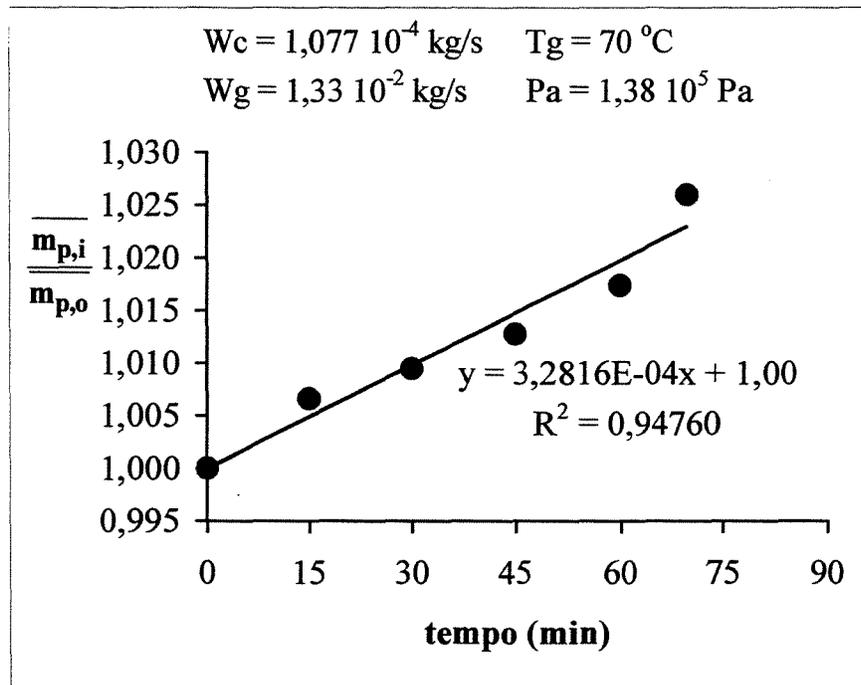
Ajuste do Modelo Linear para o Crescimento da Partícula



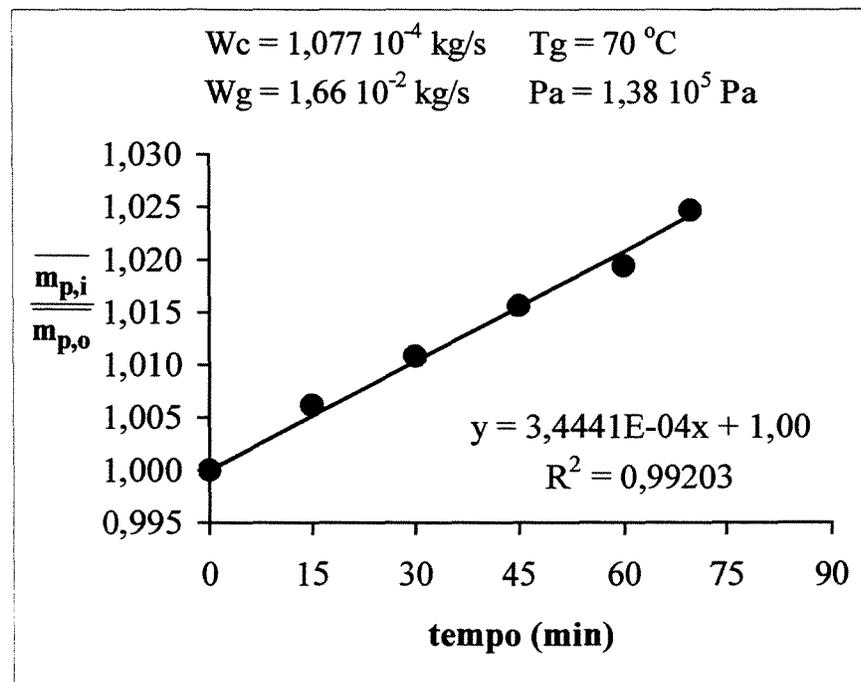
A.1 - Cinética de Crescimento da Partícula, ensaio 01.



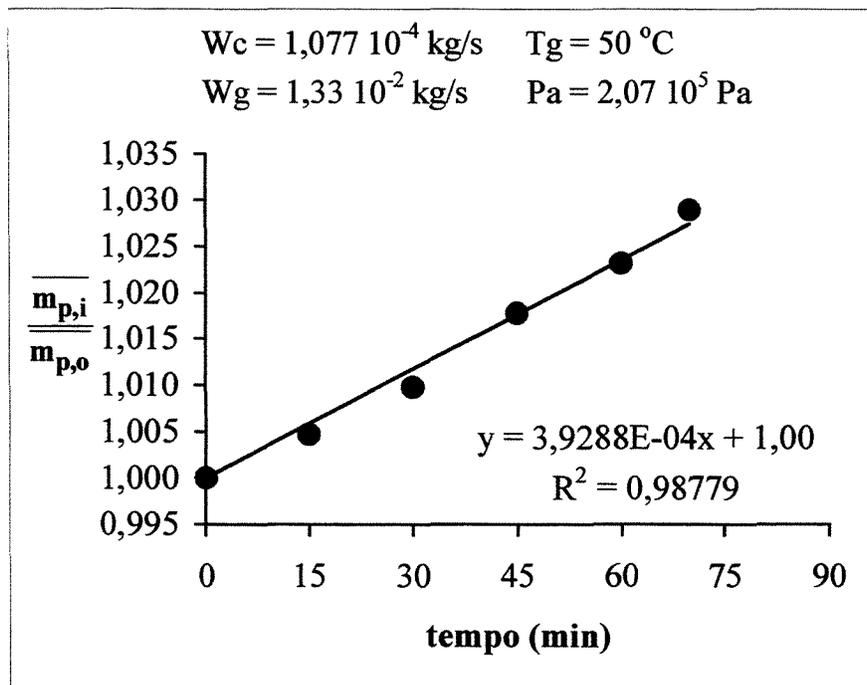
A.2 - Cinética de Crescimento da Partícula, ensaio 02.



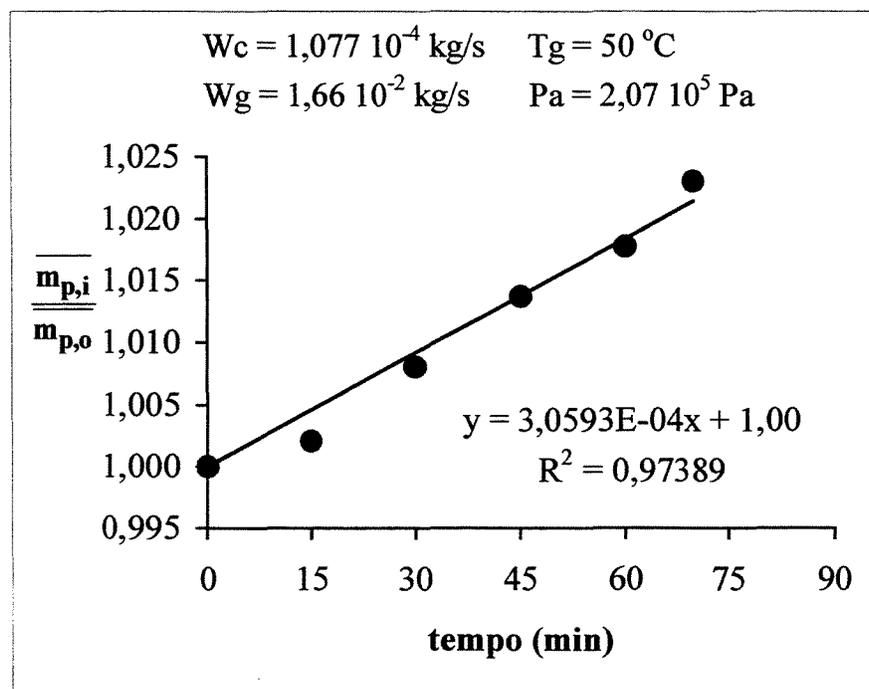
A.3 - Cinética de Crescimento da Partícula, ensaio 03.



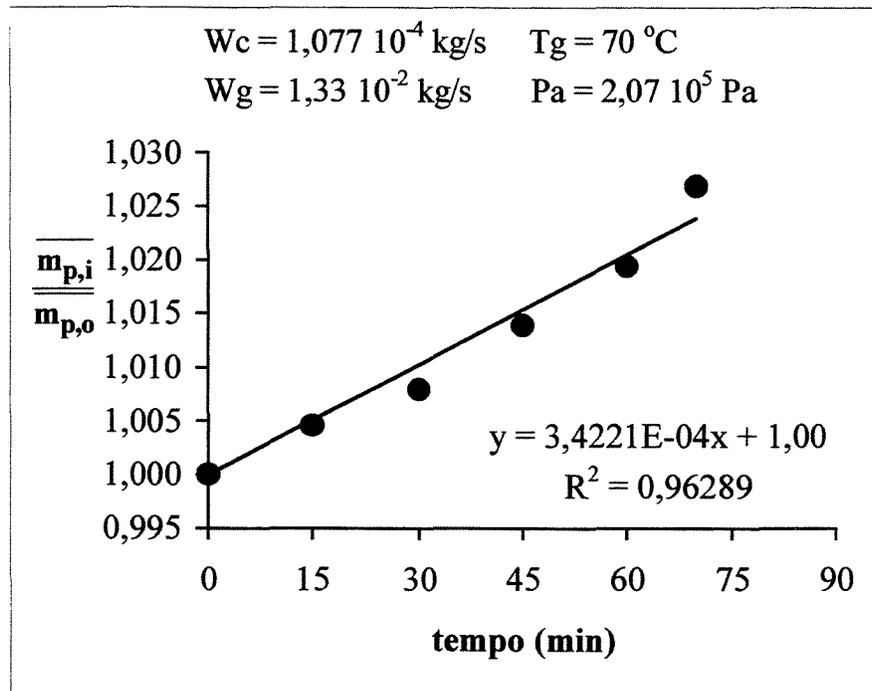
A.4 - Cinética de Crescimento da Partícula, ensaio 04.



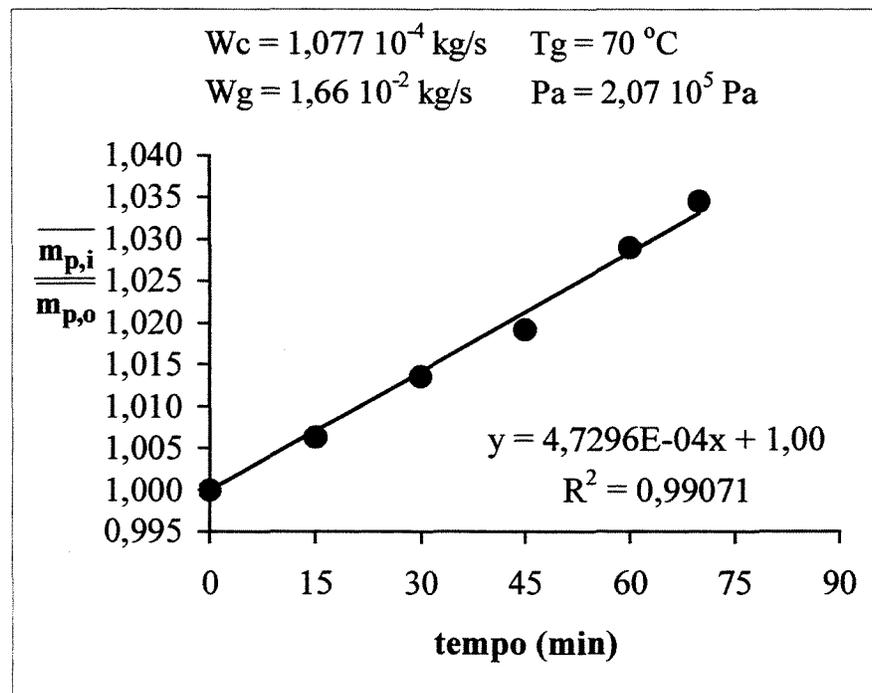
A.5 - Cinética de Crescimento da Partícula, ensaio 05.



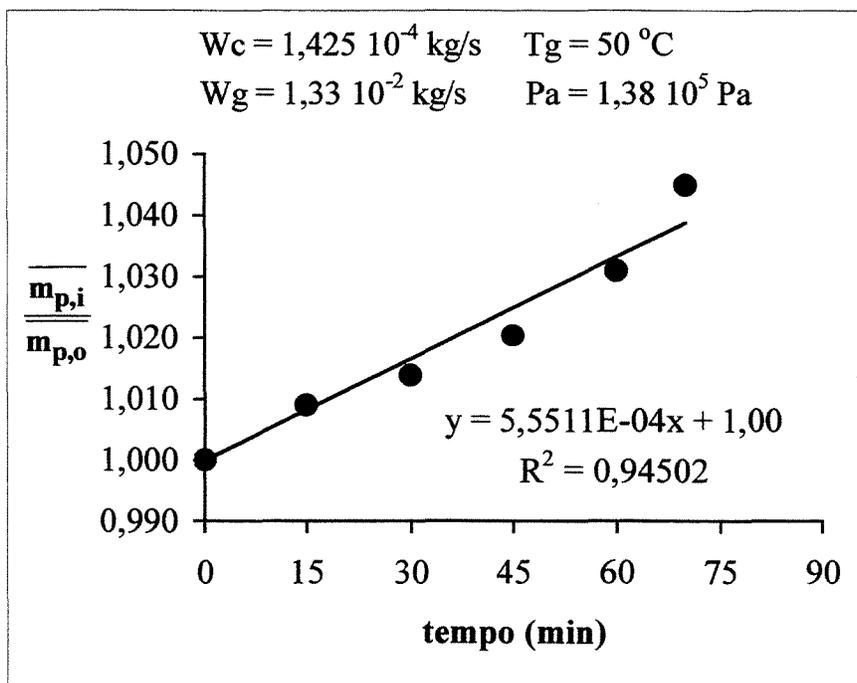
A.6 - Cinética de Crescimento da Partícula, ensaio 06.



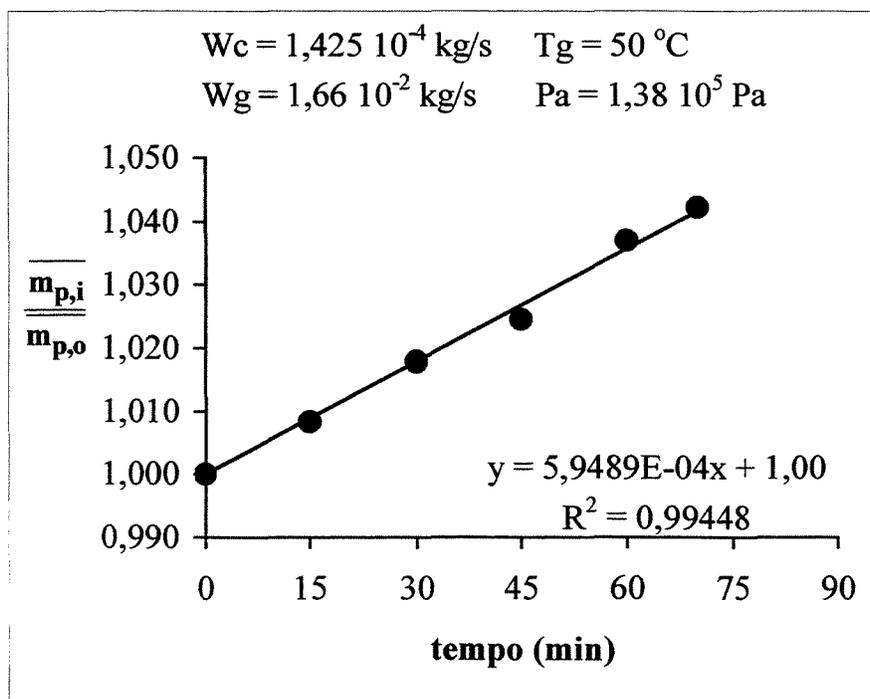
A.7 - Cinética de Crescimento da Partícula, ensaio 07.



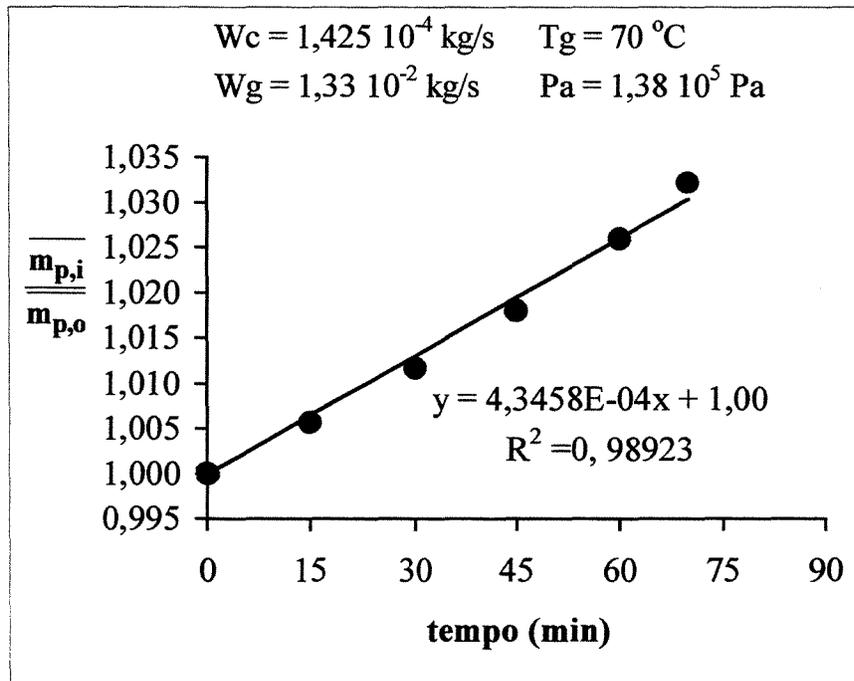
A.8 - Cinética de Crescimento da Partícula, ensaio 08.



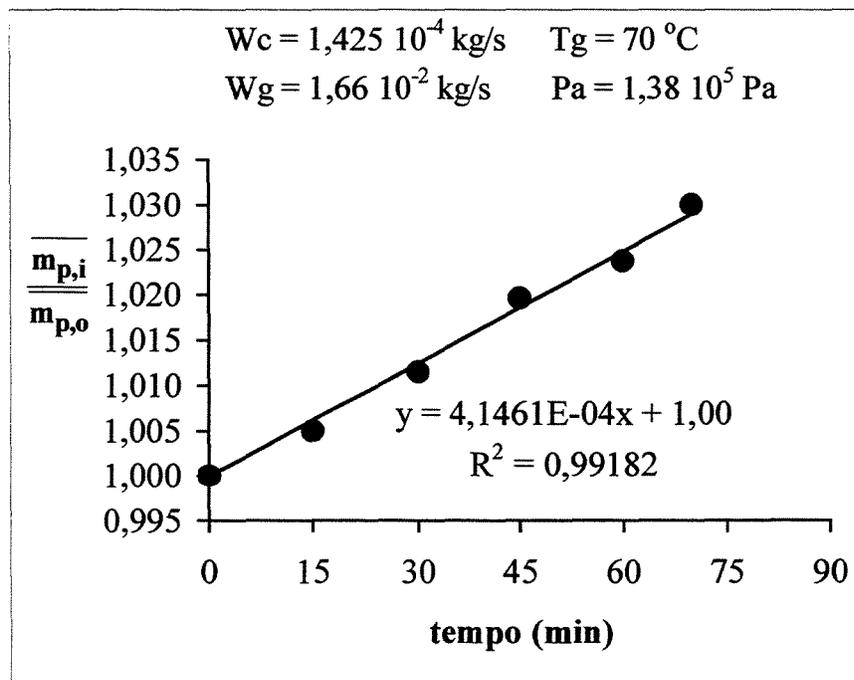
A.9 - Cinética de Crescimento da Partícula, ensaio 09.



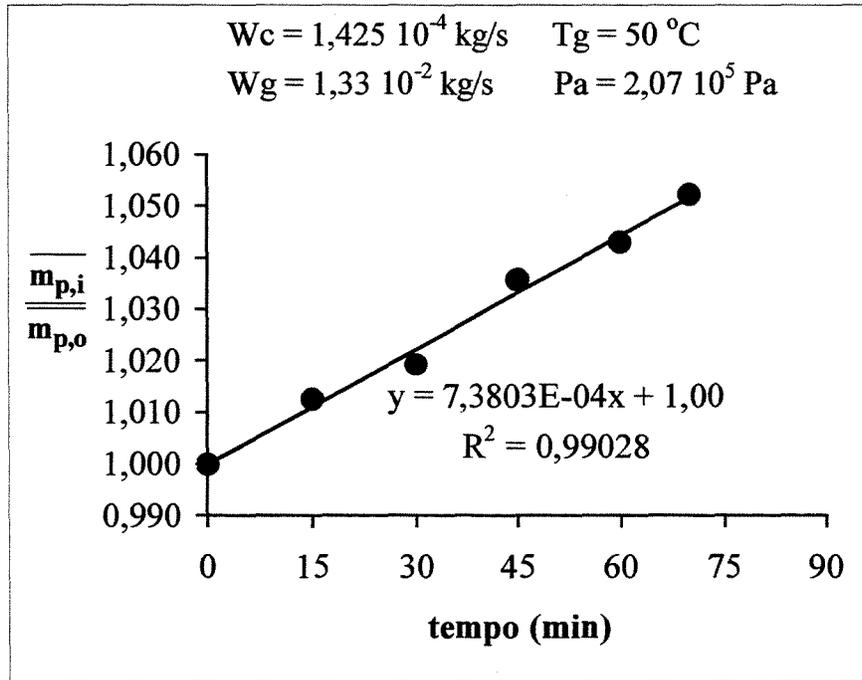
A.10 - Cinética de Crescimento da Partícula, ensaio 10.



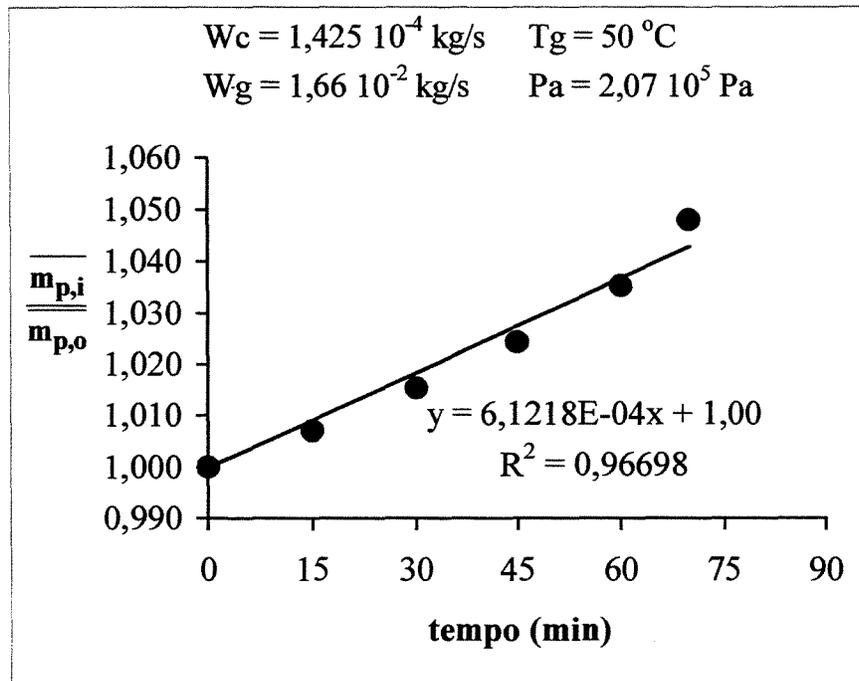
A.11 - Cinética de Crescimento da Partícula, ensaio 11.



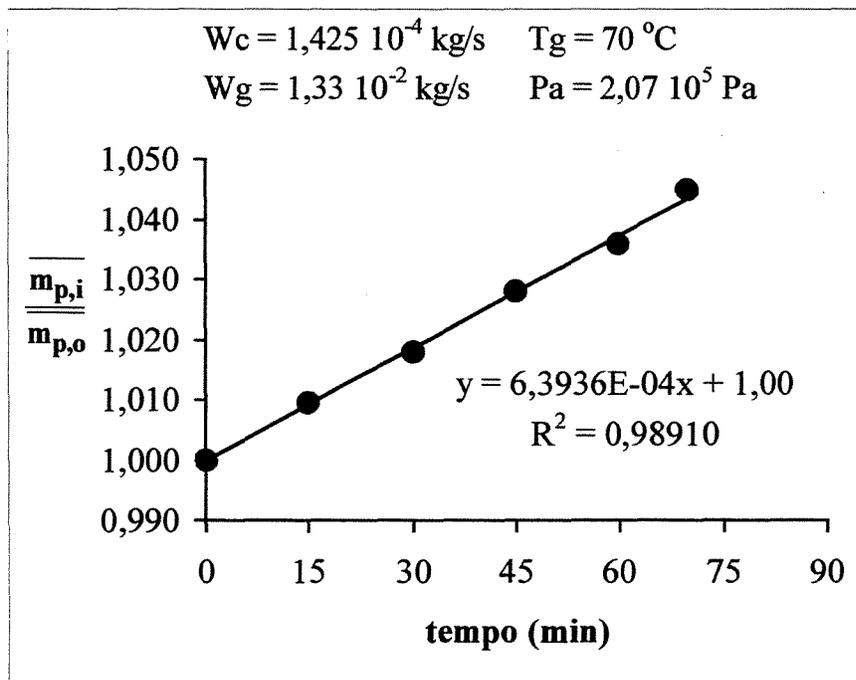
A.12 - Cinética de Crescimento da Partícula, ensaio 12.



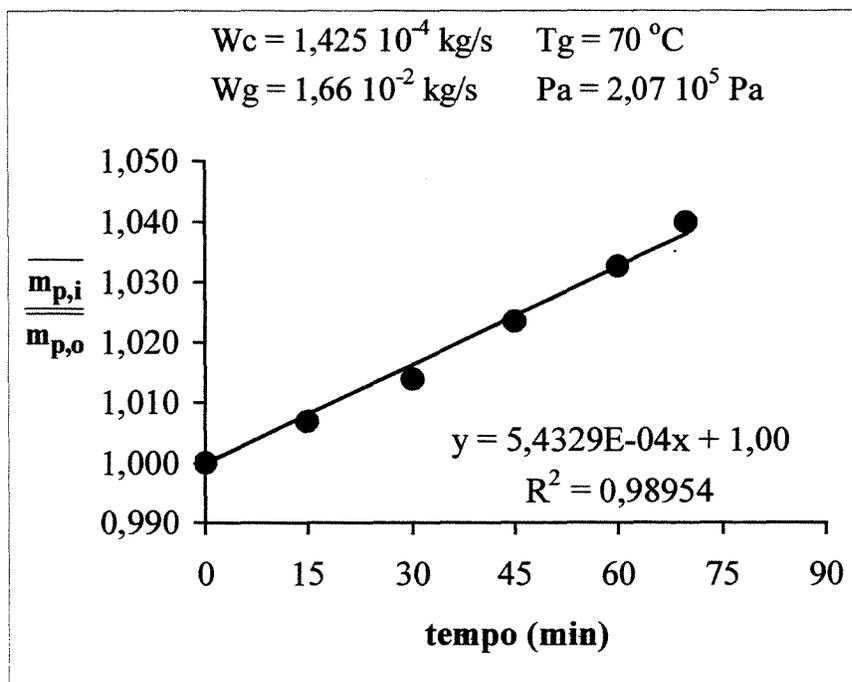
A.13 - Cinética de Crescimento da Partícula, ensaio 13.



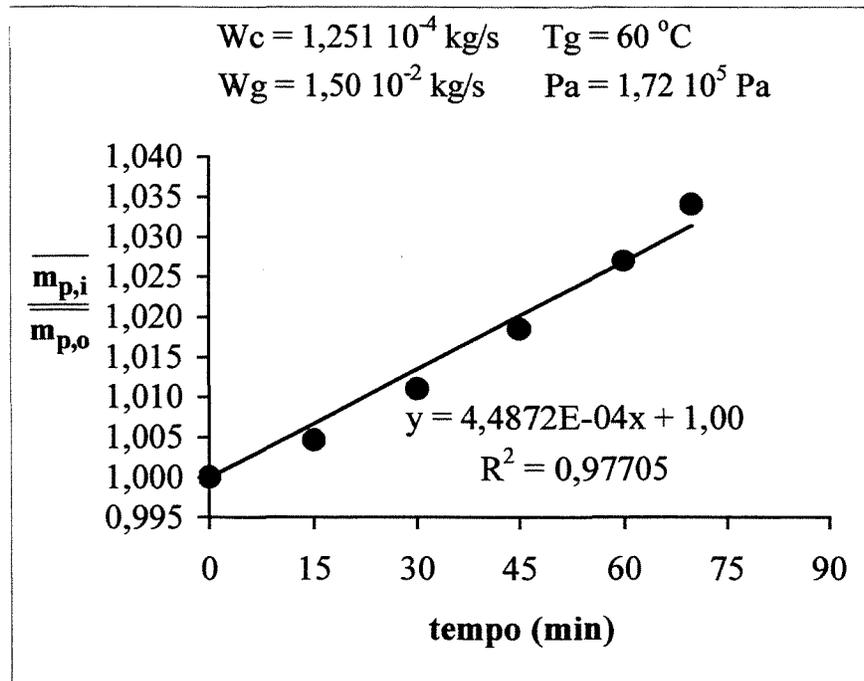
A.14 - Cinética de Crescimento da Partícula, ensaio 14.



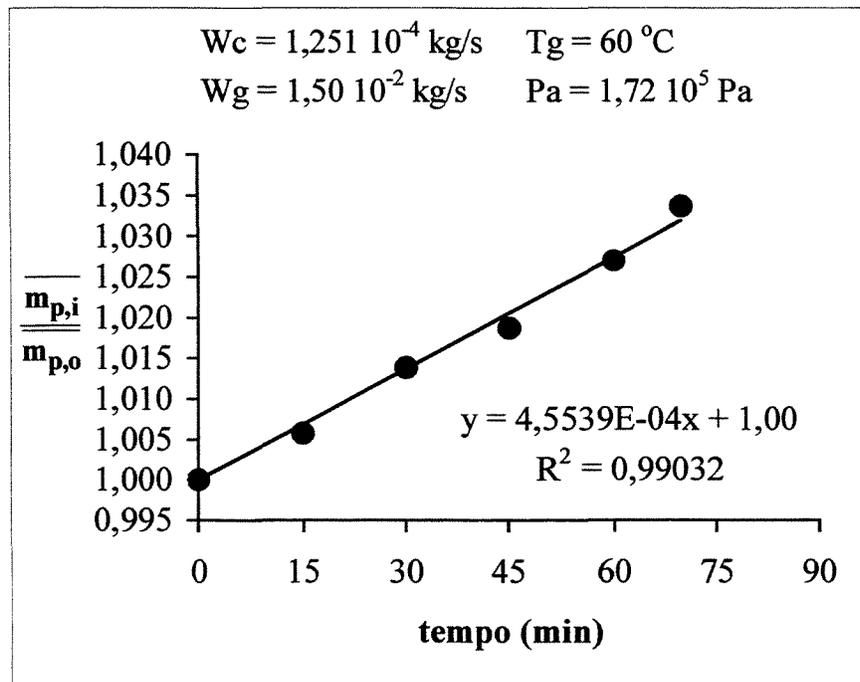
A.15 - Cinética de Crescimento da Partícula, ensaio 15.



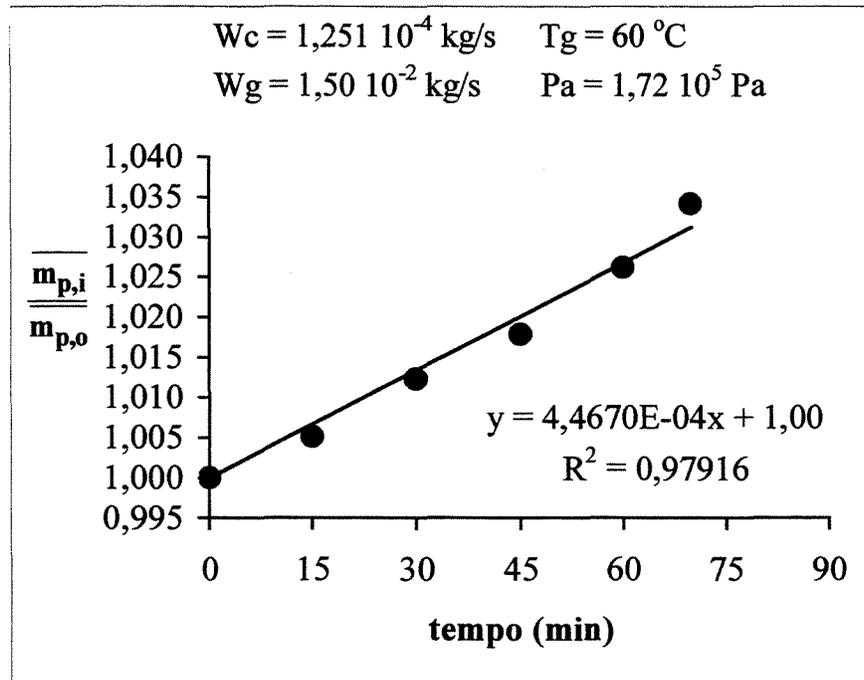
A.16 - Cinética de Crescimento da Partícula, ensaio 16.



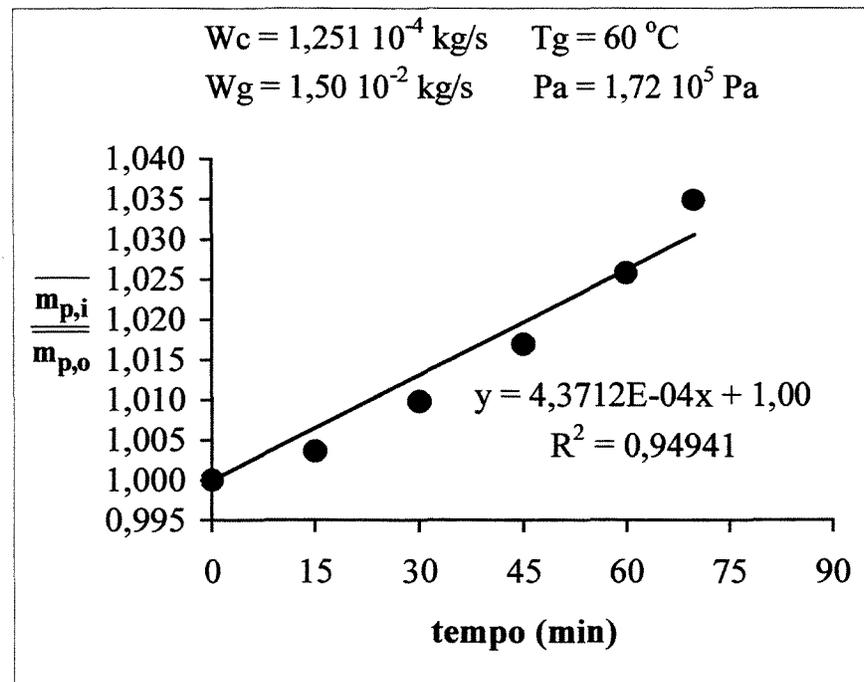
A.17 - Cinética de Crescimento da Partícula, ensaio 17.



A.18 - Cinética de Crescimento da Partícula, ensaio 18.



A.19 - Cinética de Crescimento da Partícula, ensaio 19.



A.20 - Cinética de Crescimento da Partícula, ensaio 20.