UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO

ENGENHARIA DE PROCESSOS

ANÁLISE DAS INFLUÊNCIAS DAS CARACTERÍSTICAS DO SÓLIDO E DA SUSPENSÃO NO PROCESSO DE RECOBRIMENTO EM LEITO DE JORRO

Autora: Marta Wilk Donida

Orientadora: Profa. Dra. Sandra Cristina dos Santos Rocha

Tese de Doutorado apresentada à Faculdade de Engenharia Química como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

Campinas - São Paulo

Dezembro de 2004

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL
SEÇÃO CIRCULANTE

UNIDADE BC
Nº CHAMADA
THUNICAMP
D717a
V EX
TOMBO BC/ 62559
PROC. 16-86-05
C D X
PREÇO 11,00
DATA 1º/3/05
Nº CPD

BIBID 343069

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

D717a

Donida, Marta Wilk
Análise das influências das características do sólido e da suspensão no processo de recobrimento em leito de jorro / Marta Wilk Donida.--Campinas, SP: [s.n.], 2004.

Orientador: Sandra Cristina dos Santos Rocha.
Tese (Doutorado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Processo de leito de jorro. 2. Revestimentos. 3. Adesão – Química de superfície. 4. Polímeros solúveis em água. 5. Tensão superficial. I. Rocha, Sandra Cristina dos Santos. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

Tese de Doutorado defendida por Marta Wilk Donida e aprovada em 14 de dezembro de 2004 pela banca examinadora constituída pelos doutores:

Profa. Dra. Sandra Cristina dos Santos Rocha (FEQ/UNICAMP) – Orientadora

Prof. Dr. Luis Alexandre de Pedro Freitas (FCFRP/USP)

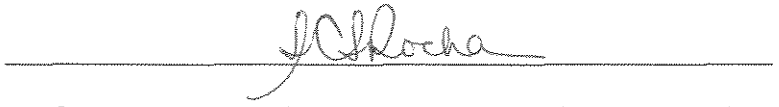
Prof. Dr. Marcos Antônio de Souza Barrozo (FEQ/UFU)

Profa. Dra. Maria Aparecida Silva (FEQ/UNICAMP)

Profa. Dra. Katia Tannous (FEQ/UNICAMP)

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

Este exemplar corresponde à versão final da Tese de Doutorado em Engenharia Química.



Profa. Dra. Sandra Cristina dos Santos Rocha – Orientadora

(FEQ – UNICAMP)

Aos meus pais Cláudio e Natalina,

aos meus irmãos Marcos e Marina

AGRADECIMENTOS

A Deus, o meu muito obrigado pela luz neste caminho.

Agradeço à minha orientadora, Profa. Sandra, pela atenção, paciência e confiança no desenvolvimento do trabalho.

Ao professor Dr. Rahoma Mohamed (*in memoriam*) FEQ-UNICAMP pelo disponibilização do tensiômetro.

À técnica Priscila, do (IQ-UNICAMP) pelas orientações na utilização do tensiômetro.

À Profa. Lucia Mei (FEQ/UNICAMP) pela disponibilização da prensa térmica.

Ao técnico Disney pelas orientações na utilização da prensa.Ao Prof. João Sinézio (FEQ-UNICAMP) pela disponibilização do goniômetro.

À Noeli Sellin, pela orientação e treinamento na utilização do goniômetro.

À Profa. Maria Aparecida Silva (FEQ-UNICAMP) pela disponibilização do equipamento para as medidas de ângulo de repouso.

Ao Sr. Levi Madeira, pela atenção e esmero dedicados nos serviços prestados durante o trabalho.

Ao técnico Celso pelas análises no Picnômetro e no Porosímetro de Mercúrio.

Ao técnico Alexandre pela atenção e pronto atendimento nas horas de *blackout*...

Ao técnico Valmir, pelas orientações na construção do reômetro capilar.

Ao CNPq e a FAPESP pelo apoio financeiro.

Aos meus colegas de laboratório Melissa, Mário e Roberto pela convivência e conversas regadas por um bom cafezinho.

Ao Michael, Flávia, Rafael, Vicente e Daniel pela colaboração neste trabalho....

As amigas Virgínia, Daniela, Érica e Maria Eugênia pelo incentivo e apoio nas horas mais difíceis.

Ao Fabricio pelo carinho, compreensão e auxílio.

Aos meus pais que compreenderam as ausências e sempre me incentivaram.

E agradeço a VIDA, pela oportunidade de Viver Aprendendo e Crescendo com muita Alegria no Coração...

RESUMO

O recobrimento de partículas em leito de jorro tem aplicações em diversos produtos como comprimidos, cosméticos, alimentos, sementes, fertilizantes, etc. No processo de recobrimento o desempenho é dependente de um conjunto de características do sólido a ser recoberto, da suspensão de revestimento, da adesão líquido-sólido e das condições operacionais. O objetivo deste trabalho é analisar o desempenho do processo de recobrimento em leito de jorro verificando as influências das características do sólido (tamanho, forma, densidade, porosidade, e ângulo de contato) e da suspensão (densidade, reologia, tensão superficial e molhabilidade). Para este estudo foram utilizados diferentes tipos de partículas (esferas de vidro, placebos, poliestireno, etc.) e diferentes formulações de suspensões poliméricas aquosas que ofereçam a variação das características, do sólido e da suspensão, que influenciam o processo. O recobrimento foi realizado em leito de jorro, em condições operacionais pré-fixadas, para cada conjunto partícula-suspensão, mantendo estabilidade fluidodinâmica do leito para as diferentes partículas. Para quantificar a influência das características do sólido e da suspensão no processo de recobrimento foram avaliadas a taxa de crescimento, a eficiência e a qualidade do recobrimento (superfície, distribuição do filme, porosidade). O estudo das influências das características do sólido e do líquido no processo de recobrimento foi realizado em duas etapas: primeira etapa:o recobrimento de partículas de propriedades físicas distintas com uma única suspensão de recobrimento; segunda etapa: recobrimento de um único tipo de partícula com suspensões de recobrimento de diferentes características físico-químicas. Identificou-se que o ângulo de contato entre a suspensão de recobrimento e a superfície das partículas pode ser utilizado como indicativo do tipo de operação unitária a ser obtida no leito de jorro: secagem da suspensão ou recobrimento das partículas. A adesão da suspensão na superfície da partícula, durante o processo de recobrimento e secagem de suspensão em leito de jorro, não é dependente apenas do trabalho de adesão, ou seja, das forças interfaciais, mas de um conjunto de variáveis como o comportamento fluidodinâmico, o atrito inter-partícula, a atomização da suspensão e mudança da molhabilidade das interfaces durante o processo. A interação inicial da partícula inerte–suspensão determina a operação (recobrimento ou

secagem), enquanto a interface filme-suspensão, ou seja, forças de adesão entre a superfície recoberta e a suspensão, pode ser responsável pelo processo de recobrimento em relação à eficiência e crescimento por formação de camadas de filme. A eficiência do processo mostrou ser influenciada por uma interferência complexa de mais de uma característica, ou seja, o resultado de um conjunto de condições interfaciais, reológicas, operacionais e de atomização da suspensão. Pôde-se verificar que as propriedades físico-químicas influenciam significativamente o crescimento das partículas. As partículas crescem mais quando a suspensão de recobrimento possui maior concentração de sólidos, maior densidade, maior viscosidade aparente e maior força de adesão com a superfície da partícula. As mudanças da molhabilidade das interfaces sólido-líquido durante o processo de recobrimento afetam a eficiência do processo.

Palavras-chave: recobrimento, leito de jorro, secagem, molhabilidade, adesão, suspensões poliméricas aquosas, ângulo de contato, tensão superficial.

ABSTRACT

Coating of particles in spouted bed can be applied to several products such as tablets, cosmetics, foodstuff, seeds, fertilizers, etc. In the coating process, the performance depends upon the characteristics of the solids to be coated, the coating suspension, the liquid-solid adhesion and the operational conditions. The objective of this work is to analyze the performance of the coating process into a spouted bed verifying the influences of the solid characteristics (size, shape, density, porosity and contact angle) and the suspension characteristics (density, rheology, surface tension, and wettability). To accomplish that, different types of particles were used (glass beads, placebo's tablets, polystyrene, etc) and different aqueous polymeric suspension formulations to obtain the variation in the characteristics to be studied, and influence the process. The study of the influences of the solid and the liquid characteristics in the coating process were carried out in two steps. First step: coating of the particles with different physical properties using a single suspension formulation; second step: coating of a single type of particle using coating suspensions with different physicochemical properties. It was identified that the contact angle between the coating suspension and the particles surface can be used as an indicator of the type of unit operation obtained in the spouted bed: suspension drying or particle coating. Suspension adhesion on the particle surface, during the coating and the drying into a spouted bed, is not dependent only on the adhesion work (interfacial forces), but also on a series of variables like the fluid dynamic behavior of the bed, inter-particles friction, suspension atomization and the change on the wettability of the surfaces during the process. The initial interaction of the inert particle–suspension determines the operation, either drying or coating, while the interface film-suspension (attraction between the coated surface and the suspension) can be responsible for the coating process in relation to its efficiency and the growth of film layers on the particles. The process efficiency seems to be influenced by a set of interfacial, rheological, operational and atomization conditions. It can be verified that the physicochemical properties influence significantly the growing of the particles. Particles grow more when the suspensions have higher solids concentrations, greater density, greater

apparent viscosity and greater adhesion attraction with the particle surface. The changes in the wettability of the solid-liquid interface during the coating process affect the process efficiency.

Key-words: coating, spouted bed, drying, wettability, adhesion, aqueous polymeric suspension, contact angle, surface tension.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS xiv

LISTA DE TABELAS xx

NOMENCLATURA xxiii

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO 01

CAPÍTULO 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 05

2.1. RECOBRIMENTO DE PARTÍCULAS 05

2.2. TIPOS DE RECOBRIMENTO 11

2.3. LEITO DE JORRO 14

2.4. RECOBRIMENTO DE PARTÍCULAS EM LEITO DE JORRO 15

2.5. MECANISMO DE ADESÃO E O PROCESSO DE RECOBRIMENTO 19

2.6. REOLOGIA DAS SUSPENSÕES DE RECOBRIMENTO 26

CAPÍTULO 3 - MATERIAIS E MÉTODOS 31

3.1. PARTÍCULAS 31

3.1.2. Caracterização das partículas 32

3.1.2.1. *Diâmetro médio* 32

3.1.2.2. *Esfericidade* 33

3.1.2.3. *Densidade aparente das partículas* 33

3.1.2.4. *Densidade real das partículas* 34

3.1.2.5. *Densidade Bulk* 34

3.1.2.6. *Porosidade* 34

3.1.2.7. *Ângulo de repouso* 34

3.1.2.8. *Escoabilidade* 35

3.2. SUSPENSÕES DE RECOBRIMENTO 35

3.2.1. Procedimento de preparação das suspensões..... 37

3.2.2. Caracterização das suspensões..... 37

3.2.2.1. *Densidade*..... 37

3.2.2.2. *Tensão Superficial*..... 37

3.2.2.3. *Reologia*..... 38

3.2.2.4. *Concentração de sólidos*..... 40

3.2.2.5. *Ângulo de Contato*..... 41

3.3. SISTEMA EXPERIMENTAL..... 42

3.3.1. Equipamentos periféricos..... 43

3.3.2. Aferição da placa de orifício..... 44

3.4. MÉTODOS EXPERIMENTAIS..... 45

3.4.1. Estudo fluidodinâmico a seco das partículas..... 45

3.4.2. Ensaios de recobrimento..... 46

3.4.3. Velocidade de circulação dos sólidos..... 47

3.4.4. Determinação do crescimento das partículas e da eficiência de recobrimento..... 47

3.4.5. Cinética de Crescimento da Partícula..... 48

3.4.6. Análise Óptica..... 50

CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÕES..... 51

4.1. ANÁLISE DA INFLUÊNCIA DAS CARACTERÍSTICAS FÍSICAS DAS PARTÍCULAS NO RECOBRIMENTO COM UMA SUSPENSÃO POLIMÉRICA AQUOSA..... 51

4.1.1. Estudo Fluidodinâmico das Partículas..... 54

4.1.2. Molhabilidade das partículas pela suspensão..... 62

4.1.3. Recobrimento das partículas com a suspensão 1..... 64

4.2. ANÁLISE DA INFLUÊNCIA DAS CARACTERÍSTICAS FÍSICAS DA SUSPENSÃO NO RECOBRIMENTO DE UMA PARTÍCULA COM SUSPENSÕES POLIMÉRICAS AQUOSAS.. 80

4.2.1. Molhabilidade das partículas de vidro pelas suspensões 2, 3, 4 e 5 84

4.2.2. Recobrimento das partículas de vidro com as suspensões 2, 3, 4 e 5 85

CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES..... 107

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 113

ANEXO1 – MICROSCOPIA ÓPTICA DAS PARTÍCULAS 123

ANEXO2 – ANÁLISE ESTATÍSTICA DAS REGRESSÕES DAS CURVAS PSEUDO-REOLÓGICAS DAS SUPENSÕES DE RECOBRIMENTO 153

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – Esquema de um leito de jorro (MATHUR e EPSTEIN, 1974) 14

Figura 2.2 – Mecanismo de crescimento das partículas por formação de camadas (KADAM,1991) 20

Figura 2.3 – Ângulo de contato do sistema sólido-líquido-gás 24

Figura 2.4 – Curvas características de fluidos com propriedades reológicas independentes do tempo (BIRD et alli, 1960) 28

Figura 2.5 – Comportamento da viscosidade aparente para diferentes fluidos (BIRD et alli, 1960) 29

Figura 2.6 – Curvas características para fluidos com propriedades reológicas dependentes do tempo (BIRD et alli, 1960) 29

Figura 3.1 – Método de PEÇANHA e MASSARANI (1986) para esfericidade ... 33

Figura 3.2 – Esquema da metodologia de Du Noüy para determinação de tensão superficial de líquidos (KVS Instruments, 2001) 38

Figura 3.3 – Esquema do reômetro capilar 39

Figura 3.4 – Fotografia do goniômetro manual (Cole Parmer Inc. USA) 41

Figura 3.5 – Esquema do sistema experimental 43

Figura 4.1 – Curva pseudo-reologica da suspensão 1 (rosa) 53

Figura 4.2 – Curva fluidodinâmica de esferas de vidro em leito de jorro, Mo = 3,3 kg 55

Figura 4.3 – Curva fluidodinâmica de partículas de ABS em leito de jorro, Mo = 1,4 kg 55

Figura 4.4 – Curva fluidodinâmica do placebo em leito de jorro, Mo = 1,8 kg 56

Figura 4.5 – Curva fluidodinâmica do PP em leito de jorro, Mo = 1,4 kg 56

Figura 4.6 – Curva fluidodinâmica do PS em leito de jorro, Mo = 1,5 kg..... 57

Figura 4.7 – Curva fluidodinâmica do PEDB em leito de jorro, Mo = 1,4 kg..... 57

Figura 4.8 – Curva fluidodinâmica em leito de jorro, para vazão decrescente, com e sem ar de atomização para esferas de vidro, Mo = 3,3 kg 59

Figura 4.9 – Curva fluidodinâmica em leito de jorro, para vazão decrescente, com e sem ar de atomização para placebo, Mo = 1,8 kg 60

Figura 4.10 – Curva fluidodinâmica em leito de jorro, para vazão decrescente, com e sem ar de atomização para PP, Mo = 1,4 kg 60

Figura 4.11 – Comparação entre os ângulos de contato dos materiais com água e com a suspensão 1 64

Figura 4.12 – Influência do ângulo de contato na adesão do filme da suspensão 1 65

Figura 4.13 – Partículas de PEDB (a) inertes (10X); (b) após 5 min de processo (15X) 66

Figura 4.14 – Partículas de PS: (a) inerte (10X); (b) após 15 min de processo (15X) 67

Figura 4.15 – Partículas de PP: (a) inerte (10X); (b) após 10 min de processo (15X) 68

Figura 4.16 – Partículas inertes e recobertas com a suspensão 1 69

Figura 4.17 – Condições experimentais de temperatura e umidade do ar durante o experimento 1 de recobrimento de ABS com a suspensão 1 71

Figura 4.18 – Cinética de crescimento das partículas de vidro com a suspensão 1 . 75

Figura 4.19 – Cinética de crescimento das partículas de ABS com a suspensão 1 . 75

Figura 4.20 – Cinética de crescimento das partículas de placebo com a suspensão1 76

Figura 4.21 – Curva pseudo-reológica da suspensão 2 (azul) 82

Figura 4.22 – Curva pseudo-reológica da suspensão 3 (verde) 82

Figura 4.23 – Curva pseudo-reológica da suspensão 4 (laranja) 83

Figura 4.24 – Curva pseudo-reológica da suspensão 5 (roxo) 83

Figura 4.25 – Esferas de vidro inertes e recobertas por 30 minutos 85

Figura 4.26 – Eficiência de recobrimento versus o trabalho de adesão da suspensão-vidro 89

Figura 4.27 – Eficiência de recobrimento versus viscosidade aparente das suspensões de recobrimento 90

Figura 4.28 – Eficiência de recobrimento versus a concentração de sólidos das suspensões 90

Figura 4.29 – Crescimento da partícula versus trabalho de adesão da suspensão-vidro 91

Figura 4.30 – Crescimento da partícula versus viscosidade aparente das suspensões de recobrimento 92

Figura 4.31 – Crescimento da partícula versus concentração de sólidos das suspensões de recobrimento 92

Figura 4.32 – Crescimento da partícula versus velocidade de circulação das partículas no ânulo 93

Figura 4.33 – Valores preditos versus observados para o crescimento das partículas de vidro com diferentes suspensões 95

Figura 4.34 – Cinética de crescimento das partículas de vidro com a suspensão 1 . 97

Figura 4.35 – Cinética de crescimento das partículas de vidro com a suspensão 2 . 97

Figura 4.36 – Cinética de crescimento das partículas de vidro com a suspensão 3 . 98

Figura 4.37 – Cinética de crescimento das partículas de vidro com a suspensão 4 . 98

Figura 4.38 – Cinética de crescimento das partículas de vidro com a suspensão 5 . 99

Figura 4.39 – Taxa de crescimento das partículas de vidro versus a eficiência do processo 100

Figura 4.40 – Taxa de crescimento das partículas de vidro versus concentração de sólidos das suspensões 101

Figura 4.41 – Taxa de crescimento das partículas de vidro versus viscosidade aparente das suspensões 102

Figura 4.42 – Taxa de crescimento das partículas de vidro versus trabalho de adesão vidro-suspensão 102

Figura A1-1 – Microscopia óptica de esferas de vidro inertes e recobertas com a suspensão 1 (rosa) – ensaio 1 125

Figura A1-2 – Microscopia óptica de esferas de vidro inertes e recobertas com a suspensão 1 (rosa) – ensaio 2 127

Figura A1-3 – Microscopia óptica de ABS inertes e recobertos com a suspensão 1 (rosa) – ensaio 1 129

Figura A1-4 – Microscopia óptica de ABS inertes e recobertos com a suspensão 1 (rosa) – ensaio 2 131

Figura A1-5 – Microscopia óptica de placebos inertes e recobertos com a suspensão 1 (rosa) – ensaio 1 133

Figura A1-6 – Microscopia óptica de placebos inertes e recobertos com a suspensão 1 (rosa) – ensaio 2 135

Figura A1-7 – Microscopia Óptica de esferas de vidro inertes e recobertas com a suspensão 2 (azul) – ensaio 1 137

Figura A1-8 – Microscopia óptica de esferas de vidro inertes e recobertas com a suspensão 2 (azul) – ensaio 2 139

Figura A1-9 – Microscopia óptica de esferas de vidro inertes e recobertas com a suspensão 3 (verde) – ensaio 1 141

Figura A1-10 – Microscopia óptica de esferas de vidro inertes e recobertas com a suspensão 3 (verde) – ensaio 2 143

Figura A1-11 – Microscopia óptica de esferas de vidro inertes e recobertas com a suspensão 4 (laranja) – ensaio 1 145

Figura A1-12 – Microscopia óptica de esferas de vidro inertes e recobertas com a suspensão 4 (laranja) – ensaio 2 147

Figura A1-13 – Microscopia óptica de esferas de vidro inertes e recobertas com a suspensão 5 (roxo) – ensaio 1 149

Figura A1-14 – Microscopia óptica de esferas de vidro inertes e recobertas com a suspensão 5 (roxo) – ensaio 2 151

Figura A2-1 – Distribuição de resíduos da regressão para a suspensão 1 (rosa) 153

Figura A2-2 – Distribuição de resíduos da regressão para a suspensão 2 (azul) 154

Figura A2-3 – Distribuição de resíduos da regressão para a suspensão 3 (verde) ... 155

Figura A2-4 – Distribuição de resíduos da regressão para a suspensão 4 (laranja) .. 156

Figura A2-5 – Distribuição de resíduos da regressão para a suspensão 5 (roxo) 157

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 – Formulação das suspensões poliméricas aquosas 36

Tabela 3.2 – Especificações dos materiais utilizados na formulação das suspensões 36

Tabela 3.3 – Condições operacionais na preparação de filmes poliméricos com prensa térmica 42

Tabela 4.1 – Caracterização física das partículas 52

Tabela 4.2 – Caracterização físico-química da suspensão 1 (rosa) 53

Tabela 4.3 – Carga do leito de partículas 54

Tabela 4.4 – Parâmetros fluidodinâmicos 58

Tabela 4.5 - Velocidades de jorro mínimo obtidas experimentalmente e por correlações 59

Tabela 4.6 – Influência da pressão de atomização sobre velocidade de jorro mínimo 61

Tabela 4.7 – Ângulo de contato do conjunto suspensão1–material 62

Tabela 4.8 – Valores de ângulo de contato água–material 63

Tabela 4.9 – Condições operacionais dos ensaios de recobrimento 64

Tabela 4.10 – Resultados dos experimentos de recobrimento com a suspensão 1 65

Tabela 4.11 – Condições experimentais do recobrimento com a suspensão 1 70

Tabela 4.12 – Crescimento das partículas e eficiência de recobrimento dos experimentos com a suspensão 1 72

Tabela 4.13 – Crescimento das partículas com o tempo de recobrimento para a suspensão 1 74

Tabela 4.14 – Taxa de crescimento da partícula e eficiência de recobrimento dos experimentos com a suspensão 1 76

Tabela 4.15 – Molhabilidade das partículas inertes e recobertas com a suspensão1 77

Tabela 4.16 – Caracterização física das partículas recobertas com a suspensão 1.... 78

Tabela 4.17 – Caracterização físico-química das suspensões 2, 3, 4 e 5..... 81

Tabela 4.18 – Trabalho de adesão da interface vidro-suspensão para as suspensões 2, 3, 4 e 5..... 84

Tabela 4.19 – Condições experimentais do recobrimento com as suspensões 2, 3, 4 e 5..... 86

Tabela 4.20 – Crescimento das partículas e eficiência de recobrimento de esferas de vidro com as suspensões 1, 2, 3, 4 e 5..... 87

Tabela 4.21 – Resumo das propriedades físico-químicas das suspensões e do processo de recobrimento..... 88

Tabela 4.22 – Análise de variância da regressão 94

Tabela 4.23 – Crescimento das partículas com o tempo de recobrimento para as suspensões 2, 3, 4 e 5..... 96

Tabela 4.24 – Taxa de crescimento da partícula e eficiência de recobrimento de esferas de vidro com diferentes suspensões..... 100

Tabela 4.25 – Molhabilidade das partículas de vidro recobertas com as suspensões 1, 2, 3, 4 e 5..... 103

Tabela 4.26 – Caracterização física das partículas recobertas com as suspensões 2, 3, 4 e 5 105

Tabela A2-1 – Análise de Variância para a suspensão 1 (rosa) 153

Tabela A2-2 – Análise de Variância para a suspensão 2 (azul) 154

Tabela A2-3 – Análise de Variância para a suspensão 3 (verde) 155

Tabela A2-4 – Análise de Variância para a suspensão 4 (laranja) 156

Tabela A2-5 – Análise de Variância para a suspensão 5 (roxo) 157

NOMENCLATURA

Letras Latinas

A	área superficial	L^2
C	concentração	M/M
d	diâmetro	L
$D_{25\%}$	coeficiente de difusão da uréia com 25 % de recobrimento	L^2t^{-1}
Dc	diâmetro da coluna do leito	L
Di	diâmetro do orifício de entrada do leito	L
Dn	diâmetro da peneira	L
E	energia	FL
h	altura manométrica	L
H	altura estática de partículas no leito	L
K_1	coeficiente de crescimento linear da partícula em massa	t^{-1}
K_2	taxa de crescimento linear da partícula, em massa aderida por partícula	Mt^{-1}
L	comprimento	L
m	índice de consistência	Ft^nL^{-2}
M	massa	M
n	índice de comportamento	--
np	número de partículas	--
P	pressão	FL^{-2}
Q	vazão volumétrica	L^3t^{-1}
T	temperatura	T
t	tempo	t

U	velocidade do gás	Lt^{-1}
v	velocidade	Lt^{-1}
V	volume	L^3
w	vazão mássica	Mt^{-1}
W	trabalho	FL^{-1}
x	fração mássica	--
Y	umidade relativa do gás	--

Letras Gregas

γ	taxa de deformação	t^{-1}
δ	Crescimento	--
ε	porosidade	--
ϕ	fator de forma	--
Φ	ângulo de repouso	o
η	eficiência do processo de recobrimento	--
λ	coeficiente de rigidez	FtL^{-2}
μ	Viscosidade	FtL^{-2}
θ	ângulo de contato	o
ρ	Densidade	ML^{-3}
σ	tensão superficial	FL^{-1}
τ	tensão de cisalhamento	FL^{-2}
τ_o	tensão residual	FL^{-2}
Δ	Variação	--

Superescritos

A	referente ao ânulo
C	correlação
–	média

Subscritos

an	ânulo
ap	aparente
c	material de recobrimento
cc	circunscrito
circ	circulação
cl	coesão do líquido
e	esfera
en	entrada
est	estável
exp	experimental
f	final
flow	escoamento
g	gás
i	instante qualquer
ic	inscrito

jm	jorro mínimo
l	líquido
ls	interface líquido-sólido
lv	interface líquido-vapor
máx	máxima
o	inicial
p	partícula
rec	recoberta
s	sólido
sup	superficial
susp	suspensão de recobrimento
sv	interface sólido-vapor
teo	teórico
v	vapor

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO

Operações de recobrimento para modificação das propriedades da superfície de partículas têm sido amplamente aplicadas em várias indústrias, tais como: química, farmacêutica, alimentícia, agrícola e nuclear. Essa aplicação tem diversas finalidades, que vão desde fatores estéticos até o controle da liberação de substâncias químicas.

O recobrimento de produtos farmacêuticos é uma operação bastante antiga, publicações francesas do século XVII já descreviam o recobrimento com soluções açucaradas como uma maneira de mascarar o sabor das pílulas. Além de melhorar o sabor, o recobrimento em fármacos tem outras finalidades: melhorar o aspecto do fármaco; mascarar odor desagradável; proteger a droga de agentes atmosféricos como umidade, luz, oxigênio, entre outros; isolar de substâncias incompatíveis, dispondo-as no núcleo e na formulação do recobrimento; obter da liberação controlada dos princípios ativos.

O recobrimento de sementes se faz visando: a proteção para estocagem por longo período, o melhor aproveitamento das sementes em relação ao seu potencial de germinação, e a aplicação de fungicida e/ou fertilizante, incluído na formulação do recobrimento. No recobrimento de fertilizantes, os objetivos principais são: a liberação controlada de um componente no solo e a diminuição de perdas por lixiviação de componentes com alta higroscopicidade.

Para os alimentos, é de conhecimento geral a prática de recobrir confeitos, com finalidades distintas como a estética do produto e a proteção à exposição atmosférica. Na indústria nuclear o recobrimento é aplicado em micro-esferas de combustível nuclear com carbono pirolítico ou com carbeto de silício.

Existem diversos tipos de equipamentos utilizados para o recobrimento: leito fluidizado, leito de jorro, panelas e tambores rotatórios são exemplos, e a escolha do mais adequado depende das propriedades das partículas que serão revestidas e das condições do processo. Dessa maneira, o processo de recobrimento em cada equipamento, é dependente das características do sólido a ser recoberto e da suspensão de recobrimento utilizada. E as

condições operacionais são determinantes para obtenção de um produto com recobrimento de qualidade.

A aplicação do leito de jorro nesta tecnologia é justificada por várias vantagens dentre as quais destaca-se: o movimento cíclico dos sólidos garante uma homogeneidade do produto, devido à intensa mistura no leito; o íntimo contato fluido-sólido oferece altas taxas de transferência de massa e de calor.

A grande maioria dos trabalhos da literatura apresenta estudos de recobrimento para produtos específicos, analisando a eficiência e qualidade do produto final em relação às condições operacionais do processo. Estudos do processo de recobrimento que abordam a questão interação do sólido-filme durante o processo, ou seja, as características da adesão do sólido-líquido, são recentes e com poucas publicações, para recobrimento em leitos fluidizados, tais como: PONT et alli (2001), GUIGNON et alli (2003), HEMATI et alli (2003).

Desde 1992, vêm sendo realizados trabalhos sobre recobrimento de partículas no LFS - Laboratório de Fluidodinâmica e Secagem, entre os quais podemos citar: 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 et alli (1995) estudaram a fludidodinâmica e a transferência de calor durante o recobrimento de comprimidos em 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; TARANTO et alli (1997) estudaram a transferência de calor durante o recobrimento de partículas em um leito de jorro bidimensional; AYUB et alli (2001) desenvolveram um processo de recobrimento de uréia com enxofre em leito de jorro bidimensional; DONIDA e ROCHA (2002) investigaram o recobrimento polimérico de uréia em leito de jorro bidimensional; ALMEIDA e ROCHA (2002) recobriram sementes de brócolos com suspensão polimérica aquosa em leito de jorro e fluidizado para proteção de agentes externos e SILVA et alli (2004) desenvolveram um processo de recobrimento de microgrânulos de celulose microcristalina com suspensão polimérica aquosa, em leito fluidizado. O desenvolvimento

desses trabalhos possibilitou ao LFS adquirir uma infra-estrutura instrumental básica e de técnicas para a realização de experimentos de recobrimento.

Assim, propõe-se como objetivo deste trabalho um estudo mais abrangente sobre o recobrimento de partículas, tratando da interação superfície da partícula-material para recobrir, analisando as influências das características do sólido (tamanho, forma, densidade, porosidade, e ângulo de contato) e da suspensão de recobrimento (densidade, reologia, tensão superficial e molhabilidade) utilizados no processo, para determinadas condições operacionais, em leito de jorro.

Para este estudo foram utilizados diferentes tipos de partículas (esferas de vidro, placebos, poliestireno, etc.) e diferentes formulações de suspensões poliméricas aquosas que ofereçam a variação das características, do sólido e da suspensão, que influenciam o processo. O recobrimento foi realizado em leito de jorro, em condições operacionais pré-fixadas, para cada conjunto partícula-suspensão, mantendo estabilidade fluidodinâmica do leito para as diferentes partículas. Para quantificar a influência das características do sólido e da suspensão no processo de recobrimento foram avaliados a taxa de crescimento, a eficiência e a qualidade do recobrimento (superfície, distribuição do filme, porosidade).

O estudo das influências das características do sólido e do líquido no processo de recobrimento foi realizado em duas etapas. Na primeira etapa o processo foi avaliado com o recobrimento de partículas de propriedades físicas distintas com uma única suspensão de recobrimento seguindo as seguintes sub-etapas:

- Definição das partículas e realização da caracterização física destas, quanto a forma, porosidade do leito, tamanho e massa específica;
- Estudo fluidodinâmico das partículas no leito de jorro a seco;
- Definição de uma suspensão de recobrimento e caracterização quanto à densidade, tensão superficial, reologia e molhabilidade;
- Realização de testes preliminares para estabelecer condições operacionais que foram mantidas em todos os ensaios de recobrimento, tais como: temperatura, pressão de ar de atomização e vazão da suspensão de recobrimento, garantindo processo de recobrimento estável para as diferentes partículas;

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

- Realização dos experimentos de recobrimento das partículas com a suspensão padrão, nas condições estabelecidas previamente. Avaliação das características das partículas, no recobrimento com a formulação padrão nas respostas do processo e do produto como: eficiência, crescimento da partícula, qualidade do filme (distribuição, rugosidade).

Na segunda etapa o processo foi avaliado com o recobrimento de um único tipo de partícula com suspensões de recobrimento de diferentes características físico-químicas, seguindo as seguintes sub-etapas:

- Definição de uma partícula como padrão, dentre as estudadas na primeira etapa, para realização dos experimentos de recobrimento;
- Formulação e caracterização de novas suspensões de recobrimento, a partir da suspensão padrão, com diferentes propriedades de concentração de sólidos, tensão superficial, reologia e molhabilidade;
- Realização dos experimentos de recobrimento da partícula padrão com as diferentes formulações de suspensões desenvolvidas nas condições operacionais utilizadas na primeira etapa. Avaliação das características das suspensões com as respostas analisadas, no recobrimento com a partícula padrão;
- Análise das características físicas e físico-químicas do sólido e da suspensão com as características do filme e do processo, objetivando a compreensão da adesão sólido-líquido no recobrimento de partículas em leito de jorro.

CAPÍTULO 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. RECOBRIMENTO DE PARTÍCULAS

O recobrimento de partículas é uma operação unitária utilizada nos processamentos de inúmeros produtos da indústria farmacêutica, alimentícia e agrícola, como: comprimidos; cosméticos; essências, enzimas, proteínas, vegetais e bactérias encapsuladas; sementes; fertilizantes; doces e confeitos, etc. (MATHUR e EPSTEIN, 1974; ROCHA, 1992; LIU e LISTER, 1993; TAYLOR et alli, 1998; TENOU e PONCELET 2002). A finalidade do recobrimento é a modificação de características de superfície em grânulos através da aplicação de um material sobre a partícula, geralmente um selante (TARANTO, 1996).

A razão de se recobrir partículas está relacionada com o objetivo específico desejado para cada produto. As características e os objetivos desejados determinam qual é o melhor processo para cada situação específica. Dentre as razões existentes pode-se listar (ROCHA, 1992; KLEINBACH e RIEDE, 1995; TENOU E PONCELET, 2002):

- *Aparência*: a aparência do produto é importante, principalmente na área alimentícia e farmacêutica. A utilização de revestimentos coloridos favorece a estética e a aceitação do produto, facilitando também a identificação de diferentes materiais quando armazenados em área comum.

- *Proteção*: o recobrimento oferece uma barreira para o produto com ingredientes instáveis à fatores de degradação, como calor, umidade, ar e luz.

- *Manipulação*: o revestimento oferece facilidades na manipulação de produtos, reduzindo riscos de contaminação e aumentando a resistência mecânica do produto, evitando perdas por fraturas.

- *Palatabilidade*: o revestimento é também usado para mascarar sabores e/ou odores desagradáveis.

- *Dissolução*: determinados revestimentos proporcionam a liberação controlada ou retardada de substâncias ativas em taxas desejadas.

- *Propriedades físicas*: o recobrimento auxilia na mudança de características físicas do material original, como a higroscopicidade, escoabilidade e compressão, redução de pó e modificação da densidade.

No recobrimento de grânulos, considera-se que novos riscos não serão criados no manuseio dos materiais, que o material a ser revestido não será afetado pelo próprio processo de recobrimento e que o produto resultante seja compatível com a pretensão e o uso do mesmo. Para isso devemos nos preocupar com (HALL, 1990; TENOU e PONCELET, 2002):

- *Segurança*: O processo deve minimizar a exposição do operador aos materiais em processo, evitando contaminações biológicas e orgânicas. A produção e emissão de poluentes devem ser controladas, evitando a contaminação ambiental com pós, aerosóis e solventes orgânicos. A produção de pó aumenta o risco de explosão, como também o risco de combustão quando se utiliza solventes inflamáveis.

- *Estabilidade do produto*: Os produtos biológicos e farmacêuticos podem ser degradados por calor excessivo ou umidade, ou contaminados com solventes no processo de recobrimento. Assim, o processo deve ser conduzido de forma a garantir a estabilidade do grânulo após ser recoberto, através do controle das condições operacionais e formulações aquosas nos casos de contaminação.

- *Dosagem*: Se existir a necessidade de distribuição de doses efetivas de materiais biológicos ou princípios ativos em fármacos, a formulação e o processo devem ser conduzidos para produção de uma estrutura porosa que ofereça a liberação desejada.

- *Tamanho da partícula*: A distribuição do tamanho das partículas é importante, pois determina o equipamento a ser utilizado no processo. A faixa ampla de tamanho dificulta o estabelecimento de condições operacionais, como a taxa de ar aplicada para que todas as partículas possuam a mesma circulação no leito, prejudicando a uniformidade do produto final.

- *Características da partícula*: As características do grânulo ou partícula a ser recoberta são determinantes no processo de recobrimento. Partículas porosas, com alta área

superficial, dificultam a obtenção de um recobrimento homogêneo. As propriedades do material da partícula atuam no mecanismo de adesão do recobrimento, influenciando na qualidade e na eficiência do processo.

O processo de recobrimento de partículas consiste na aspersão de uma solução/suspensão sobre partículas em circulação através do ar de movimentação em uma temperatura que promove a secagem do filme sobre as partículas. Na definição do processo de recobrimento, deve-se analisar as interações entre a partícula e os componentes da formulação do recobrimento (HALL, 1990).

- *Filme*: O filme, a cobertura, ou recobrimento é o maior problema técnico do processo. A formulação de um material de recobrimento que ofereça um filme com características desejadas é dificultosa pela combinação de propriedades, além do compromisso com a legislação. Conflitos de componentes que oferecem propriedades de baixa ou alta permeabilidade, ou limitação de temperatura são comuns, dificultando o processo na etapa de secagem do recobrimento. O recobrimento selecionado deve ter as propriedades de liberação e barreira desejadas, ser aplicado com um solvente adequado, ser compatível com a partícula e ter custos efetivamente dentro de níveis requeridos. O recobrimento em multi-camadas é aplicado para a obtenção de um produto final completamente recoberto, livre de falhas e com as propriedades desejadas. A primeira camada pode simplesmente fornecer proteção temporária ao grânulo. Além disso, um revestimento externo pode ser necessário para proteger, durante o manuseio do produto, a camada responsável pela barreira. Não é usual utilizar apenas um material para formular o recobrimento. As propriedades do material formador do filme são modificadas pela adição de um plastificante que também altera propriedades de barreira. Os polímeros são freqüentemente disponíveis em vários pesos moleculares que tem um efeito na viscosidade da solução/suspensão e na resistência do filme final. Outros aditivos incluem corantes, plastificantes, estabilizantes, agentes antiaglutinantes, lubrificantes e agentes antiestáticos (surfactantes).

- *Solvente*: A utilização do solvente tem por finalidade minimizar a viscosidade da formulação e facilitar a aplicação. Recobrimentos à base de solventes orgânicos são bem estabelecidos e usualmente podem ser formulados com pequena dificuldade e oferecem propriedade de boa performance. Eles apresentam a clara desvantagem de problemas de emissão de solventes, custos, resíduos e efeitos sobre o material a ser recoberto.

Recobrimentos aquosos demandam mais energia para secar a água e limitam a secagem a uma temperatura mínima do processo. No entanto, não contaminam o ambiente e o produto. Recobrimentos de látex permitem a aplicação de materiais insolúveis em água sem utilização de solventes orgânicos. Sistemas látex podem ser aplicados para altas quantidades de sólidos, 20 a 40 % versus 6 a 12 % para soluções orgânicas. São mais fáceis de secar que recobrimentos aquosos, entretanto a variedade de materiais é limitada. Recobrimentos de materiais fundidos são atrativos por não precisarem de solventes. Eles são aplicados com 100 % de sólidos em um tempo de processo relativamente curto. São utilizados para materiais termosensíveis. Suas desvantagens são a variedade limitada e a facilidade de degradação, a dificuldade na atomização e a rápida resolidificação durante a alimentação.

- *Atomização*: Bicos atomizadores a ar são normalmente utilizados para recobrimento. Bicos hidráulicos são capazes de distribuir melhor, mas produzem gotas acima de 100μm de diâmetro, comparado com 25μm para bicos de duplo fluido (solução-ar de atomização). Uma boa atomização é função da formulação, das condições do processo e do tipo de bico usado. A faixa de gotas produzidas pelo bico de duplo fluido é de 10 a 100μm, sendo gotas maiores formadas com maiores fluxos de líquido e menores pressões de atomização. Um recobrimento decorrente de atomização ruim pode ser rugoso, apresentar "*pinholes*" e causar aglomeração devido à demora para secar gotas grandes.

- *Níveis de recobrimento*: A quantidade de recobrimento necessário varia grandemente em função do desempenho e das propriedades do grânulo e dos materiais do revestimento. A demanda de aplicações é função da solubilidade do material formador do filme, da porosidade da superfície do grânulo e do tamanho da partícula.

- *Taxa de alimentação*: A taxa de alimentação da solução/suspensão deve ser ajustada (balanceada) com a capacidade de secagem para alcançar resultados reprodutíveis, e produto final de qualidade, sem apresentar aglomerados.

- *Uniformidade do recobrimento*: Em geral é desejável que o recobrimento seja uniforme. Um recobrimento uniforme minimiza a quantidade de recobrimento aplicada. É de grande importância a uniformidade para revestimentos de função de liberação sustentada (controlada). Para a obtenção de recobrimentos uniformes em partículas discretas é necessário que o recobrimento não seja excessivamente viscoso, que a circulação das

partículas "molhadas" no leito seja cíclica e adequada, que a taxa de "spray", volume e temperatura de ar sejam adequados e que se tenha uma boa atomização.

- *Equipamentos*: Uma variedade de métodos tem sido desenvolvida e aplicada para o processo de recobrimento. Basicamente os equipamentos utilizados são técnicas de leitos de partículas em movimento. A escolha da técnica adequada é dependente da distribuição de tamanhos do grânulo, capacidade de fluxo de ar e secagem, taxa de alimentação de líquido e atomização, uniformidade e quantidade (carga) de grânulos. Dentre os processos utilizados para o recobrimento de partículas podemos citar os principais: processo em panela rotatória, processo em leito fluidizado, processo Wurster e processo em leito de jorro.

As propriedades do produto final são influenciadas por vários parâmetros, sendo estes parâmetros do equipamento, do processo, da formulação e do material a ser revestido (GORE, 1990, KLEINBACH e RIEDE, 1995, DEWETTINCK et alli, 1998, SHELUKAR et alli, 2000).

- *Parâmetros do equipamento*:

Distribuição do ar e a geometria do leito: influenciam a fluidodinâmica do leito de partículas que estabelece o processo de secagem e a estabilidade do processo.

Altura e a localização do spray: influencia no processo de secagem das gotas de recobrimento, influenciando a formação de aglomerados e a eficiência do processo.

- *Parâmetros do processo*:

Quantidade de partículas: influencia diretamente a formação de aglomerados e na secagem do filme devido a estabilidade e a fluidodinâmica do leito de partículas.

Taxa de ar de circulação: responsável pela fluidodinâmica, secagem do recobrimento e estabilidade do processo.

Temperatura do ar: é um parâmetro importantíssimo na secagem e na qualidade do recobrimento como também no processo de formação de aglomerados.

Tipo de bico atomizador: os tipos de bicos atomizadores são responsáveis pelo tamanho das gotas formadas, sendo preferencial a utilização de bico de duplo fluido.

Taxa de ar de atomização: este parâmetro deve ser ajustado com a taxa de líquido para evitar a formação de gotas grandes que dificultam a secagem e favorecem a formação de aglomerados, bem como a secagem prematura das gotas, antes de atingir as partículas.

Tamanho da gota: dependente do bico, da taxa do ar de atomização e da taxa de líquido, influencia diretamente a qualidade do recobrimento obtido, bem como a eficiência do processo.

Taxa de líquido: deve ser balanceada com a capacidade de evaporação do solvente, evitando assim a formação de aglomerados e a secagem prematura das gotas de suspensão.

- *Parâmetros da formulação*:

Material formador do filme: geralmente é um polímero, é um dos fatores limitantes das condições térmicas do processo e deve ser escolhido de acordo com o objetivo do revestimento.

Concentração: influencia o tempo de processamento e adesão entre a partícula e o filme já seco. Concentrações altas geralmente formam filmes não uniformes.

Temperatura da solução: influencia diretamente a viscosidade da solução influenciando a formação de gotas no spray, favorecendo ou não a formação de aglomerados, dependendo do comportamento reológico da solução.

Solvente utilizado: determina condições térmicas do processo e sistemas operacionais no processo. Solventes orgânicos limitam a temperatura máxima de processo devido as características inflamáveis e além disso necessitam de um sistema auxiliar de recuperação do solvente evaporado no processo.

Tensão superficial: responsável pelo mecanismo de adesão das gotas atomizadas sobre a superfície do sólido.

- *Parâmetros do material a ser revestido*:

Propriedades físicas: propriedades como forma, tamanho, coesividade, estática, etc, influenciam diretamente a fluidodinâmica do leito, afetando a distribuição e secagem do recobrimento.

Molhabilidade: O sucesso da operação de recobrimento depende da molhabilidade da gota de suspensão sobre a superfície da partícula, sendo diretamente dependente das

características da superfície do sólido e da tensão superficial do líquido, através do ângulo de contato.

2.2. TIPOS DE RECOBRIMENTO

Segundo FREIRE e OLIVEIRA (1992), os principais tipos de recobrimento existentes podem ser classificados em três grupos distintos:

a) Recobrimento com suspensões aquosas à base de açúcar

É um processo que se baseia na utilização de duas matérias-primas principais: açúcar e água. Este processo é bastante empregado na indústria farmacêutica e alimentícia, porém apresenta inúmeros problemas, como: aumento excessivo no peso da partícula recoberta, chegando até a 50% em relação ao inicial; tempo longo de processamento por apresentar várias etapas: selamento, primeira camada de recobrimento, alisamento e acabamento; entre outros. Todavia, os produtos recobertos à base de açúcar figuram entre os mais apresentáveis.

b-) Recobrimento por cristalização de materiais fundidos

As diferenças principais referentes aos outros procedimentos utilizados são:

- material é atomizado no estado fundido sobre as partículas;

- geralmente não se utilizam solventes;

- ao contrário de se fornecer calor para a secagem, aqui é retirado o calor, para solidificação do material fundido sobre a partícula.

Um exemplo de aplicação comercial desta técnica é o recobrimento de fertilizantes muito solúveis com enxofre para reduzir a taxa de liberação do nutriente (SHIRLEY e MELINE, 1975, WEISS e MEISEN, 1983).

c-) Recobrimento por película

Este tipo de recobrimento surgiu como forma alternativa, para solucionar os problemas inerentes ao recobrimento com suspensões aquosas à base de açúcar. 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 são constituídos por um polímero, um plastificante, pigmentos corantes e um solvente. Os principais polímeros utilizados podem ser derivados de celulose, como o acetato ftálico de celulose e o hidroxi-propil metil celulose, ou acrílicos como os copolímeros de ácido metacrílico e do metacrilato de metila. A maioria dos polímeros empregados são dissolvidas em água ou em solventes de base orgânicas. 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 (FREIRE e OLIVEIRA, 1992).

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, esteres de citrato, como o citrato de dietila, e alguns esteres 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 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 (ROCHA, 1992).

Outras substâncias que também compõem a formulação de uma suspensão de recobrimento são os tensos ativos, como: talco, estearato de magnésio, monoestearato de glicerol e Tween (polissorbato). O talco tem a função de agente de separação e alisamento do filme, reduzindo a aglutinação das partículas ao secarem e produzem uma película com

superfície lisa. Os surfactantes (estearato de magnésio ou Tween) diminuem a tensão superficial da suspensão, melhorando o espalhamento da mesma sobre a superfície do sólido.

O dióxido de titânio é um opacificante, fornecendo ao revestimento uma coloração uniforme. Este juntamente com corante (a base de laca de alumínio) fornece filmes coloridos com finalidade estética, preservação de luminosidade e para facilitar a análise da superfície recoberta (DONIDA, 2000).

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 ítens 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; ROCHA, 1992; DONIDA, 2000).

O recobrimento por película é extensivamente utilizado em recobrimento de fármacos, e vem sendo estudada a sua aplicação na proteção de sementes, alimentos e fertilizantes.

2.3. 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.

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

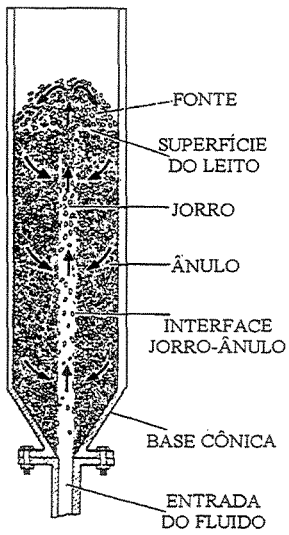


Figura 2.1 - Esquema de um leito de jorro (MATHUR e EPSTEIN, 1974).

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

Suas aplicações incluem secagem, recobrimento, granulação, solidificação e reações químicas.

2.4. Recobrimento de Partículas em Leito de Jorro

O processo de recobrimento de partículas em leito de jorro vem sendo estudado e utilizado nas áreas química, farmacêutica, alimentícia e agrícola (MEISEN e MATHUR, 1978; WEISS e MEISEN, 1983; KUCHARSKI e KMIÉC, 1983, TARANTO et alli, 1997, JONO et alli, 2000, ALMEIDA e ROCHA, 2002). Sua aplicação nesta tecnologia é justificada por suas características fluidodinâmicas, como: o movimento cíclico dos sólidos que garante a homogeneidade do produto e o íntimo contato fluido-sólido que oferece altas taxas de transferência de massa e de calor; pela 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/suspensão de revestimento sobre as partículas do leito. A vazão da solução/suspensão 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. Cada vez que passa pela zona de aspersão, a partícula adquire uma camada adicional do material de recobrimento. Repetidas passagens pela zona de aspersão aumentam a espessura do recobrimento e reduz as imperfeições do filme, devido às sucessivas deposições na superfície. A formação contínua de camadas, ou seja, do revestimento segue um ciclo molha-seca que ocorre simultaneamente durante o processo de recobrimento (MATHUR E EPSTEIN, 1974; ROCHA, 1992; TENOU E PONCELET, 2002).

Existem diversos estudos sobre recobrimento de partículas em leito de jorro na literatura, desde a fluidodinâmica 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. Em 1988, KUCHARSKI e KMIÉC realizaram um estudo experimental da eficiência de recobrimento de comprimidos em leito de jorro cone-cilíndrico. 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.

KUCHARSKI e KMIÉC (1993) desenvolveram também correlações adimensionais para o coeficiente de transferência de calor e massa, em leito de jorro aplicado à operação de 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 cone-cilíndrico, com solução de açúcar.

OLIVEIRA (1992) estudou o recobrimento de partículas de alumina porosa, dp = 3,9 mm e ϕ = 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°). Baseado em estudos de KUCHARSKI e KMIÉC (1988), avaliou a influência da temperatura do ar de entrada, Tg (67-83 °C), a razão da vazão mássica de suspensão pela vazão mássica total de ar wc/wg ($2,65 . 10^{-3}$ - $4,71 . 10^{-3}$) e da razão vazão do ar de jorro pela vazão volumétrica na condição de jorro mínimo, Q/Qjm (1,5-1,7), na taxa de crescimento das partículas em massa, K_1, e na eficiência do processo η. Para as condições estudadas, wc/wg apresentou influência positiva em K_1 e η, Q/Qjm influenciou positivamente K_1 e negativamente η, e a temperatura não apresentou influência em K_1 e η.

ATAÍDE (1996) estudou a cinética de crescimento de comprimidos durante o recobrimento em leitos de jorro e jorro-fluidizado para diferentes condições operacionais. 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. O processo de recobrimento utilizando o leito de jorro-fluidizado apresentou-se mais eficiente devido uma maior taxa de circulação de sólidos na zona anular do leito. Já a fluidodinâmica do leito de jorro propiciou um maior arraste de gotículas atomizadas e uma secagem mais intensa das partículas. Para os dois processos observou-se que para vazão de suspensão mais elevada, maior é o crescimento da partícula e, quando se aumenta a altura estática, conservando a vazão de suspensão constante, a taxa de crescimento das partículas diminui.

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. Neste estudo conclui-se que não existem diferenças na qualidade do produto obtido, em relação à posição do bico atomizador no topo ou na base.

WEISS e MEISEN (1983) recobriram uréia com enxofre fundido por um processo de batelada em leito de jorro. O enxofre fundido foi atomizado na base do leito; as gotículas sofrem resfriamento sobre a superfície das 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 m^3/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 monoclínica para ortorômbica do enxofre e do tamanho das gotículas de enxofre que influenciam a difusão do enxofre líquido no impacto com as partículas de uréia.

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 (69,0 e 82,5 °C), vazão de enxofre (26,8 e 33,9 g/min) e vazão do ar de atomização (1,0 e 1,4 m^3/h). 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. A vazão de enxofre apresentou-se como uma variável significante na cinética de crescimento. Já a temperatura do ar de jorro e a vazão do ar de atomização, revelaram ser significantes na $D_{25\%}$. 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. 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.

DONIDA (2000) estudou o recobrimento polimérico de uréia em leito de jorro bidimensional. As influências das variáveis operacionais: temperatura do ar (50-70 °C), pressão de atomização, vazão de ar de jorro e vazão de suspensão) foram verificadas na eficiência do processo e na taxa de crescimento da uréia. O revestimento obtido foi uniforme e homogêneo, proporcionando uma proteção ao grânulo de uréia quanto à umidade.

ALMEIDA (2002) recobriu sementes de brócolos em leito de jorro e leito fluidizado, com a intenção de proporcionar proteção à alta concentração de vapor de água no ambiente, não prejudicando a absorção de água livre. Os resultados permitiram concluir que é possível recobrir sementes de brócolos em leito de jorro e leito fluidizado, não alterando a qualidade fisiológica da semente. A suspensão utilizada proporcionou discreto comportamento protetor em alta concentração de vapor de água. Através da microscopia óptica observou-se um filme uniforme, liso, homogêneo e consistente, para as sementes recobertas nos dois processos.

Em geral, o estudo de recobrimento em leito de jorro se dedicou à abordagem do processo, tendo como objetivo a obtenção de condições operacionais adequadas para obtenção de um produto final de qualidade. Atualmente, estudos de recobrimento em leito de jorro que consideram adesão revestimento-partícula e a influência das propriedades da partícula e da suspensão nas características finais do produto são incipientes, como por exemplo o trabalho de ADEODATO (2003).

ADEODATO (2003) estudou a fluidodinâmica do leito de jorro cônico-cilíndrico convencional, com recobrimento, utilizando várias partículas. Utilizou uma suspensão polimérica aquosa, sendo esta caracterizada quanto à tensão superficial, densidade, reologia e molhabilidade com o sólido (ângulo de contato). Verificou que as partículas com um elevado ângulo de contato com a suspensão não apresentam um recobrimento eficiente e sim apenas a secagem da suspensão. Para as demais partículas foram obtidos recobrimento com eficiências na faixa de 40 a 90%. Verificou também que a circulação das partículas no leito está relacionada com o grau de saturação do leito. Em leitos com maior grau de saturação, as partículas ficam mais pesadas e a velocidade das mesmas no ânulo decresce.

2.5. Mecanismo de Adesão e o Processo de Recobrimento

Em processos de recobrimento e de granulação, de acordo com as condições operacionais e as propriedades físico-químicas da matéria-prima (substrato e revestimento), o crescimento da partícula no leito é governado principalmente por dois mecanismos: aglomeração e formação de camadas. A aglomeração resulta da aderência de pequenas partículas pela formação de pontes líquidas e sólidas entre elas, conduzindo a formação de

partículas maiores, chamada de aglomerados, de diâmetro médio pelo menos duas vezes o diâmetro inicial das partículas. O recobrimento ou formação de camadas como "anéis de cebola" corresponde à deposição de um ingrediente sobre toda a superfície das partículas (HEMATI et alli, 2003).

A Figura 2.2 apresenta, esquematicamente, esse mecanismo de formação de camadas. O crescimento de partículas ocorre com a formação do filme de recobrimento em torno do núcleo (partícula). Gotículas atomizadas de suspensão/solução aderem à superfície da partícula formando camadas concêntricas.

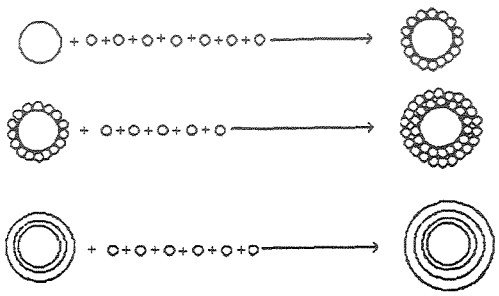


Figura 2.2 – Mecanismo de crescimento das partículas por formação de camadas (KADAM, 1991).

A adesão entre o revestimento e o substrato sólido é determinante no processo de recobrimento e granulação. A interação do sólido e o líquido determinam a captura, formação e a qualidade do recobrimento ou do aglomerado. Na literatura encontram-se vários trabalhos recentes em leitos fluidizados que estudam a influência de condições operacionais e das características da solução/suspensão granulante com objetivo de se estabelecer a melhor formulação para recobrimento ou granulação de partículas finas.

PONT et alli (2001) investigaram os efeitos das propriedades físico-químicas do sólido e do líquido no crescimento por aglomeração. Os experimentos foram realizados em um granulador de leito fluidizado a 50 °C, com 2 kg de sólidos. A solução granulante foi alimentada ao leito por um atomizador pneumático em taxas de constantes de 160 g/h de solução e 0,64 m^3/h de ar de atomização. Soluções de carboximetilcelulose em diferentes concentrações foram utilizadas proporcionando viscosidades entre 16 e 185 cPoise, tensões

superficiais entre 72 e 33 mN/m e ângulos de contato entre 38 e maiores que 90°, com partículas parcialmente ou totalmente hidrofóbicas. O crescimento dos aglomerados apresentou-se ser favorecido com o trabalho de adesão da solução sobre o sólido. Para condições operacionais fixas, a viscosidade de solução apresentou efeito menor que os parâmetros interfaciais. Quando a adesão solução-partícula foi fraca, ou seja, valores baixos de trabalho de adesão, o diâmetro da partícula se manteve constante durante o processo e a maior parte do soluto adicionado ao leito foi seco e elutriado como em processos de secagem de materiais termosensíveis.

GUIGNON et alli (2003) estudaram o recobrimento de diferentes partículas e soluções aquosas de revestimento em um leito tipo Wurster, com objetivo de correlacionar parâmetros do processo e propriedades do produto de maneira a se estabelecer a melhor formulação de recobrimento. Partículas como farinha de semolina (dp = 985 μm), esferas de vidro (dp = 615 μm) e alumina (dp = 375 μm) foram recobertas com soluções aquosas de maltodextrina, goma acácia e cloreto de sódio de 20 % em massa, enquanto que partículas de resina de poliestireno (dp = 690 μm) e polimetilmetacrilato (PMMA) (dp = 215 μm) foram recobertas somente com solução de maltodextrina. O recobrimento foi realizado com cargas de 0,5 kg de partículas com ar de fluidização na temperatura de 50 °C, vazão de solução de 13,5 g/min e pressão de atomização de 3 bar, durante 30 minutos. O crescimento das partículas foi linear com o tempo de processo, com exceção para o conjunto vidro-NaCl, onde ocorreu um recobrimento inicial até 15 min e após este tempo apenas a secagem da solução, elutriando cristais secos de NaCl. As maiores taxas de recobrimento das partículas de semolina, alumina e esferas de vidro foram obtidas com a solução de goma acácia, de menor tensão superficial, valor de 61 mN/m. Para a solução de maltodextrina, com tensão superficial de 64 mN/m, todas as partículas foram recobertas com boa adesão e taxas de crescimento muito próximas de 0,50-0,53 g/100g de partículas por min de processo. A maior eficiência de recobrimento, 98 %, foi obtida para as partículas porosas de alumina com a solução de goma acácia, de menor tensão superficial. A partir dos dados experimentais os autores concluíram que as propriedades de adesão do par partícula-recobrimento, juntamente com condições operacionais otimizadas são determinantes no processo e na qualidade do produto.

Um estudo experimental das influências físico-químicas do sólido e do líquido em processos de granulação em leitos fluidizados na cinética de crescimento de partículas foi

realizado por HEMATI et alli (2003). A solução aquosa granulante foi introduzida ao leito fluidizado através de um bico atomizador de duplo fluido. Os efeitos da velocidade do ar de fluidização, a vazão do granulante, a vazão do ar de atomização e a porosidade e tamanho inicial das partículas foram examinados. A influência da viscosidade da solução entre 16 e 185 cPoise, da tensão superficial entre 0,072 e 0,033 N/m, e o ângulo de contato com partículas entre 38° e maior que 90° foram também investigados. Com os experimentos de granulação os autores verificaram que o aumento da umidade relativa do ar, dependendo da vazão do líquido e da velocidade de fluidização, favorece a aglomeração especialmente para valores de umidade superiores a 40%. O tamanho da gota pode determinar o tipo de processo recobrimento ou aglomeração, uma vez que um decréscimo do tamanho da gota, resultante do aumento da vazão de ar de atomização, promoveu um recobrimento homogêneo da superfície do sólido. O mecanismo de granulação em camadas foi observado para um maior tamanho inicial das partículas, superiores a 300μm. Os autores identificaram que as forças no processo de granulação são forças capilares, aumentando assim o trabalho de adesão da solução na superfície sólida, e que o uso de partículas finas aumentam o crescimento por aglomeração. O crescimento de aglomerados mostrou ser favorecido quando a tensão superficial do líquido (ligante) aumenta e o ângulo de contato diminui. A viscosidade da solução apresentou menor efeito que os parâmetros interfaciais (W_{ad}) no crescimento do aglomerado. Uma relação linear entre a taxa de crescimento do aglomerado e o trabalho de adesão do sólido-solução foi obtida, bem como uma relação linear entre a taxa de crescimento do aglomerado e o inverso do diâmetro inicial da partícula. A atomização da solução do granulante sobre partículas porosas apresentou um período sem crescimento, no qual o soluto é depositado no volume dos poros. Após este período, o crescimento das partículas ocorreu como para partículas não-porosas.

SALEH et alli (2003) estudaram as características das partículas no processo de recobrimento e aglomeração em leito fluidizado. Partículas de areia com diferentes diâmetros médios, 90, 176, 267, 437 e 639 μm, foram recobertas com soluções de NaCl na concentração de 200 kg/m^3. O crescimento em camadas, como um recobrimento foi observado principalmente para as partículas com diâmetro médio superior a 200μm, já para as partículas com diâmetros inferiores, o crescimento ocorreu por aglomeração das partículas finas. As maiores taxas de crescimento do aglomerado, eficiência do processo, e

quantidade de soluto aderido foram obtidas com partículas de menores diâmetros médios e maiores áreas superficiais.

TENOU e PONCELET (2002) apresentaram uma análise sobre os fenômenos envolvidos no processo de recobrimento de partículas sólidas em leito fluidizado. Segundo os autores, durante a operação de recobrimento estão presentes três fases, a fase sólida (partículas), líquida (solução ou suspensão de recobrimento) e a gasosa (o ar de movimentação); e devido à interação entre as fases, ocorrem diferentes fenômenos. Estes fenômenos são classificados cronologicamente na seguinte sequência, apesar de ocorrerem simultaneamente:

- a interação gás–sólido, ou seja, o contato do ar de movimentação com as partículas dentro do leito;

- a aspersão do material de recobrimento como gotas com objetivo de aumentar a probabilidade do impacto gota-partícula, mas as gotas podem secar antes de colidirem com as partículas, ocorrendo a elutriação de material de recobrimento seco na forma de pó (fenômeno de transferência de calor);

- espalhamento das gotas sobre a superfície da partícula, seguida pela formação de uma camada líquida e a adesão da gota na partícula (transferência de massa). Então, no melhor caso, a coalescência das gotas ocorre sobre a superfície da partícula antes da secagem (transferência de calor) das gotas para formar a camada de recobrimento;

- a formação de camadas ou superposição de diferentes camadas de gotas sobre a partícula resulta em um produto homogêneo (Figura 2.2). Após vários ciclos de molhamento-secagem, um filme contínuo será formado, com uma espessura controlada e uma composição dependente dos materiais utilizados.

Assim, o desempenho do processo de recobrimento depende de um conjunto de características do sólido e do líquido de recobrimento e da adesão líquido-sólido. Após o contato inicial entre a gota e a superfície da partícula, a interação de ambas determina a captura ou não da gota. A adesão das gotas da suspensão de recobrimento envolve a característica da molhabilidade e espalhamento do recobrimento sobre o sólido.

A boa adesão entre o filme polimérico e a superfície do substrato sólido é essencial para o desempenho de produtos recobertos. Estudos na área de produtos farmacêuticos

demonstram que a compreensão dos mecanismos que envolvem a adesão filme-sólido é ainda bastante limitada (FELTON et alli, 2000).

A molhabilidade é descrita como a habilidade da gota molhar a partícula e espalhar-se sobre a superfície. Isto é o que governa a adesão e a taxa de crescimento da partícula nos processos de recobrimento (LINK e SCHLÜNDER, 1997, IVESON et alli, 2001, TENOU e PONCELET, 2002, PONT et alli, 2001).

A molhabilidade de um sólido por um líquido, ou seja, a energia de molhamento depende do ângulo de contato entre as três fases presentes: sólido-líquido-gás. O ângulo de contato, θ, é definido como o ângulo subtendido pela tangente da fronteira gás-líquido a partir do ponto trifásico e a tangente à fronteira sólido-líquido a partir do mesmo ponto. É uma propriedade do sistema sólido-líquido-gás e depende de características químicas e físicas da superfície da partícula (sólido) e da suspensão de recobrimento (líquido), como higroscopicidade, rugosidade e tensão superficial (ADAMSON, 1990). A tensão superficial de um líquido pode ser definida como a força de tensão superficial por unidade de comprimento, ou seja, representa a força necessária para estender a superfície por unidade de distância (ou equivalente, energia requerida para criar uma unidade de área superficial para uma dada interface).

Um balanço de tensões interfaciais, como mostra a Figura 2.3, fornece o ângulo de contato, e é definido pela equação de Young:

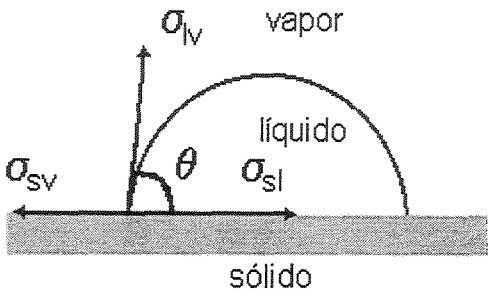


Figura 2.3 – Ângulo de contato do sistema sólido-líquido-gás.

$$\sigma_{lv} \cos\theta + \sigma_{ls} = \sigma_{sv} \qquad (2.1)$$

O ângulo de contato é uma indicação da receptividade do sólido pelo líquido. Se a superfície é receptiva ao fluido, o ângulo de contato é baixo, ou seja, temos a condição de $\theta < 90°$, o que indica que o sólido é molhado pelo líquido. Se a superfície não é receptiva, o ângulo é alto, ou seja, $\theta > 90°$ indica que o líquido não molha. Os limites do ângulo de contato os limites $\theta = 0°$ e $\theta = 180°$ são definidos como molhamento completo (espalhamento espontâneo) e o não molhamento completo (aglutinação espontânea das gotas), respectivamente (ADAMSON, 1990).

A rugosidade da superfície tem um efeito de aumentar o ângulo de contato de 90°; se o material liso fornece um ângulo maior que 90°, a rugosidade aumenta este ângulo ainda mais, mas se θ é menor que 90°, a rugosidade diminui o ângulo (DAVIES e RIDEAL, 1963).

A adesão é promovida pela molhabilidade através de ligações físicas, químicas e/ou mecânicas atuando através da interface recobrimento-sólido. Sob algumas condições e considerações (superfície plana, homogênea, isotrópica e não deformada) a energia de adesão pode ser quantificada pelo trabalho de adesão W_{ad}, que é definido como (NEUMANN e GOOD, 1979):

$$W_{ad} = \sigma_{lv}\left(1 + \cos\theta\right) \tag{2.2}$$

O trabalho de adesão correlaciona a tensão superficial do líquido e o ângulo de contato; valores altos indicam molhamento bom e valores baixos indicam molhamento ruim, para cada conjunto sólido-líquido (NEUMANN e GOOD, 1979, ADAMSON, 1990, IVESON et alli, 2001).

Quando $\theta = 0°$, o trabalho de adesão entre o sólido e o líquido é igual ao trabalho de coesão do líquido W_{CL}, definido na Equação (2.3), que corresponde ao trabalho requerido para separar uma unidade de área de uma interface. Assim, o líquido pode-se espalhar indefinidamente sobre a superfície, uma vez que energeticamente o sistema é indiferente ao fato do líquido estar em contato com si mesmo ou com o sólido. Por outro lado, se $\theta = 180°$, cos $\theta = -1$ e $W_{ad} = 0$, não há dispêndio de energia de Gibbs para separar o sólido e o líquido; o líquido não molha o sólido e não se espalha sobre ele.

$$W_{CL} = 2\sigma_{lv} \quad (2.3)$$

A determinação da molhabilidade em geral, é feita a partir do ângulo de contato do sistema sólido-líquido-gás, e da tensão superficial do líquido. Dentre as diversas metodologias existentes, o ângulo de contato em sólidos pode ser medido por análise de imagens da gota séssil ou pendente (ADAMSON, 1990, AMIRFAZLI et alli, 2000, KWOK e NEUMANN, 1999, THÜNEMANN et alli, 2000, CHEN e SHULL, 1999; TSIBOUKLIS et alli, 2000, SABAPATHY e CROOKS, 2000; SKLODOWSKA et alli, 1999). Já para pós pode ser obtido através de penetração capilar de diferentes líquidos em um leito fixo de partículas (PRESTIDGE e TSATOUHAS, 2000; PRESTIDGE e RALSTON, 1995; PONT et alli, 2001; HEMATI et alli, 2003).

A determinação da tensão superficial do líquido pode ser realizada por vários métodos, tais como: tensiômetro de duNoüy (anel), método de Wilhelmy (placa) e método da gota (CASTELLAN, 1986; ADAMSON,1990).

2.6. Reologia das Suspensões de Recobrimento

A reologia das suspensões de recobrimento é uma variável muito importante no processo de atomização da suspensão sobre as partículas. Segundo FILKOVA e CEDIK (1984), a qualidade de um sistema de dispersão gás-líquido é afetado pelas seguintes propriedades físicas do líquido: densidade, tensão superficial e viscosidade (reologia), sendo o efeito viscoso predominante. O mecanismo de desintegração do líquido por meio de gás é bastante complicado, no processo de recobrimento, pela evaporação simultânea do líquido que está sendo alimentado, causando mudanças consideráveis na viscosidade.

O conhecimento do comportamento reológico da suspensão de recobrimento torna-se necessário para se estabelecer uma relação adequada da taxa de alimentação do líquido e do ar no bico atomizador, além da importante contribuição no espalhamento na superfície de partículas recobertas e inertes, conseqüentemente na formação, aparência e propriedades do filme (TENOU e PONCELET, 2002, TWITCHELL et alli, 1995, BASTA

et alli, 1998). Pois uma boa atomização é indispensável para que o processo de recobrimento seja eficiente e adequado ao produto desejado.

O comportamento reológico dos fluidos é extensivamente descrito na literatura através de modelos empíricos que correlacionam a tensão de cisalhamento com a taxa de deformação. A Figura 2.4 apresenta o reograma dos fluidos mais comuns. Os fluidos Newtonianos apresentam uma relação linear entre a taxa de deformação e tensão de cisalhamento. Diversos fluidos comuns como óleo e água apresentam comportamento Newtoniano. Sua reologia é descrita pela Equação (2.4) onde o coeficiente angular é a viscosidade do fluido.

$$\tau = \mu\gamma \tag{2.4}$$

O plástico de Bingham é um fluido que necessita de uma tensão inicial (τ_o) para escoar, e daí em diante se comporta como um fluido Newtoniano. Suspensões minerais são exemplos deste fluido. O seu comportamento reológico é descrito pela Equação (2.5), onde τ_o é tensão residual e λ é o coeficiente de rigidez.

$$\tau = \tau_o + \lambda\gamma \tag{2.5}$$

Os fluidos dilatantes e pseudoplásticos seguem uma reologia segundo a lei da potência.

$$\tau = m\,\gamma^n \tag{2.6}$$

onde m é o índice de consistência e n é o índice de comportamento. Se $n < 1$ o fluido é pseudoplástico e se $n > 1$ o fluido é dilatante. Suspensões e soluções poliméricas, muito comuns na indústria de processamento de alimentos e química, são exemplos de fluidos pseudoplásticos e dilatantes.

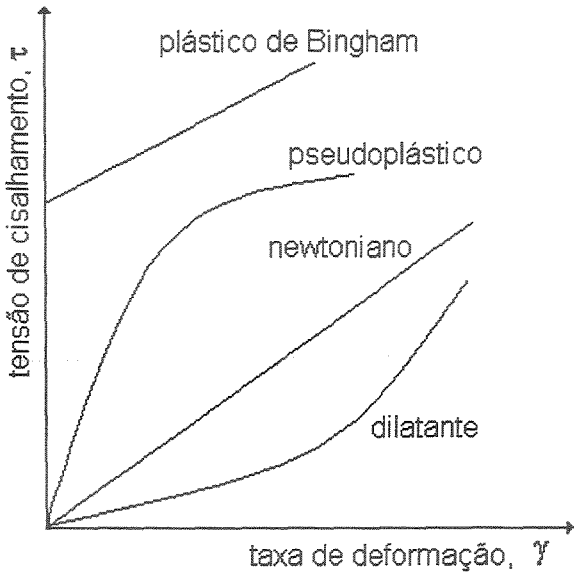


Figura 2.4 – Curvas características de fluidos com propriedades reológicas independentes do tempo (BIRD et alli, 1960).

Para os fluidos Newtonianos, a viscosidade μ, é bem definida, sendo função da temperatura , pressão e composição. Nos fluidos não-Newtonianos, define-se a viscosidade aparente μ_{ap}, que aumenta ou diminui com a taxa de deformação, como mostra a Figura 2.5.

$$\mu_{ap} = \tau/\gamma \tag{2.7}$$

Ao se tratar de fluidos não-Newtonianos trabalha-se com a viscosidade aparente μ_{ap} e os parâmetros reológicos, que são as constantes das equações reológicas. Quanto aos parâmetros reológicos, mesmo a viscosidade dos fluidos Newtonianos é dependente da temperatura e essa dependência é também não linear.

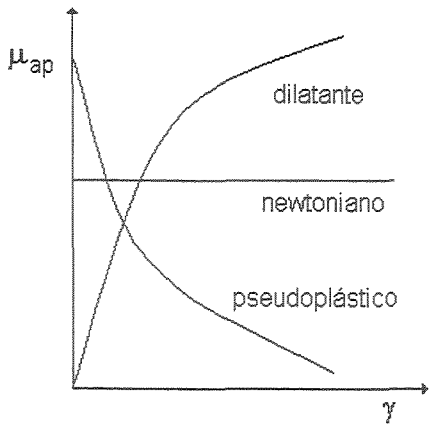


Figura 2.5 – Comportamento da viscosidade aparente para diferentes fluidos (BIRD et alli, 1960).

Existem fluidos cuja viscosidade, para um gradiente de velocidade constante, aumenta ou diminui com o tempo, são chamados de reopéticos ou tixotrópicos, respectivamente, (Figura 2.6). Um exemplo de um fluido tixotrópico é uma solução de dióxido de titânio (KEEY, 1992).

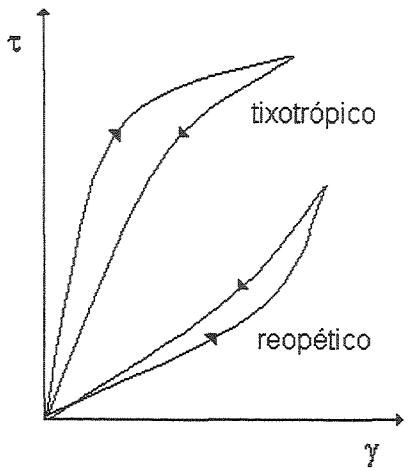


Figura 2.6 – Curvas características para fluidos com propriedades reológicas dependentes do tempo (BIRD et alli, 1960).

As medidas reológicas padrão são obtidas em equipamentos cuja geometria produz um escoamento viscométrico. Exemplos representativos desse escoamento ocorrem quando um fluido se move: em tubos e entre placas paralelas; entre cilindros concêntricos, um dos quais em rotação; entre cone e placa, com um deles em rotação; entre discos paralelos, um dos quais em rotação. A determinação da reologia de suspensões é bastante complicada, pois vários fatores interferem na medida, tais como: sedimentação de sólidos, danificação de sensores por sólidos abrasivos.

A grande maioria das suspensões utilizadas no processo de recobrimento de partículas apresenta comportamento dilatante ou pseudoplástico, e muitos apresentam um comportamento de tixotropia ou reopetia, o que pode facilitar ou dificultar o procedimento experimental (PONT et alli, 2001, EL-SAIED et alli, 1995).

CAPÍTULO 3 - MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo estão descritos os materiais utilizados e os métodos experimentais adotados no desenvolvimento do trabalho. O estudo foi dividido em duas etapas experimentais, que são constituídas de várias fases.

A primeira etapa do estudo, que consistiu no recobrimento de seis tipos de partículas com única suspensão, é constituída das seguintes fases: seleção e caracterização das partículas, estudo fluidodinâmico a seco com e sem a presença do ar de atomização, seleção e caracterização da suspensão de revestimento, determinação da molhabilidade da suspensão nas partículas, recobrimento das partículas, análise de eficiência de recobrimento e energética, determinação do crescimento das partículas e cinética de crescimento, análise da qualidade do filme e caracterização física das partículas recobertas.

A segunda etapa envolveu o recobrimento de um tipo de partícula com quatro diferentes suspensões e constituiu nas fases: seleção da partícula, formulação e caracterização de suspensões de revestimento, determinação da molhabilidade da partícula pelas suspensões, recobrimento com as suspensões, análise de eficiência de recobrimento e energética, determinação do crescimento das partículas e cinética de crescimento, análise da qualidade do filme e caracterização física das partículas recobertas.

3.1. PARTÍCULAS

As partículas utilizadas nos ensaios de recobrimento foram: esferas de vidro, polietileno de baixa densidade (PEBD), polipropileno (PP), poliestireno (PS), placebo e ABS®. A escolha destas partículas foi realizada pelas diferentes características físicas entre elas, tais como: material (energia de superfície), diâmetro, forma, e densidade. Além disso, o PEDB, PP, PS e ABS são partículas bastante estudadas como meio inerte na secagem de pastas e suspensões em leito de jorro. O placebo representa o processo de recobrimento de fármacos na forma de comprimidos.

O vidro é um material amorfo, com alta energia de superfície, composto basicamente de silicatos (VAN VLACK, 1984). O polietileno de baixa densidade, polipropileno e poliestireno são termoplásticos de cadeias lineares. O ABS é uma resina amorfa composta de acrilonitrila-butadieno-estireno (ROSEN,1982).

O placebo utilizado é composto de lactose, amido e estearato de magnésio, em formato cilíndrico, com 6 mm de diâmetro e 4mm de altura, foi gentilmente cedido pela EMS Indústria Farmacêutica Ltda.

3.1.2. Caracterização das partículas

A caracterização das partículas foi realizada para as partículas inertes e recobertas pelas seguintes propriedades: diâmetro, esfericidade, densidade aparente, densidade real, densidade *bulk*, porosidade, ângulo de repouso e escoabilidade.

3.1.2.1. *Diâmetro médio*

A análise granulométrica das partículas foi determinada pelo peneiramento em peneiras padronizadas Tyler. O diâmetro médio foi calculado com a definição de Sauter.

$$\overline{d_p} = \sum \frac{1}{\Delta x / \overline{D_n}} \tag{3.1}$$

O diâmetro médio das partículas de PS foi obtido pela média de 3 medidas de diâmetro com paquímetro em 120 partículas, pois não havia peneira com abertura suficiente para fazer a classificação (dp > 4 mm). Para o placebo foram realizadas 3 medidas de diâmetro e altura com paquímetro em 120 placebos, e o diâmetro médio foi obtido pela definição do diâmetro equivalente ao de uma esfera de volume igual ao do placebo, segundo a Equação (3.2).

$$\overline{d}_p = \frac{6}{\pi} \sqrt[3]{\overline{V}_p} \tag{3.2}$$

3.1.2.2. *Esfericidade*

A esfericidade da partícula foi quantificada pelo método de PEÇANHA e MASSARANI (1986). Neste método a esfericidade é obtida pela razão do maior diâmetro inscrito e o menor diâmetro circunscrito na área projetada da partícula num plano estável. Foram realizadas medidas em 20 amostras de cada tipo de partícula, com exceção do placebo.

$$\phi = \frac{d_{ic}}{d_{cc}} \tag{3.3}$$

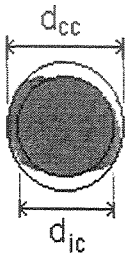


Figura 3.1 – Método de PEÇANHA e MASSARANI (1986) para esfericidade.

A esfericidade do placebo foi determinada pela relação entre a área superficial da esfera de mesmo volume que o placebo e a área superficial do placebo, conforme a Equação (3.4).

$$\phi = \frac{Ae}{Ap} \tag{3.4}$$

3.1.2.3. *Densidade aparente das partículas*

A densidade aparente da partícula, definida como a razão da massa da partícula e do volume total da partícula, incluindo o volume que os poros ocupam, foi determinada por porosimetria de Hg no equipamento Autopore II, da marca Micromeritics, USA.

3.1.2.4. *Densidade real das partículas*

A densidade real, definida como a razão entre a massa da partícula e o volume que a estrutura do sólido ocupa, ou seja, excluindo os poros do sólido, foi determinada por picnometria a gás Hélio, utilizando–se o equipamento Accupyc 1330, da marca Micromeritics, USA. Para cada partícula foram realizadas 10 medidas de densidade real.

3.1.2.5. *Densidade Bulk*

A densidade *bulk* dos sólidos, definida como a razão entre a massa de partículas e o volume que elas ocupam em um recipiente quando em arranjo normal, foi obtida pelo preenchimento pelas partículas, em queda livre, em um recipiente de volume calibrado, de aproximadamente 115cm^3. Para cada tipo de partícula foram realizadas 10 medidas de densidade *bulk*.

3.1.2.6. *Porosidade*

A porosidade da partícula, razão do volume de poros da partícula sobre o volume total da partícula foi determinada através da relação entre as densidades aparente e real da partícula, de acordo com a equação (3.5).

$$\varepsilon = 1 - \frac{\rho_{ap}}{\rho_{real}} \tag{3.5}$$

3.1.2.7. *Ângulo de repouso*

O ângulo de repouso da partícula, isto é,o ângulo de inclinação formado ao deslizamento da primeira camada de partículas (KEEY, 1992), foi obtido pelo método do tambor rotatório. O equipamento utilizado foi Solids Study Handling Bench, da Armfield England. Para cada partícula foram realizadas 30 medidas de ângulo de repouso.

3.1.2.8. *Escoabilidade*

A escoabilidade das partículas foi determinada por medidas do tempo gasto por 500 gramas de partículas para escoar através de um funil, com inclinação de 80 ° e orifício de 1,5 cm de diâmetro. A velocidade de escoamento das partículas foi obtida dividindo-se a vazão mássica pela área do orifício do funil e pela densidade aparente das partículas. Foram realizadas 10 medidas de velocidade de escoamento para cada partícula.

3.2. Suspensões de Recobrimento

As suspensões de recobrimento utilizadas foram suspensões poliméricas aquosas, algumas formulações disponíveis na literatura e outras desenvolvidas neste trabalho. As diferentes formulações têm como objetivo a variação de propriedades como tensão superficial, reologia e concentração de sólidos.

As cinco formulações de suspensões de recobrimento utilizadas neste trabalho são apresentadas na Tabela 3.1. Em cada formulação foi adotada uma cor fixa para facilitar a identificação e minimizar fontes de erros, uma vez que se verificou que a mudança do corante, para a mesma formulação, provocava alterações significativas nas medidas de tensão superficial.

A suspensão 1 (rosa) foi utilizada nos trabalhos de ATAÍDE (1996), TARANTO (1996) e ALMEIDA (2002) e a suspensão 3 (verde) foi utilizada por QUEIROZ FILHO (1997). A suspensão 2 (azul) foi desenvolvida a partir da formulação da suspensão 1, com o aumento do polímero (HEC) com intuito de se manter a tensão superficial e alterar a reologia. A suspensão 4 (laranja) foi desenvolvida com base na suspensão 1, com a alteração do surfactante, estearato de magnésio para Tween 80, para modificar a tensão superficial. A suspensão 5, formulada a partir da suspensão 2, onde o surfactante estearato de magnésio foi removido, com o objetivo de se manter a reologia e alterar a tensão superficial.

Tabela 3.1 – Formulação das suspensões poliméricas aquosas

Reagentes	**Suspensões**				
(%) em massa	**1**	**2**	**3**	**4**	**5**
Hidroxietilcelulose (HEC)	3,50	5,50	3,10	3,50	5,50
Polietileno Glicol 6000 (PEG)	0,75	0,75	0,54	0,75	0,75
Estearato de Magnésio	1,00	1,00	----	----	----
Dióxido de Titânio	1,25	1,25	0,97	1,25	1,25
Tween 80 ®	----	----	0,85	1,00	----
Corante	1,00	1,00	0,20	1,00	1,00
Talco neutro	3,50	3,50	1,16	3,50	3,50
Água	89,00	87,00	93,18	89,00	88,00
Cs (kg/kg)	0,1100	0,1300	0,0682	0,1100	0,1200
Cor	rosa	azul	verde	laranja	roxo

As especificações dos produtos químicos utilizados nas formulações das suspensões estão listadas na Tabela 3.2.

Tabela 3.2 – Especificações dos materiais utilizados na formulação das suspensões

Reagentes	**Especificações**
Hidroxietilcelulose (HEC)	CELLOSIZE® 09
Polietileno Glicol 6000 (PEG)	PA - CHEMCO
Estearato de Magnésio	PA - REAGEN
Dióxido de Titânio	PA - VETEC
Tween 80 ®	REAGEN
Corante Laca de Alumínio vermelho 03	FD&C -ESKISA
Corante Laca de Alumínio azul 02	FD&C -ESKISA
Corante Laca de Alumínio amarelo 05	FD&C -ESKISA
Talco neutro	CHEMCO

3.2.1. Procedimento de preparação das suspensões

O procedimento realizado na preparação das suspensões foi o mesmo para as cinco suspensões. Inicialmente dilui-se o HEC em 50% de água total sob agitação constante, e reserva-se essa solução. Na seqüência, no restante de água sob agitação constante, acrescenta-se o PEG e aguarda-se a completa dissolução e, em seguida, adiciona-se os demais constituintes da Tabela 1 na seguinte ordem: dióxido de titânio, corante, talco e estearato de magnésio (suspensão 1 e 2) ou Tween (suspensões 3 e 4). Adiciona-se então, a solução de HEC à suspensão de pigmentos, sob agitação constante. Após 10 minutos de agitação, a suspensão de recobrimento é submetida em um moinho coloidal durante 20 minutos. As suspensões eram preparadas no dia anterior dos experimentos de caracterização e/ou recobrimento.

3.2.2. Caracterização das suspensões

As suspensões foram caracterizadas quanto a: densidade, tensão superficial e comportamento reológico. A concentração de sólidos foi verificada para garantir uma análise quantitativa precisa do recobrimento.

3.2.2.1. *Densidade*

A densidade da suspensão foi determinada por picnometria líquida, com um picnômetro de 25 ml. A densidade da suspensão foi obtida pela relação entre a massa de suspensão e o volume do picnômetro. A densidade de cada suspensão preparada para experimentos de caracterização e/ou recobrimento foi determinada em duplicata.

3.2.2.2. *Tensão Superficial*

A tensão superficial das suspensões foi determinada pelo método de Du Noüy, método do anel, através de um tensiômetro automático com banho termostático e aquisição de dados da marca KSV – Sigma 701. Neste método, a tensão é determinada a partir das medidas sucessivas de força necessária para romper o filme líquido da suspensão formado no anel, como pode ser visto na Figura 3.2.

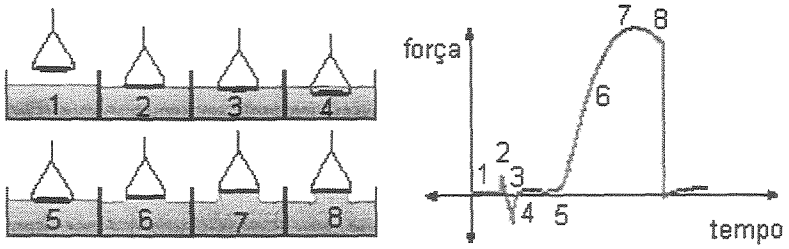
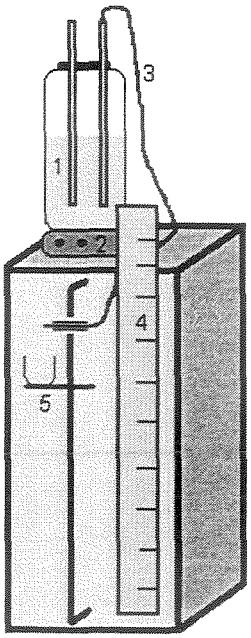


Figura 3.2 – Esquema da metodologia de Du Noüy para determinação de tensão superficial de líquidos (KVS Instruments, 2001).

As tensões superficiais foram obtidas na temperatura de 25°C, durante 7 minutos, para 6 suspensões de cada formulação, preparadas separadamente. Apenas os valores de tensão superficial obtidos nos 3 minutos iniciais foram considerados, pois após este tempo foi verificada alteração significativa das medidas, devido à sedimentação de sólidos durante o experimento.

3.2.2.3. *Reologia*

O estudo do reológico das suspensões foi realizado em um reômetro capilar construído no laboratório, de acordo com o esquema da Figura 3.3. No reômetro capilar, o comportamento reológico das suspensões foi obtido pela curva pseudoreológica, que avalia a reologia através de variação da vazão mássica da suspensão em um capilar de comprimento conhecido, para diferentes valores de queda de pressão de escoamento em regime laminar (BIRD et alli, 1960).



1- recipiente com a suspensão
2- agitador magnético
3- tubo capilar descartável
4- régua milimetrada
5- coletor de suspensão

Figura 3.3 – Esquema do reômetro capilar

A curva pseudo-reológica é obtida através da tensão de cisalhamento versus pseudo-taxa de deformação, obtidas pelas equações (3.6) e (3.7), respectivamente.

$$\tau = \frac{D\Delta P}{4L} \tag{3.6}$$

$$\gamma = \frac{8v}{D} \tag{3.7}$$

A curva pseudo-reológica foi ajustada de acordo com a equação (3.8):

$$\ln(\tau) = \ln(k) + n'\ln(\gamma) \tag{3.8}$$

Sendo para n' igual a 1, o comportamento de fluido newtoniano, e para n' diferente de 1, comportamento de fluido *Power-Law*, que segue a Equação (3.9), sendo o fluido classificado como pseudoplástico para $n<1$ e dilatante para n>1.

$$\tau = m\gamma^{n} \tag{3.9}$$

Com os coeficientes angular e linear da regressão da curva pseudoreológica obtém-se os parâmetros reológicos m e n através das Equações (3.10) e (3.11) conhecidas como as Equações de correção de RABINOWISCHT (BIRD et alli, 1960).

$$n = n' \tag{3.10}$$

$$k = m\left(\frac{3n+1}{4n}\right)^{n} \tag{3.11}$$

3.2.2.4. *Concentração de sólidos*

A concentração de sólidos das suspensões foi determinada, apesar dos valores obtidos pela composição das mesmas (Tabela 3.1), pois as suspensões foram submetidas ao moinho coloidal, o que provoca pequenas perdas durante o processo de preparação das mesmas.

A metodologia consistiu na quantificação de sólidos após a secagem do solvente (água) em uma estufa a 105 °C até peso constante (24 horas), de amostras de suspensão de massa conhecida com precisão de 0,0001g. Para cada suspensão utilizada em cada ensaio de recobrimento foram realizadas duas medidas antes e duas após o recobrimento, podendo-se assim verificar quaisquer problemas de agitação da suspensão. Para a caracterização da suspensão foram sempre utilizadas medidas de concentração de sólidos em quadruplicata.

3.2.2.5. *Ângulo de Contato*

A determinação do ângulo de contato dos sistemas partícula-suspensão-ar foi realizada por método óptico, através de um goniômetro manual (Figura 3.4) da Tantec Contact Angle Meter- USA. A metodologia consiste na medida do ângulo de uma micro gota da suspensão sobre o sólido com superfície plana, projetada sobre um anteparo graduado.

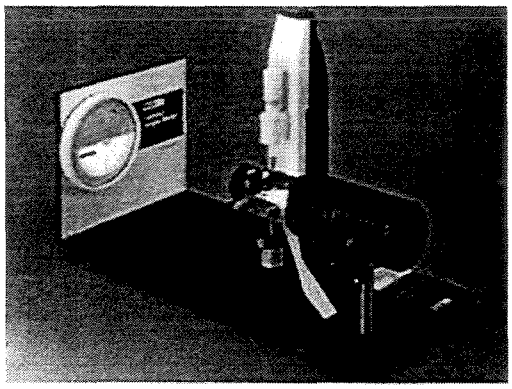


Figura 3.4 – Fotografia do goniômetro manual (Cole Parmer Inc. USA).

As medidas foram obtidas sob condições controladas de temperatura e umidade, conforme descrito por SELLIN (2002). Muitos cuidados foram tomados na obtenção deste parâmetro, seguindo as orientações da literatura (KWOK e NEUMANN, 1999; SELLIN et alli, 2000), tais como: condições controladas de temperatura e umidade do ambiente, tamanho da gota, homogeneidade da amostra sólida, limpeza do sólido (umidade e gorduras), etc., para minimizar erros e garantir reprodutibilidade dos resultados.

Para as medidas de ângulo de contato dos materiais PEDB, PP, PS e ABS foram preparadas amostras do sólido com uma superfície plana. As amostras foram obtidas por fusão de 2 gramas de partículas, de cada material correspondente, em uma prensa térmica, marca Carver AccuStamp- Modelo 3986 da marca Fred & Carver Inc. USA, em condições operacionais listadas na Tabela 3.3. Nos placebos as medidas foram realizadas diretamente sobre a superfície do mesmo, enquanto que para o vidro foram utilizadas placas de petri.

Tabela 3.3 - Condições operacionais na preparação de filmes poliméricos com prensa térmica

Material	Temperatura(°C)	Pressão (psia)	Tempo (min)
ABS®	160	3000	1
PP	180	2000	1
PEBD	130	2200	1
PS	240	2000	1

Para obtenção de resultados confiáveis, para cada amostra de suspensão foram realizadas 50 medidas. A metodologia foi aferida com medidas de ângulo de contato das partículas com água, valores estes que estão disponíveis na literatura.

O ângulo de contato da suspensão com o filme de recobrimento das partículas recobertas foi também determinado. Para a realização das medidas no material de ABS e vidro, as amostras do sólido utilizadas na determinação do ângulo de contato suspensão–material foram recobertas garantindo a superfície plana para a utilização do método adotado. A suspensão em questão foi atomizada sobre as amostras sólidas de superfície plana em condições similares às utilizadas nos ensaios de recobrimento e, após a secagem, o ângulo de contato da suspensão-filme seco foi determinado com 50 medidas. Já para o placebo, as medidas do ângulo de contato da suspensão-filme formado foram realizadas diretamente sobre os placebos recobertos.

3.3. Sistema Experimental

O equipamento utilizado para o recobrimento das partículas foi um leito de jorro construído em acrílico, de geometria cônica-cilíndrica. A base cônica do leito tem ângulo incluso de 60°, altura de 14 cm e diâmetro de entrada de 5 cm. A coluna cilíndrica tem 20 cm de diâmetro e altura de 30 cm.

O esquema do sistema experimental com os equipamentos periféricos pode ser visualizado na Figura 3.5.

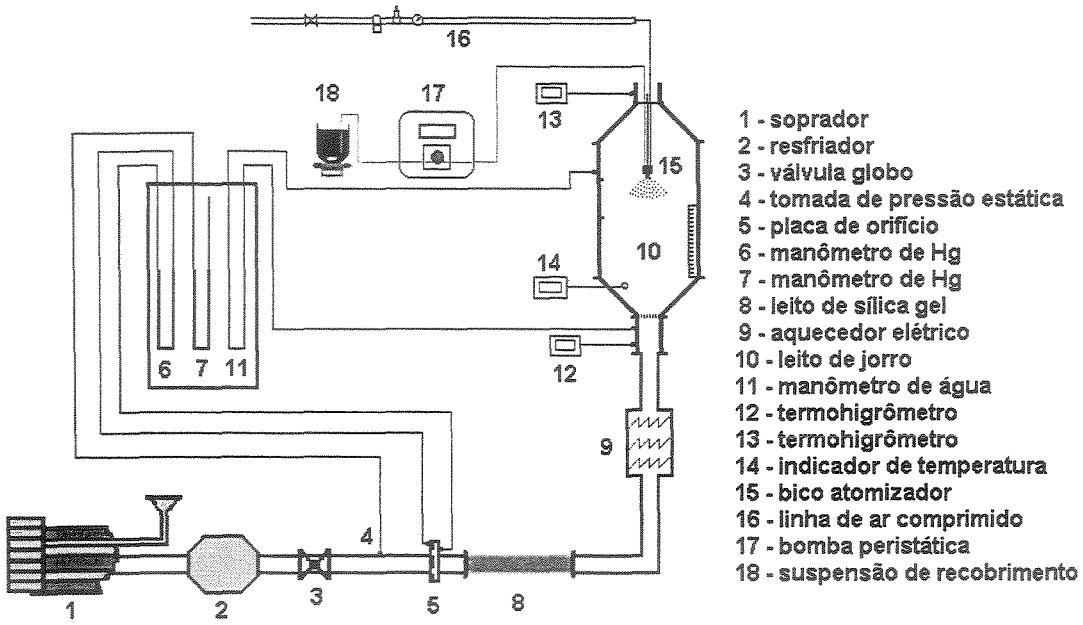


Figura 3.5 - Esquema do sistema experimental

O ar de jorro foi alimentado por um soprador (1). A água serviu como fluido refrigerante para o resfriador (2), sendo este utilizado para temperaturas de ar inferiores a 50 °C e para facilitar a remoção de umidade do ar quando percola o leito de sílica (8) e então é aquecido por um conjunto de três resistências (9). A vazão de ar foi controlada pela válvula globo (3) e medida pelo conjunto da pressão estática na linha (4) e a queda de pressão na placa de orifício (5), acoplada a um conjunto de manômetros diferenciais de mercúrio (7) e (6), respectivamente. O ar chegou à entrada do leito (10) aquecido, passando pela tela que suporta as partículas. A temperatura do ar na entrada do leito e na região do ânulo foi acompanhada pelo indicador de temperatura (14). A queda de pressão no leito foi acompanhada pelo manômetro diferencial de água (11). O bico atomizador (15), de duplo fluido, localizado no topo do leito, é alimentado com ar da linha de ar comprimido (16) e a suspensão de recobrimento (18) mantida sob agitação magnética por meio da bomba peristáltica (17).

3.3.1. Equipamentos periféricos

Especificações dos equipamentos periféricos utilizados no sistema experimental e nos métodos experimentais:

- soprador marca IBRAM modelo CR-10 com 7,5 cv de potência;
- conjuntos de três resistências elétricas, com potência total de 1200 W;
- manômetros diferencial em vidro, tipo tubo em U com precisão de 0,5 mm;
- termohigrômetros de resposta rápida da marca Cole Parmer, com faixa de 0,5 a 100 % para umidade relativa e temperatura de 10 a 90°C;
- Termopar tipo T (cobre-constantan) ligado a um indicador de temperatura, marca IOPE;
- Bomba peristáltica Masterflex, modelo L/S 7523-20, capacidade de 2 a 130 ml/min;
- Balança analítica marca ADA, precisão 0,0001 g;
- Balança técnica marca OHAUS, precisão 0,1 g;
- Estufa de secagem e esterilização, marca FANEM, modelo 315 SE;
- Termômetro de mercúrio INCOTERM, faixa:-10 a 100°C, desvio: 0,05 °C;
- Estufa de secagem à vácuo, marca SQUAROID.

3.3.2. Aferição da placa de orifício

A vazão de ar de jorro foi determinada utilizando-se a Equação de aferição de OWER E PANKHURST (1977).

$$w_{ar} = K.\xi.\alpha.a_2\sqrt{\frac{1}{1-m^2}(\Delta P_1)\frac{b}{c+T}} \qquad (3.12)$$

Sendo: w_{ar} - vazão mássica do ar [kg/min]

α - coeficiente de descarga para a placa de orifício

T – temperatura do ar [°C]

ΔP_1 – queda de pressão na placa de orifício [cm H_2O]

$m - a_1/a_2$

a_1 – área de orifício da placa [cm^2]

a_2 – área do tubo [cm^2]

b – pressão barométrica local [mmHg]

ξ - fator de compressibilidade para a placa de orifício

$$\xi = 1 - \beta \frac{\Delta P_1}{P_{estat,1}} \tag{3.13}$$

$\beta = 0{,}3041 + 0{,}0876m - 0{,}1166m^2 + 0{,}4089m^3$

$\alpha = 0{,}5959 + 0{,}0312m^{1{,}05} - 0{,}184m^4$

$P_{estat,1}$ = pressão estática a montante da placa de orifício

Para o sistema internacional de unidades, tem-se as seguintes constantes: K = 0,0573 e c = 273,15. O diâmetro da placa de orifício é 18 mm e do tubo é 52,5 mm. Para estes valores, obteve-se a seguinte equação:

$$w_{ar} = 2{,}3424\sqrt{\frac{\Delta P_1}{273{,}15 + T}} - \frac{0{,}7341}{P_{estat,1}}\sqrt{\frac{(\Delta P_1)^3}{273{,}15 + T}} \tag{3.14}$$

3.4. MÉTODOS EXPERIMENTAIS

3.4.1. Estudo fluidodinâmico a seco das partículas

O estudo fluidodinâmico das partículas a seco no leito de jorro foi realizado com o seguinte procedimento: carrega-se o leito com uma determinada carga de partículas, e

mede-se a altura do leito fixo com uma régua milimetrada fixada no leito. Aumenta-se gradativamente a vazão de ar até a máxima capacidade do soprador, e a cada variação desta, efetua-se a leitura dos valores de pressão estática, queda de pressão da placa de orifício e do leito. À medida que o processo é realizado, as mudanças no comportamento do leito de jorro são anotadas. Em seguida, reduz-se gradativamente a vazão de ar até zerá-la.

A influência do ar de atomização na fluidodinâmica das partículas foi verificada, em diferentes pressões, seguindo o mesmo procedimento descrito acima, mas com o bico atomizador instalado no leito e com ar de atomização escoando a uma pressão fixa durante todo o ensaio fluidodinâmico.

3.4.2. Ensaios de recobrimento

O procedimento descrito a seguir foi executado nos ensaios de recobrimento realizados no sistema experimental descrito no item 3.3, em condições operacionais fixas.

Abastece-se o leito com uma carga, pré fixada em testes preliminares, de uma determinada partícula, ajusta-se a vazão e a temperatura do ar de jorro, aguarda-se o sistema entrar em regime e são realizadas as medidas de temperatura do ar de entrada, de saída e do ânulo, umidade do ar de entrada e saída, queda de pressão na placa de orifício e do leito, e a pressão estática da linha, e a velocidade de circulação da partícula no ânulo. Liga-se a alimentação da suspensão e ajusta-se a pressão do ar de atomização, iniciando-se a contagem de tempo do processo. Imediatamente são lidas as quedas de pressão na placa de orifício e do leito de partículas, bem como as temperaturas e umidades de entrada e saída do ar.

Durante o ensaio são realizadas estas medidas em intervalos de tempo de 5min. A amostragem das partículas é realizada de 10 em 10 min, com a coleta de uma amostra de aproximadamente 8,0 gramas, que não é retornada ao leito durante o processo. Atingindo-se o tempo de recobrimento de 30 min, desliga-se a alimentação de suspensão e em seguida o sistema de aquecimento do ar de entrada. As partículas jorram por mais alguns minutos, sendo então removidas do leito.

Após o término de cada ensaio verifica-se a temperatura, densidade e vazão da suspensão, e também coleta-se duas amostras para a determinação de concentração de sólidos. Amostras das partículas recobertas separadas para a determinação do crescimento e

eficiência do processo, ao término de cada experimento, são pesadas e submetidas à secagem em estufa a vácuo de 20 inHg por 24 horas a 70 °C, para eliminar água adsorvida pelas partículas durante o recobrimento.

3.4.3. Velocidade de circulação dos sólidos

A velocidade de circulação das partículas no ânulo foi quantificada através de medidas do tempo gasto por uma partícula para percorrer a distância fixada de 3,5 cm na parede da base cônica do leito. Cada valor da velocidade de circulação foi obtido a partir da média de 10 medidas de tempo. As medidas foram realizadas nas condições operacionais dos experimentos antes de se iniciar o recobrimento e durante o processo a cada 4 minutos.

3.4.4. Determinação do crescimento das partículas e da eficiência de recobrimento

O crescimento das partículas (δ), definido como a razão entre a massa do filme formado durante o recobrimento e a massa original das partículas, foi calculado pela Equação (3.15). A massa do filme aderido as partículas foi determinada pela remoção do filme de revestimento por dissolução em água, com exceção para o placebo. As partículas de placebo, que não puderam ter o filme de recobrimento separado por solução, tiveram o crescimento determinado pela diferença da massa média das partículas recobertas e inertes.

$$\delta_{exp} = \frac{M_{rec} - M_0}{M_0} \tag{3.15}$$

A eficiência do processo (η) de recobrimento é definida como a razão entre a massa de sólidos aderida às partículas e a massa de sólidos da suspensão adicionada ao leito (KUCHARSKI e KMIÉC, 1989; TARANTO et alli,1997; DONIDA, 2000 e ROCHA, 1992). Para avaliar a eficiência do recobrimento (η) (Equação 3.17) a partir do crescimento experimental foi adotada a razão entre o crescimento obtido experimentalmente e o crescimento teórico (Equação 3.16), ou seja, o máximo crescimento obtido considerando-se

que toda a massa de sólido atomizada fosse aderida à superfície da partícula, não havendo perdas por elutriação e também nas paredes do leito.

$$\delta_{teorico} = \frac{Q_{susp} \cdot \rho_{susp} \cdot t \cdot C_s}{M_0} \tag{3.16}$$

$$\eta = \frac{\delta_{\exp}}{\delta_{teorico}} \tag{3.17}$$

3.4.5. Cinética de crescimento da partícula

Para analisar a cinética de recobrimento, a metodologia utilizada por OLIVEIRA (1992), AYUB (1993 e 1997), DONIDA (2000) foi adotada.

A cinética de crescimento das partículas foi quantificada a partir das amostras coletadas durante o recobrimento em tempos pré-determinados. 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, Equação (3.18), juntamente com a definição de KUCHARSKI e KMIÉC (1988), Equação (3.19), para a eficiência do processo:

$$\frac{M_f}{M_o} = 1 + \frac{\eta\, w_c c_s \quad t}{M_o} \tag{3.18}$$

$$\eta = \frac{M_f - M_o}{w_c \cdot t \cdot C_s} \tag{3.19}$$

Definindo a massa total de partículas como o número de partículas vezes a massa média da partícula (Equação (3.20)) e substituindo na Equação (3.18) obtém-se a Equação (3.21).

$$M_i = n_p \quad \overline{M_{p,i}} \tag{3.20}$$

$$\frac{\overline{M_{p,f}}}{\overline{M_{p,o}}} = 1 + \frac{\eta\, w_c c_s}{M_o} \quad t \tag{3.21}$$

ou seja, pra cada instante i do processo:

$$\frac{\overline{M_{p,i}}}{\overline{M_{p,o}}} = 1 + \frac{\eta_i\, w_c c_s}{M_o} \quad t_i \tag{3.22}$$

Se a eficiência η do processo for considerada constante durante o processo de recobrimento, pode-se escrever a equação (3.22) da seguinte forma:

$$\frac{\overline{M_{p,i}}}{\overline{M_{p,o}}} = 1 + K_1 \quad t_i \tag{3.23}$$

Em que:

$$K_1 = \frac{\eta\, w_c c_s}{M_o} \tag{3.23}$$

K_1 é o coeficiente de crescimento linear da partícula e a massa média de cada partícula é dada pela equação (3.24).

$$\overline{M_{p,i}} = \frac{1}{n_p} \quad \sum_{j=1}^{k} M_{p,i,j} \tag{3.24}$$

3.4.6. Análise óptica

As partículas inertes e recobertas foram analisadas quanto à uniformidade, rugosidade e crescimento, em um microscópio óptico, Microscópio Stereozoom da Cole Parmer, ampliação de até 40x, disponível no laboratório.

CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÕES

O estudo das influências das características do sólido e do líquido no processo de recobrimento foi realizado em duas etapas:

- Na primeira etapa o processo foi avaliado através de experimentos de recobrimento de partículas de propriedades físicas distintas com uma única suspensão de recobrimento;
- Na segunda etapa o processo foi avaliado através do recobrimento de uma única partícula com suspensões de recobrimento de diferentes características físico-químicas.

4.1. ANÁLISE DA INFLUÊNCIA DAS CARACTERÍSTICAS FÍSICAS DAS PARTÍCULAS NO RECOBRIMENTO COM UMA SUSPENSÃO POLIMÉRICA AQUOSA.

Para esta primeira etapa, partículas de diferentes tamanhos, formas, densidades, esfericidade, escoabilidade e materiais foram selecionadas e caracterizadas segundo a metodologia descrita no item 3.2 do Capítulo 3 - Materiais e Métodos. A Tabela 4.1 apresenta as propriedades físicas das partículas: esferas de vidro, placebo, ABS®, polietileno de baixa densidade (PEBD), polipropileno (PP) e poliestireno (PS).

Dentre as partículas selecionadas, o placebo é a única partícula porosa, apesar da porosidade ser superficial, inferior a 20%. Embora o placebo apresente um ângulo de repouso na mesma magnitude das partículas de ABS, devido ao seu formato cilíndrico, não foi possível quantificar a escoabilidade, uma vez que os placebos se amontoaram uns sobre os outros impedindo o escoamento dos mesmos através do orifício do funil.

Tabela 4.1 – Caracterização física das partículas

Material	Esfera de vidro	PS	PEBD	PP	Placebo	ABS®
Forma	arredondada	lenticular	irregular *(pellet)*	irregular *(pellet)*	cilíndrica	arredondada
d_p (mm)	2,87	4,58	3,56	2,91	5,54	2,90
ϕ	0,865 ± 0,037	0,880 ± 0,047	0,785 ± 0,050	0,750 ± 0,066	0,825 ± 0,008	0,788 ± 0,045
Φ (°)	33,0 ± 1,4	34,5 ± 1,9	35,5 ± 1,5	35,0 ± 1,0	43,8 ± 2,0	43,7 ± 1,9
ρ_{bulk} (kg/m^3)	1562,5 ± 31,8	657,5 ± 4,1	595,4 ± 5,5	597,9 ± 6,8	862,9 ±24,4	648,2 ± 6,0
ρ_{real} (kg/m^3)	2491,5 ± 0,4	1060,0 ± 0,6	919,3 ± 0,2	905,3 ± 0,6	1657,1 ± 0,8	1022,1 ± 0,8
ρ_{ap} (kg/m^3)	2491,7	1049,1	919,4	905,3	1348,2	1013,6
ε_p (%)	0	1,03	0	0	18,64	0,83
v_{flow} (cm/s)	18,86 ± 0,22	19,43 ± 0,20	22,92 ± 0,53	23,76 ±0,12	---	16,03 ± 0,54

A suspensão de recobrimento polimérica aquosa utilizada nesta etapa, denominada de suspensão 1 (rosa), foi anteriormente utilizada em trabalhos desenvolvidos no Laboratório de Fluidodinâmica e Secagem - LFS (ATAÍDE (1996), TARANTO (1996), ALMEIDA(2002)). A sua formulação foi apresentada no item 3.3. e suas características fisico-químicas listadas na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 - Caracterização físico-química da suspensão 1 (rosa)

Cs	ρ_{susp}	$\sigma \times 10^3$	n	m
(kg/kg)	(kg/m^3)	(N/m)	(--)	($N\ s^n/m^2$)
0,1100	1033 ± 3	63,37 ± 0,98	0,8625 ± 0,0299	0,1086 ± 0,0042

Os parâmetros reológicos da suspensão 1, índice de comportamento n, e índice de consistência m, foram obtidos da curva pseudoreológica, apresentada na Figura 4.1, a partir de um conjunto de ensaios realizados separadamente. O resultado do comportamento foi obtido através de uma única regressão linear, com limite de confiança de 95%, no programa Statistica® para todos os dados de tensão de cisalhamento e taxa de deformação obtidos em 6 diferentes testes. A análise estatística da regressão obtida a partir dos dados experimentais é apresentada no Anexo 2.

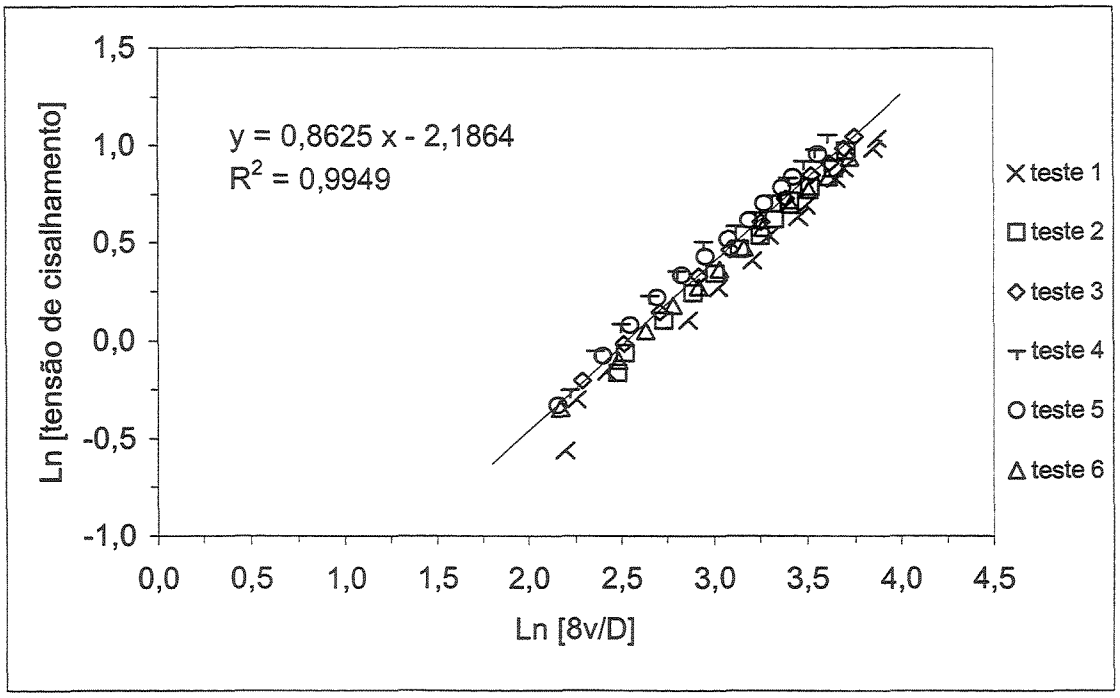


Figura 4.1 – Curva pseudo-reológica da suspensão 1 (rosa)

4.1.1. Estudo fluidodinâmico das partículas

Para a determinação de parâmetros operacionais, foi realizado o estudo da fluidodinâmica, a seco, das partículas selecionadas, no leito de jorro.

A carga do leito, em massa de partículas, foi padronizada seguindo o critério de se manter uma altura do leito fixo que apresentasse um regime fluidodinâmico estável para todas partículas. A partir do estudo com várias cargas, determinou-se a altura de leito fixo de Ho = 16cm, correspondente a um leito de jorro com geometria cônica-cilíndrica, apresentando 2 cm de partículas acima do leito cônico. A Tabela 4.3 apresenta a carga do leito para as partículas selecionadas.

Tabela 4.3. - Carga do leito de partículas

Partículas	Mo (kg)
Esferas de vidro	3,3
Placebo	1,8
ABS	1,4
PP	1,4
PS	1,5
PEDB	1,4

Para cada partícula foi obtido o comportamento fluidodinâmico a seco no leito de jorro. As Figuras 4.2 a 4.7 apresentam as curvas de queda de pressão das partículas versus a velocidade do ar em relação ao diâmetro da coluna do leito, para as partículas: esferas de vidro, ABS, placebo, PP, PS, PEDB, respectivamente.

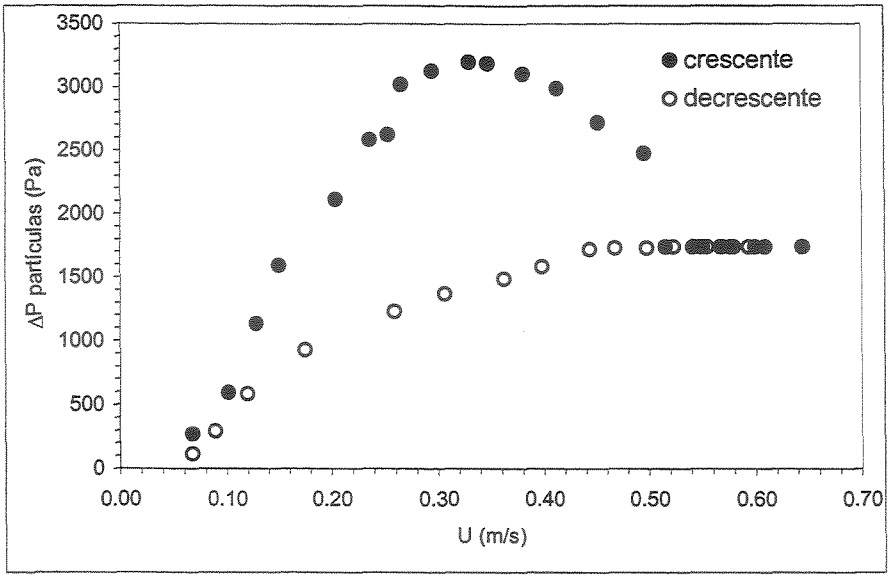


Figura 4.2 – Curva fluidodinâmica de esferas de vidro em leito de jorro, Mo = 3,3 kg.

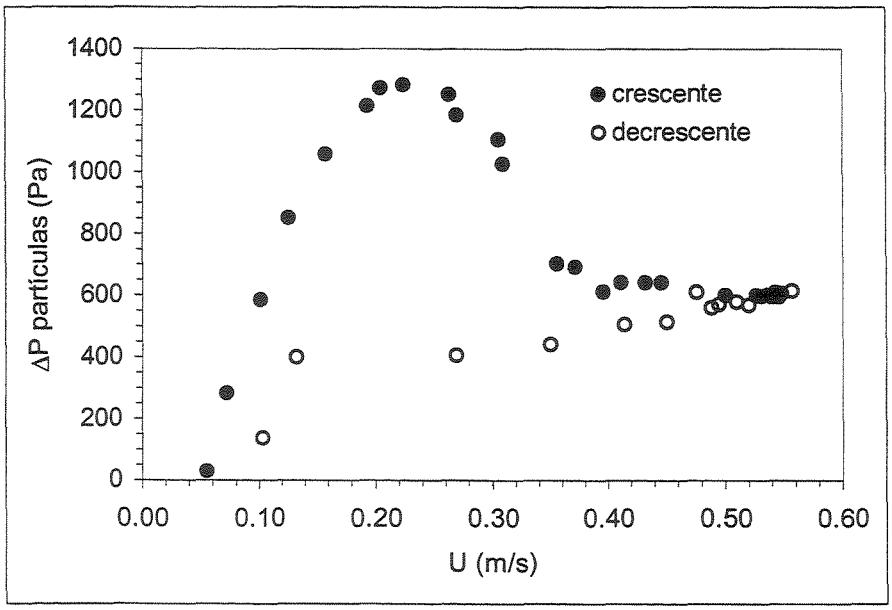


Figura 4.3 – Curva fluidodinâmica de partículas de ABS em leito de jorro, Mo = 1,4 kg.

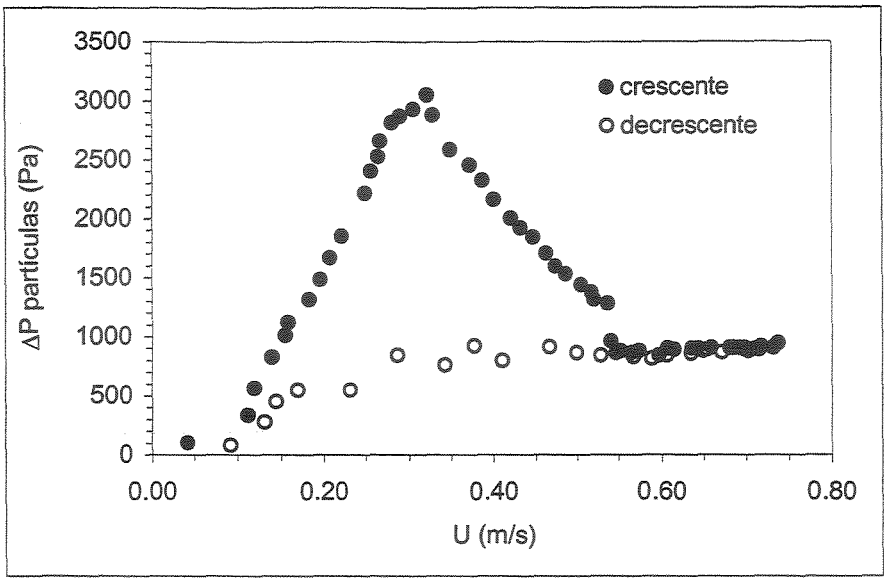


Figura 4.4 – Curva fluidodinâmica do placebo em leito de jorro, Mo = 1,8 kg.

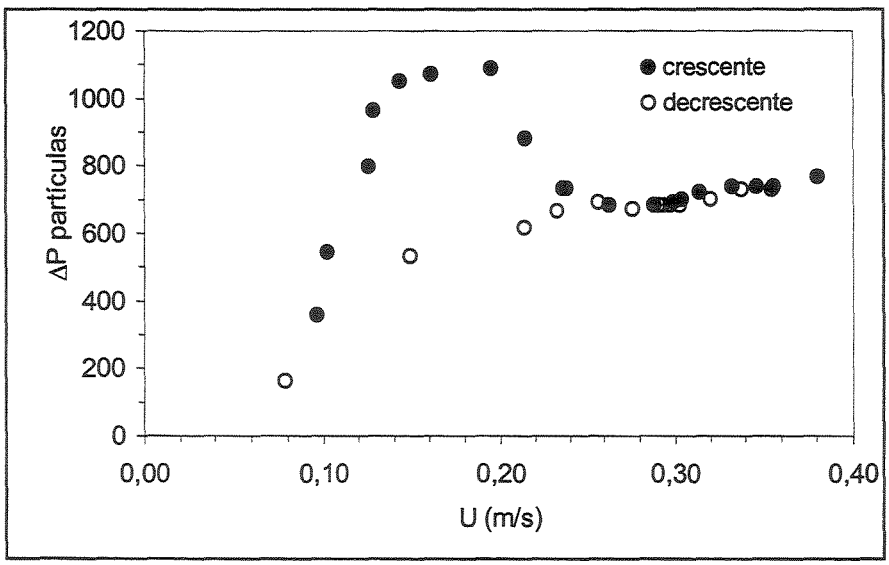


Figura 4.5 – Curva fluidodinâmica do PP em leito de jorro, Mo = 1,4 kg.

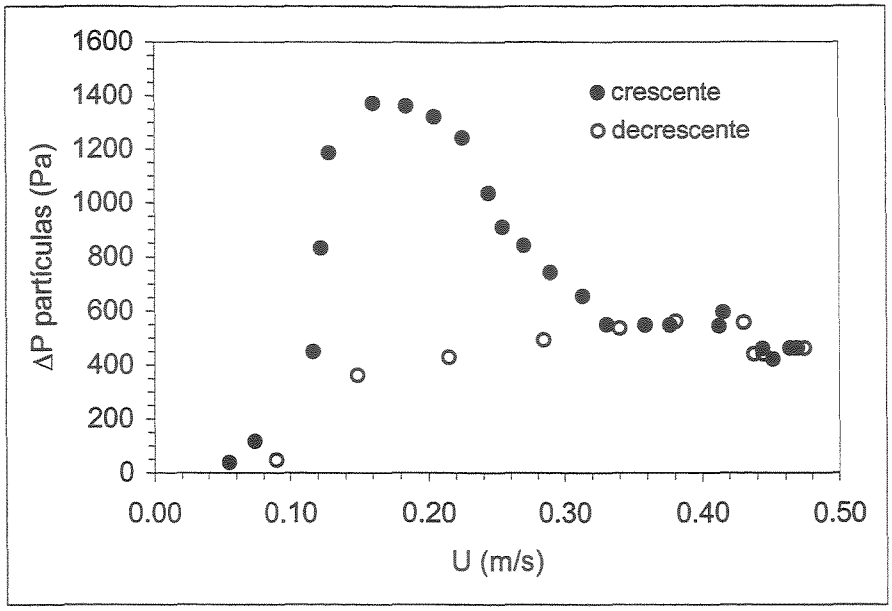


Figura 4.6 – Curva fluidodinâmica do PS em leito de jorro, Mo = 1,5 kg.

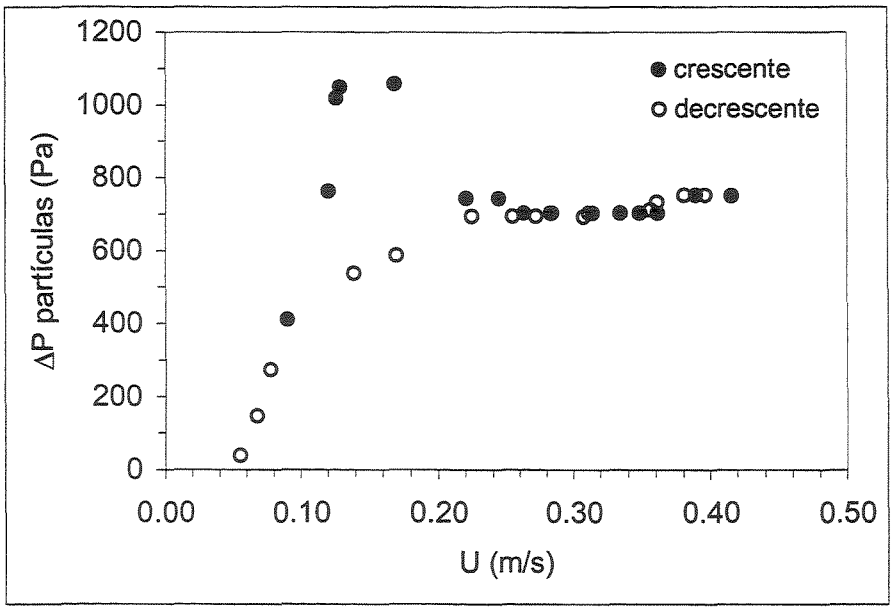


Figura 4.7 – Curva fluidodinâmica do PEDB em leito de jorro, Mo = 1,4 kg.

A velocidade de jorro mínimo foi obtida pelo acompanhamento da altura do ânulo, metodologia esta desenvolvida durante o desenvolvimento desta pesquisa (ADEODATO et alli, 2003; ADEODATO, 2003). Ao utilizar o método clássico de determinação das

condições de jorro mínimo a partir da curva característica de queda de pressão, MATHUR e EPSTEIN (1974), verificaram, para algumas partículas, diferenças significativas quando se confronta com o valor da velocidade de jorro mínimo observado visualmente a partir do acompanhamento das variações de altura do ânulo, ADEODATO et alli (2003). A Tabela 4.4 apresenta para cada partícula os valores de queda de pressão máxima, queda de pressão de jorro estável e a velocidade de jorro mínimo. Os valores de quedas de pressão máxima e de jorro estável foram obtidas das curvas fluidodinâmicas.

Tabela 4.4 – Parâmetros fluidodinâmicos

Partículas	$\Delta P_{máx}$ (Pa)	ΔP_{est} (Pa)	U_{jm} (m/s)
PEBD	1057	732	0,348
PP	1089	731	0,344
PS	1371	546	0,418
ABS	1282	614	0,485
Placebo	3047	909	0,605
Vidro	3195	1741	0,572

Os valores obtidos experimentalmente de velocidades de jorro mínimo foram comparados com correlações da literatura, como mostra a Tabela 4.5. As correlações de ABDELRAZEK (1969), Equação (4.1) e MATHUR e GISHLER (1955), Equação (4.2) ajustaram-se aos dados com desvios inferiores a 20 % para as partículas utilizadas, exceto para o PP, que apresentou desvio relativo de 34%.

$$U_{jm} = \frac{1}{1,74}\left[\left(\frac{d_p}{D_c}\right)\left(\frac{D_i}{D_c}\right)^{1/3}\left(\frac{2gH\left(\rho_S - \rho_{fluido}\right)}{\rho_{fluido}}\right)^{1/2} - 0,25\right] \qquad (4.1)$$

$$U_{jm} = \left[\left(\frac{d_p}{D_c}\right)\left(\frac{D_i}{D_c}\right)^{1/3}\left(\frac{2gH\left(\rho_S - \rho_{fluido}\right)}{\rho_{fluido}}\right)^{1/2}\right] \qquad (4.2)$$

Tabela 4.5 – Velocidades de jorro mínimo obtidas experimentalmente e por correlações

Material	U_{jm}^{A} (m/s)	U_{jm}^{C} (m/s)	desvio (%)	Correlação
PEBD	0,348	0,290	16,7	Abdelrazek
PP	0,344	0,227	34,0	Abdelrazek
PS	0,418	0,415	0,7	Abdelrazek
ABS	0,485	0,496	2,3	Mathur e Gishler
Placebo	0,605	0,601	0,7	Abdelrazek
Vidro	0,572	0,608	6,3	Mathur e Gishler

A influência da pressão de atomização na fluidodinâmica, principalmente nos parâmetros: velocidade de jorro mínimo e queda de pressão estável foi verificada para as pressões de 10, 20 e 30 psig. As Figuras 4.8 a 4.10 são exemplos de curvas fluidodinâmicas na vazão decrescente na presença de do ar de atomização para as partículas de vidro, placebo e PP, respectivamente.

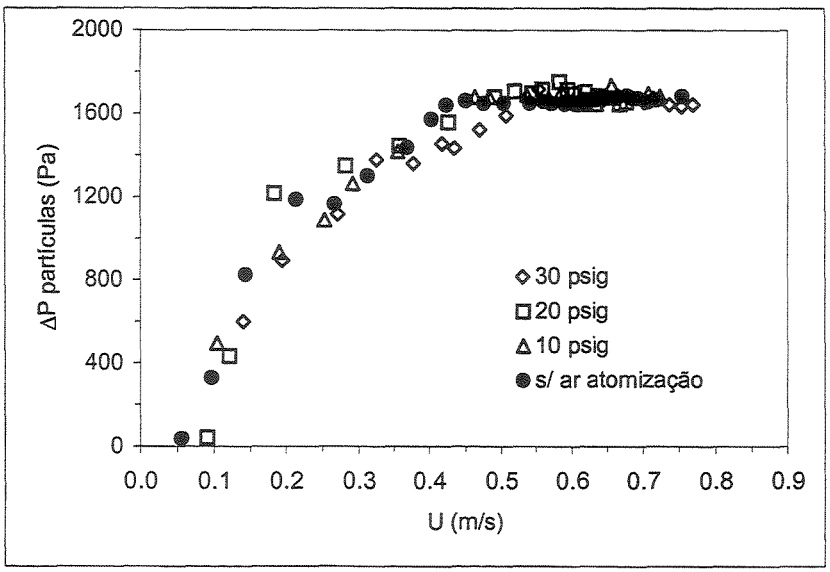


Figura 4.8 – Curva fluidodinâmica em leito de jorro, para vazão decrescente, com e sem ar de atomização para esferas de vidro, Mo = 3,3 kg.

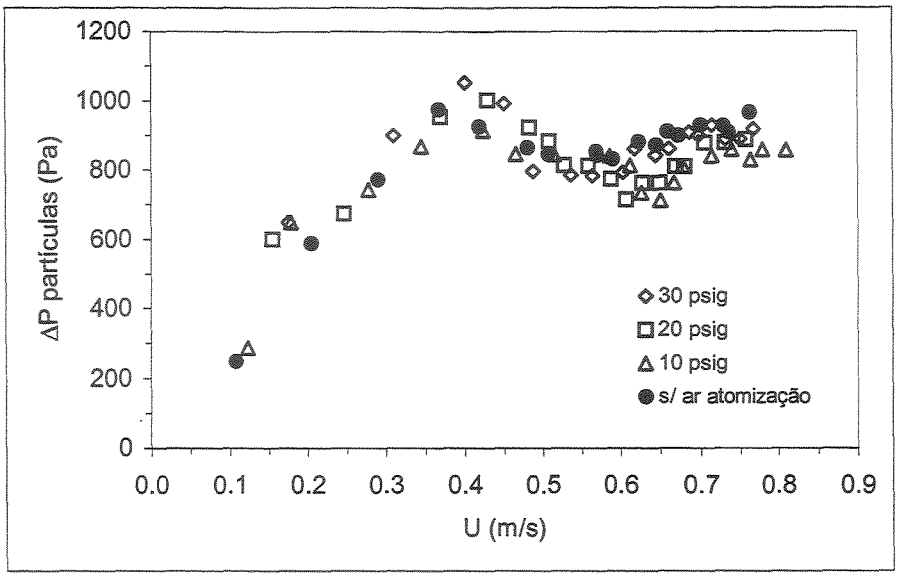


Figura 4.9 – Curva fluidodinâmica em leito de jorro, para vazão decrescente, com e sem ar de atomização para placebo, Mo = 1,8 kg.

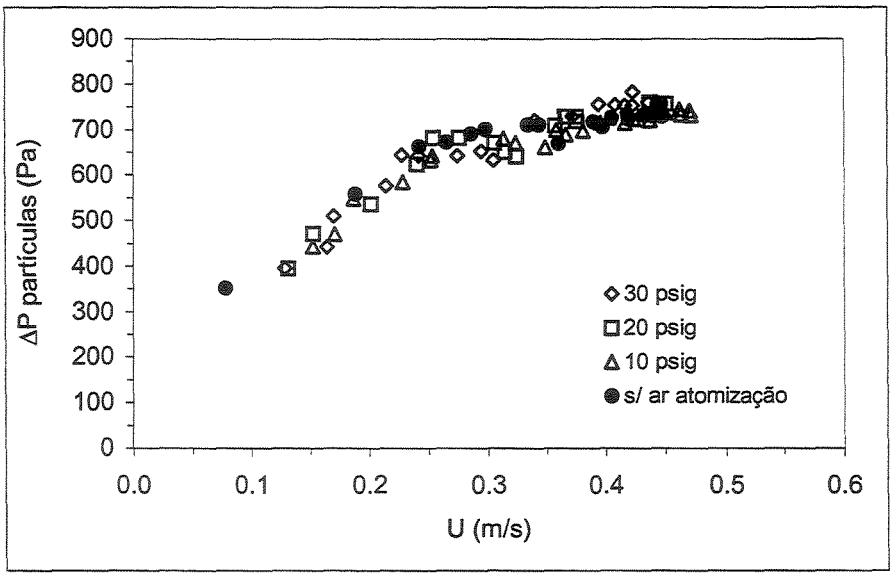


Figura 4.10 – Curva fluidodinâmica em leito de jorro, para vazão decrescente, com e sem ar de atomização para PP, Mo = 1,4 kg.

Comparando-se as curvas de vazão decrescente das partículas de vidro, placebo e polipropileno, apresentadas nas Figuras 4.8 a 4.10, observa-se diferenças na evolução da queda de pressão com a vazão. Estes diferentes comportamentos são conseqüência das

características distintas das partículas, tais como: diâmetro, forma, ângulo de repouso; que proporcionam diferentes comportamentos fluidodinâmicos no leito.

Verificou-se que para todas as partículas a pressão do ar de atomização não influenciou significativamente os valores de queda de pressão de jorro estável e velocidade de jorro mínimo, estando os desvios dentro do erro experimental de 15 %. A Tabela 4.6 lista as velocidades de jorro mínimo na presença do ar de atomização, obtidas pelo acompanhamento da variação da altura do ânulo.

Tabela 4.6 – Influência da pressão de atomização sobre velocidade de jorro mínimo

U_{jm} (m/s)	0 psig	10 psig	20 psig	30 psig
PEBD	0,348	0,380	0,304	0,367
PP	0,344	0,408	0,315	0,322
PS	0,418	0,466	0,351	0,400
ABS	0,485	0,567	0,509	0,410
Placebo	0,605	0,828	0,682	0,752
Vidro	0,572	0,664	0,559	0,645

A partir dos resultados obtidos na fluidodinâmica com ar de atomização, escolheu-se a pressão de atomização de 20 psig como parâmetro operacional para os ensaios de recobrimento. Este valor de pressão de atomização, 20 psig, é utilizado também em trabalhos da literatura, ALMEIDA (2002), GUIGNON et alli (2001). Na pressão de atomização de 10 psig as gotas formadas são grandes e com a pressão de 30 psig, observou-se uma turbulência na fonte com pequeno arraste de partículas para os materiais poliméricos: PEDB, PP, PS e ABS.

A velocidade do ar de jorro adotada para os ensaios de recobrimento foi de 1,10 vezes a velocidade de jorro mínimo para cada tipo de partícula. Nesta condição, para os diferentes materiais, o leito apresentou um regime estável com boa circulação de sólidos.

A vazão de suspensão foi escolhida com base em trabalhos de recobrimento em leito de jorro, tais como: TARANTO (1996), QUEIROZ FILHO (1997), DONIDA (2000), ALMEIDA (2002),

Para a determinação das condições operacionais utilizadas nos experimentos de recobrimento foram também realizados testes preliminares de recobrimento das partículas de ABS, vidro e PS em diferentes vazões de suspensão e tempos de processo.

4.1.2. Molhabilidade das partículas pela suspensão 1

A molhabilidade da suspensão na superfície das partículas de diferentes materiais foi quantificada pela medida do ângulo de contato, segundo a metodologia descrita no item 3.2.4.

Os valores de ângulo de contato obtidos para cada conjunto material-suspensão 1 estão listados na Tabela 4.7, bem como o trabalho de adesão, calculado pela Equação (2.6).

Tabela 4.7 – Ângulo de contato do conjunto suspensão 1-material.

Material	θ (°)	Wad (N/m) . 10^3
Vidro	40,3 ± 3,0	111,70
ABS	71,5 ± 1,6	83,48
Placebo	74,0 ± 1,8	80,84
PS	79,9 ± 0,7	74,48
PP	81,0 ± 1,1	73,28
PEBD	92,4 ± 1,1	60,72

O ângulo de contato é o resultado de um balanço de forças interfaciais entre o conjunto sólido-líquido-gás. Este balanço é conhecido como a equação de Young - Duprê, Equação (2.1). Assim para uma mesma suspensão, seja um mesmo valor de tensão superficial, quanto maior o ângulo de contato, menor a energia superficial do sólido.

Fisicamente, valores baixos de energia superficial do sólido indicam que a receptividade do sólido pelo líquido não é boa. Quanto menor o ângulo, para valores menores que 90 °, diz-se que o líquido se espalha mais sobre a superfície sólida, ou seja, é parcialmente molhado (*partly wetting*).

Para os diferentes materiais selecionados, apenas o PEDB apresentou um valor de ângulo de contato superior a 90 °, o que indica que o molhamento da superfície do PEDB pela suspensão 1 não ocorre. Os materiais PS e PP apresentaram valores similares de ângulo de contato, o que é previsível uma vez que apresentam valores próximos de energia de superfície, Esup (PS) = 30 . 10^{-3} N/m e Esup (PP) = 32 . 10^{-3} N/m , segundo BRANDRUP e IMMERGUT (1975).

Para validar a metodologia utilizada, com os cuidados adotados no procedimento, mediu-se o ângulo de contato com a água para cada material, e estes valores foram comparados com valores disponíveis na literatura, apresentados na Tabela 4.8. Os valores dos ângulos de contato da água com os filmes de PS, PP e PEDB obtidos experimentalmente estão de acordo com a literatura, com pequenos desvios dentro da faixa de erro do equipamento utilizado.

Tabela 4.8 – Valores de ângulo de contato água–material

Material	θ (°) exp.	θ (°) literatura	Referência
PS	90,0 ± 0,9	90,0	OWENS e WENDT (1969)
PP	86,8 ± 2,5	90,0	SELLIN (2002)
PEBD	100,7 ± 1,3	104,0	OWENS e WENDT (1969)

A água a 25 °C apresenta uma tensão superficial superior (σ =70 . 10^{-3} N/m) a da suspensão 1 (rosa), assim os valores dos ângulos de contato obtidos para a suspensão 1 devem ser menores que para água, uma vez que a tensão superficial do líquido é inversamente proporcional ao cosseno do ângulo. Pode-se observar na Figura 4.11 que para todos os materiais os valores dos ângulos de contato da suspensão 1 foram inferiores aos da água, estando assim a metodologia adequada e os resultados coerentes com a teoria.

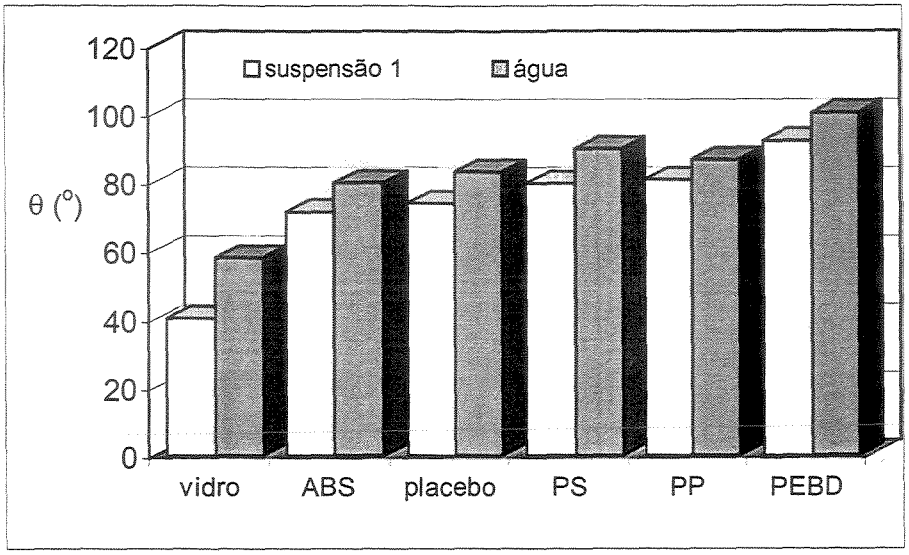


Figura 4.11 – Comparação entre os ângulos de contato dos materiais com água e com a suspensão 1.

4.1.3. Recobrimento de partículas com a suspensão 1

Os experimentos de recobrimento foram realizados nas condições operacionais listadas na Tabela 4.9.

Tabela 4.9 – Condições operacionais dos ensaios de recobrimento.

Velocidade do ar de jorro (m/s)	1,10 x Ujm
Temperatura do ar de jorro (° C)	60
Vazão volumétrica de suspensão (ml/min)	12,0
Pressão de atomização (psig)	20
Tempo de processo (min)	30

Nos experimentos de recobrimento das diferentes partículas com a suspensão 1, Tabela 4.10, foram identificados duas operações unitárias distintas: recobrimento das partículas e secagem da suspensão. Verificou-se que estes distintos processos são dependentes do ângulo de contato do material-suspensão 1, como ilustra a Figura 4.12 .

Tabela 4.10 – Resultados dos experimentos de recobrimento com a suspensão 1

Material	Processo	t processo (min)
PEDB	Secagem	05
PP	Secagem	10
PS	Secagem	15
Vidro	Recobrimento	30
ABS	Recobrimento	30
Placebo	Recobrimento	30

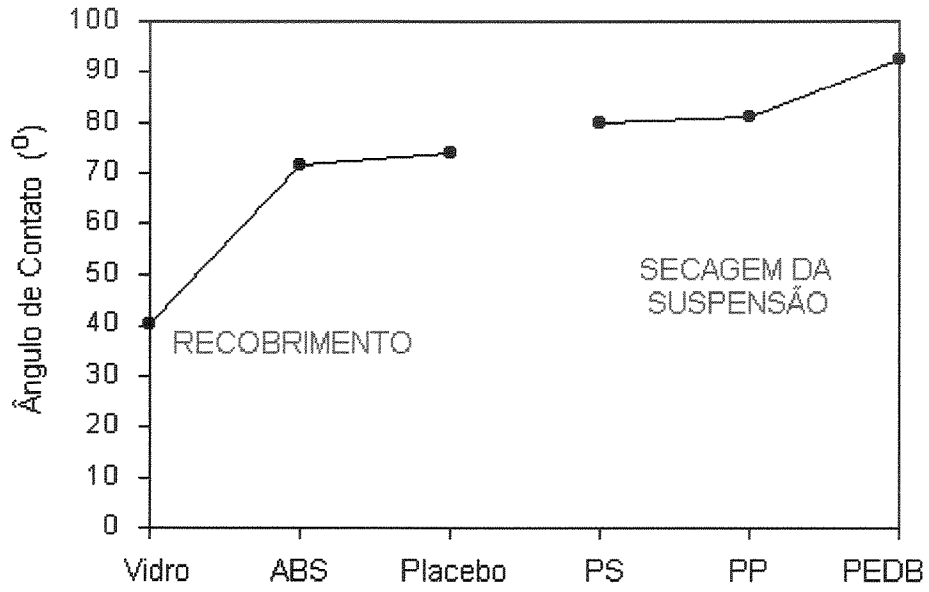


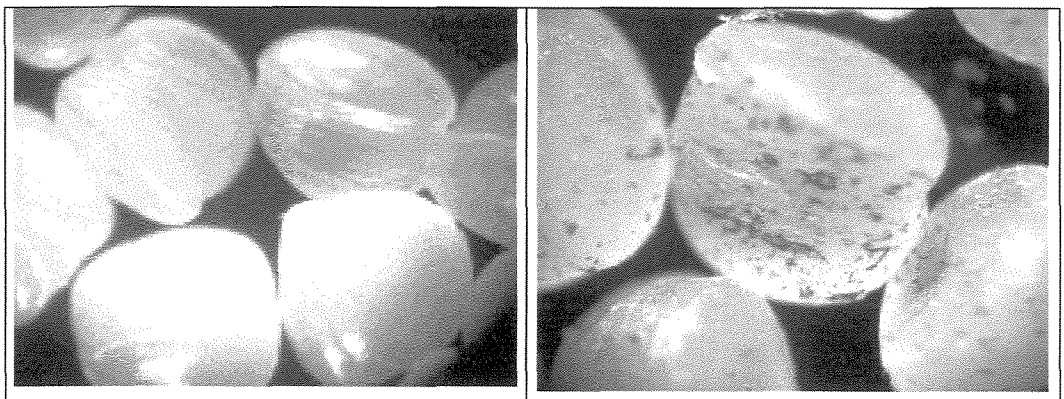
Figura 4.12 – Influência do ângulo de contato na adesão do filme da suspensão 1.

As partículas com ângulo de contato superior a 80 °, PS, PP e PEDB, não foram recobertas pela suspensão 1, as gotas da suspensão foram secas e elutriadas como um pó. Enquanto as partículas com ângulo de contato de 40 a 74 ° foram recobertas pela suspensão 1.

Analisando-se a transição entre o processo de recobrimento e secagem em termos de trabalho de adesão, verificou-se que a secagem da suspensão 1 ocorreu para valores inferiores a 75 . 10^{-3} N/m, sendo equivalente a 59 % do trabalho de adesão máximo para a suspensão 1 (espalhamento espontâneo, $\theta = 0^{O}$, $W_{ad}^{máx} = 126{,}74 . 10^{-3}$ N/m). Enquanto que o recobrimento foi obtido para valores superiores a 63% do trabalho de adesão máximo da suspensão 1.

A secagem de uma suspensão sobre partículas inertes, em leito de jorro, é um processo bem descrito na literatura e utilizado para produtos termosensíveis (PHAM (1983), PATEL (1986), BARRET e FANE (1990), SCHNEIDER e BRIDGWATER (1989) e (1993), MEDEIROS (2001)). No processo de secagem de pastas as partículas funcionam como suportes para a secagem, onde inicialmente um filme é formado e em seguida desprendido da partícula devido à fraca adesão da pasta-partícula e ao atrito interpartícula no leito, obtendo-se assim a pasta seca em forma de pó.

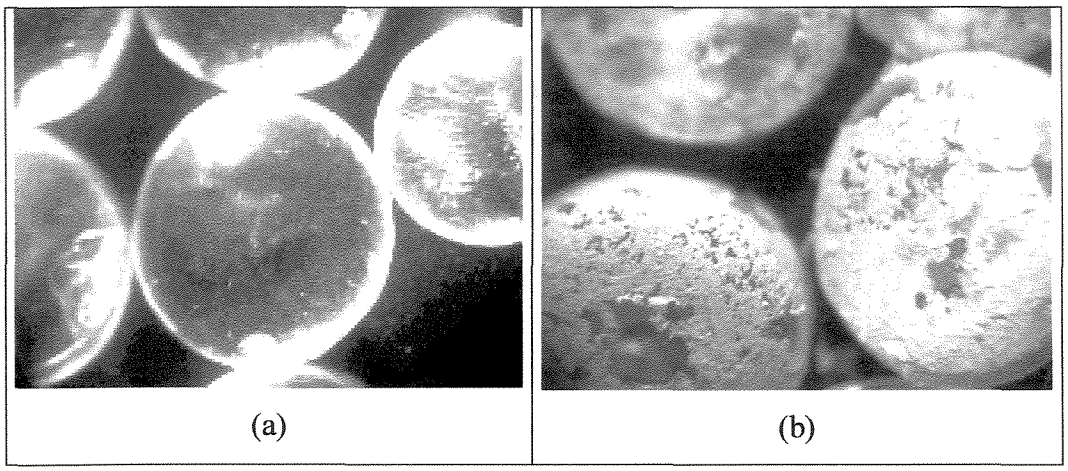
Comportamentos distintos foram verificados na secagem da suspensão 1 com as três partículas: PEDB, PP e PS. No experimento com as partículas de PEDB, a partir de 2 min de processo iniciou-se a secagem e elutriação da suspensão na forma de um pó fino. Uma vez que a suspensão 1 não molha as partículas de PEDB, pois o ângulo de contato é superior a 90°, o filme não é formado. A superfície da partícula e as gotas do líquido são capturadas pelo sólido e secam sem se espalharem, formando um pó fino da suspensão 1. Na Figura 4.13 pode-se visualizar as partículas inertes de PEDB e as gotas secas sobre as partículas após 5 minutos de alimentação da suspensão 1 no leito.



(a) (b)

Figura 4.13 – Partículas de PEDB (a) inertes (10 X); (b) após 5 min de processo (15 X).

Já as partículas de PS foram inicialmente recobertas até 12 minutos de processo, com a formação de uma camada e em seguida ocorreu o rompimento do filme. Deste momento em diante do processo, toda suspensão atomizada foi seca e elutriada, e o filme sobre a partícula foi se desprendendo da superfície sólida na forma de placas. Neste caso do PS, a suspensão se espalha sobre a superfície da partícula, mas a adesão é fraca, o que provoca o desprendimento do filme. As partículas inertes de PS e o filme fragmentado sobre as partículas após 15 minutos de processo são apresentados na Figura 4.14.



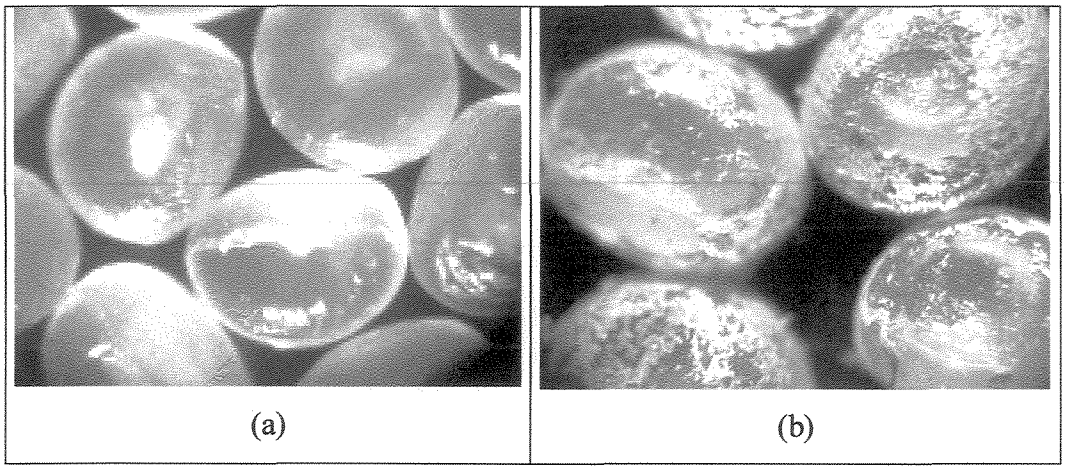
(a) (b)

Figura 4.14 – Partículas de PS: (a) inerte (10X); (b) após 15 min de processo (15 X).

No experimento com PP, até os 7 minutos iniciais do processo, uma película não uniforme e descontínua formou-se sobre a partícula, a partir daí a suspensão foi seca na forma de pó. Pôde-se observar que as gotas da suspensão 1 se espalharam menos sobre a superfície do PP que do PS. A Figura 4.15 apresenta as partículas inertes de PP e a retenção da suspensão na superfície das partículas após 10 minutos de processo.

Apesar das partículas de PS e PP apresentarem ângulo de contato material-suspensão 1 similares, o comportamento diante da suspensão foi distinto e pode ser explicado pelas diferenças nas características físicas das partículas. A forma das partículas influencia diretamente o atrito das mesmas, entre si e com as paredes do leito. O PP, na forma irregular sofre mais atrito interpartículas que o PS, de forma lenticular. A superfície do PS além de maior, devido ao diâmetro, é mais plana, proporcionando um contato

suspensão-superfície mais homogêneo, enquanto que para o PP é irregular. Quando a gota da suspensão inicia o espalhamento sobre a superfície do PP, a partícula sofre o atrito com a outra, rompendo o processo e facilitando a secagem da suspensão em forma de pó. Além disso, o filme formado é mais danificado com o atrito mais intenso das partículas de PP.

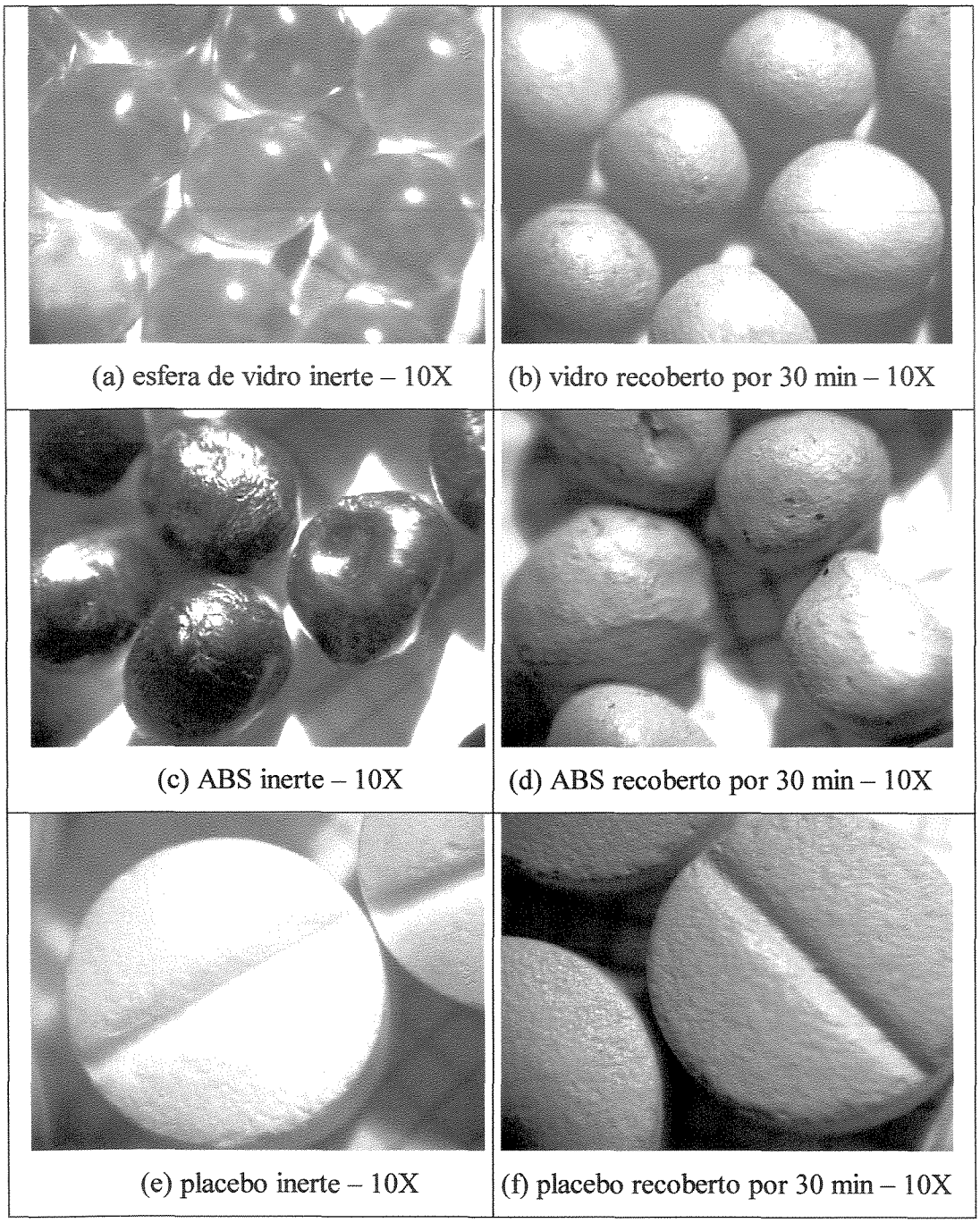


(a) (b)

Figura 4.15 – Partículas de PP: (a) inerte (10 X); (b) após 10 min de processo (15 X)

Resultados similares aos obtidos neste presente trabalho, com as partículas de PEDB, PS e PP, foram verificados por PONT et alli (2001) durante o recobrimento e granulação de partículas hidrofóbicas de areia e de vidro tratado (500 μm) com soluções de 20% (em massa) de NaCl e de 3% (em massa) de CMC em um leito fluidizado. As partículas hidrofóbicas que proporcionaram ângulos de contato próximos a 90° com as soluções não foram recobertas, o movimento das partículas no leito removeu o filme inicialmente formado e a massa seca de soluto coletada no ciclone foi de 85 % da massa total pulverizada no leito. As observações deste trabalho e as de PONT et alli (2001) estão de acordo com a literatura, confirmando a influência das características das partículas e da sua fluidodinâmica no leito na eficiência de secagem de soluções/suspensões e na qualidade final do produto em pó (PATEL et alli, 1986, SCHNEIDER e BRIDGWATER, 1993, CUNHA et alli, 1999 e MEDEIROS et alli, 2002).

No recobrimento das partículas de vidro, ABS e placebo a estabilidade fluidodinâmica foi mantida durante todo o processo e foi obtido um revestimento uniforme totalmente aderido à superfície da partícula, como pode ser visualizado na Figura 4.16.



(a) esfera de vidro inerte – 10X (b) vidro recoberto por 30 min – 10X

(c) ABS inerte – 10X (d) ABS recoberto por 30 min – 10X

(e) placebo inerte – 10X (f) placebo recoberto por 30 min – 10X

Figura 4.16 – Partículas inertes e recobertas com a suspensão 1.

A Tabela 4.11 apresenta um resumo das condições experimentais no recobrimento das partículas de vidro, placebo e ABS com a suspensão 1. Os ensaios de recobrimento foram realizados em duplicatas para a verificação da reprodutibilidade da eficiência do processo, bem como a reprodutibilidade fluidodinâmica que foi acompanhada e estudada por ADEODATO (2003).

Tabela 4.11 – Condições experimentais do recobrimento com a suspensão 1.

Material	Ten (°C)	Tan (°C)	Tsaída (°C)	Yen (%)	Ysaída (%)	v_{circ} (cm/s)
Vidro-1	60,6	49,2	46,0	14,6	59,6	2,083
Vidro-2	60,4	51,4	46,5	13,1	53,3	1,836
ABS-1	60,3	38,3	37,9	9,6	73,8	0,858
ABS-2	60,1	43,3	42,5	11,0	64,9	1,043
Placebo-1	59,9	47,8	44,0	9,4	30,8	1,669
Placebo-2	59,9	47,2	46,2	10,7	30,4	1,510

Os resultados, apresentados na Tabela 4.11, de temperatura do ânulo, umidade e temperatura do ar de jorro na saída do leito e a velocidade de circulação das partículas são valores médios das medidas realizadas durante os experimentos de recobrimento em condições estacionárias. A Figura 4.17 exemplifica o acompanhamento das condições de temperatura e umidade no leito de jorro durante o experimento 1 de recobrimento de partículas de ABS com a suspensão 1. Pode-se observar que as condições estacionárias de transferência de calor e massa, que ocorrem simultaneamente durante o processo, estabeleceram-se após 8 minutos de processo.

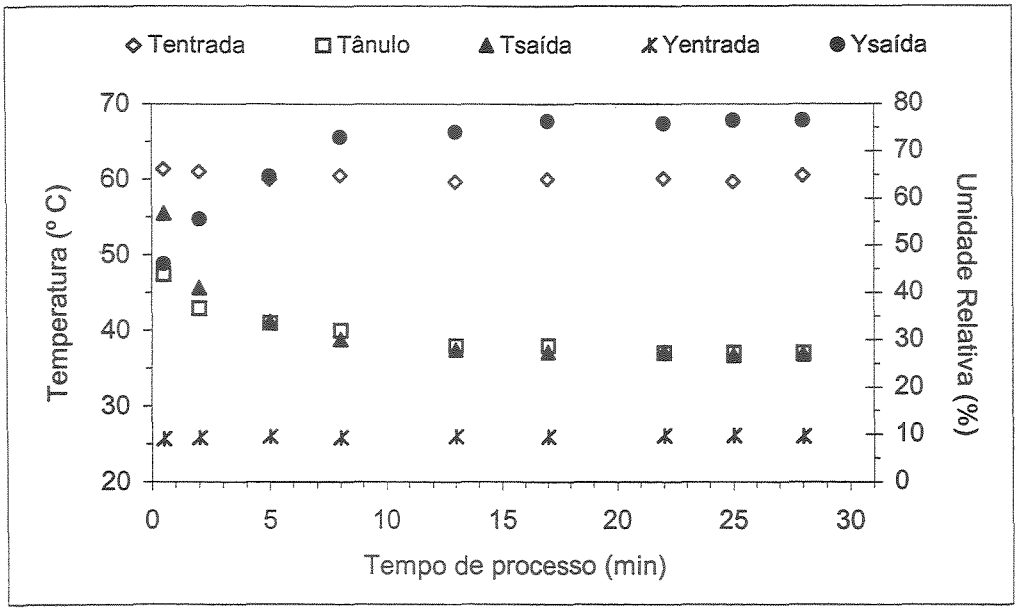


Figura 4.17 – Condições experimentais de temperatura e umidade do ar durante o experimento 1 de recobrimento de ABS com a suspensão 1.

Os resultados de crescimentos das partículas e eficiência de recobrimento para as partículas de vidro, ABS e placebo estão listados na Tabela 4.12. A reprodutibilidade dos experimentos de recobrimento para cada conjunto material-suspensão 1 foi verificada em função da eficiência de recobrimento. Os valores de crescimento teórico para cada ensaio são diferentes, pois as condições de alimentação da suspensão se diferenciavam. Na preparação das suspensões as mesmas foram submetidas a um moinho coloidal para a redução do tamanho dos sólidos suspensos, assim em cada um dos ensaios as suspensões apresentaram valores diferentes de concentração de sólidos e de vazão da suspensão alimentada ao bico atomizador pela bomba peristáltica.

Os valores de eficiência de recobrimento obtidos nos experimentos das partículas de vidro, ABS e placebo com a suspensão 1 podem ser considerados satisfatórios e economicamente viáveis, segundo SINGISER e LOWENTHAL (1961), pois são superiores a 75%. O crescimento das partículas, nas condições operacionais utilizadas, é característico de crescimento em filme, valores inferiores a 6 % em massa da partícula.

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

Tabela 4.12 – Crescimento das partículas e eficiência de recobrimento dos experimentos com a suspensão 1.

Material	Cs (kg/kg)	Qsusp (ml/min)	δ_{teo} (%)	δ_{exp} (%)	η (%)
Vidro-1	0,1085	12,5	1,274	0,983	77,19
Vidro-2	0,1057	12,5	1,241	0,942	75,92
ABS-1	0,1098	12,5	3,320	2,790	84,04
ABS-2	0,1079	12,1	2,890	2,430	83,73
Placebo-1	0,1056	12,0	2,183	1,967	90,10
Placebo-2	0,1047	12,0	2,165	1,942	89,70

Analisando o recobrimento das partículas verifica-se que quanto maior o ângulo de contato, ou seja, menor o trabalho de adesão do material-suspensão 1 maior é a eficiência de processo. Esse não era o resultado esperado, baseando-se apenas no trabalho de adesão como determinante no processo. Entretanto as forças interfaciais determinam o processo de recobrimento das partículas, mas as propriedades físicas das partículas interferem na fluidodinâmica do leito, o que afeta diretamente a eficiência do processo.

Características como densidade aparente, porosidade, ângulo de repouso e a forma tem grande influência na fluidodinâmica do leito. Conseqüentemente, estas propriedades interferem no processo de secagem e na uniformidade e crescimento do filme de revestimento, bem como na eficiência dos processos. Assim o ângulo de contato serve como um indicador da operação unitária final: recobrimento ou secagem.

A porosidade da partícula é a característica física que apresenta a maior influência significativa na eficiência de processo de recobrimento. As partículas mais porosas possuem maior área superficial, ou seja, apresentam maior capacidade de absorver revestimento.

O processo de formação do revestimento sobre partículas porosas e não porosas são distintos. O revestimento de partículas não porosas ocorre pela força de adesão da superfície sólida e o material de revestimento, enquanto que nas partículas porosas a adesão do revestimento no sólido ocorre basicamente por forças capilares. Nestes processos de

revestimentos de partículas porosas, em condições operacionais adequadas, o início do recobrimento é muito eficiente, pois as gotas da suspensão são sugadas por pressão capilar no interior dos poros. Após os poros serem preenchidos com o revestimento, a força que determina a adesão é a interfacial somente. Partículas porosas absorvem mais revestimento que não porosas, com maiores eficiências (ILEY, 1999).

Apesar dos poucos dados, verifica-se que a eficiência de recobrimento é maior para partículas de maior diâmetro médio, menor densidade aparente e menor esfericidade. O grande diferencial entre a eficiência do recobrimento das partículas de vidro e de ABS é o comportamento fluidodinâmico, que é dependente de características físicas, como diâmetro e densidade aparente. A velocidade de circulação das partículas de vidro foi superior à das partículas de ABS, juntamente com a maior densidade aparente que provoca um maior impacto no contato interpartícula e aumentando o atrito e assim, diminuindo a eficiência do processo.

O crescimento das partículas foi acompanhado e quantificado, para cada ensaio, em intervalos de 10 min de processo de recobrimento. Os valores experimentais do crescimento das partículas, listados na Tabela 4.13, não podem ser comparados em termos de porcentagem em massa para as três diferentes partículas, uma vez que as densidades aparentes de cada material são bem distintas. Assim, o crescimento foi avaliado em termos de aumento de massa média de uma partícula e de massa média de revestimento aderido por partícula.

A cinética de crescimento das partículas de cada material revestido, nas condições operacionais de recobrimento estudadas, apresentou um comportamento linear com excelentes coeficientes de regressão, a partir dos dados experimentais apresentados na Tabela 4.13. Com este comportamento, de acordo com as Equações (3.16) e (3.19) pode-se considerar que a eficiência de recobrimento manteve-se constante durante os 30 min de processo.

As Figuras 4.18, 4.19 e 4.20 apresentam a cinética de crescimento, em duplicata para as partículas de vidro, ABS e placebo, respectivamente, em termos de massa de suspensão aderida.

Tabela 4.13 – Crescimento das partículas com o tempo de recobrimento para a suspensão 1.

Ensaios	t (min)	δ exp (%)	Mp (mg)	Msusp (mg)
Vidro-1	0	0,0	26,037 ± 0,031	0,0
	10	0,355 ± 0,004	26,129	0,092
	20	0,704± 0,007	26,220	0,183
	30	0,983 ± 0,002	26,293	0,256
Vidro-2	0	0,0	27,136 ± 0,019	0,0
	10	0,321± 0,002	27,223	0,087
	20	0,610 ± 0,004	27,302	0,166
	30	0,942 ± 0,001	27,392	0,256
ABS-1	0	0,0	20,490 ± 0,024	0,0
	10	0,858 ± 0,005	20,666	0,176
	20	1,826 ± 0,007	20,864	0,374
	30	2,790 ± 0,024	21,062	0,572
ABS-2	0	0,0	21,550 ± 0,036	0,0
	10	0,756 ± 0,003	21,713	0,163
	20	1,565 ± 0,016	21,887	0,337
	30	2,430 ± 0,010	22,074	0,524
Placebo-1	0	0,0	113,20 ± 0,71	0,0
	10	0,592 ± 0,008	113,87	0,67
	20	1,422 ± 0,015	114,81	1,61
	30	1,970 ± 0,065	115,43	2,23
Placebo-2	0	0,0	98,34 ± 0,11	0,0
	10	0,529 ± 0,006	98,86	0,52
	20	1,241 ± 0,011	99,56	1,22
	30	1,940 ± 0,042	100,25	1,91

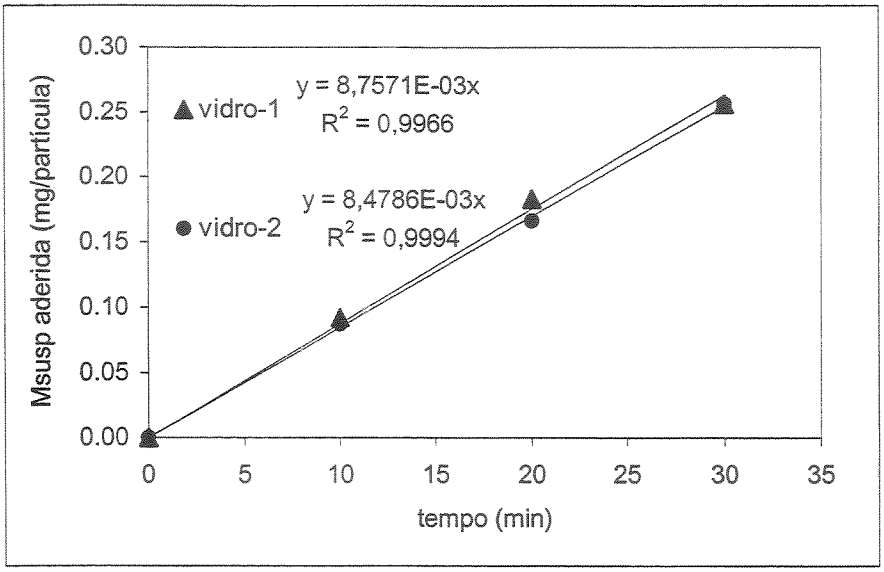


Figura 4.18 – Cinética de crescimento das partículas de vidro com a suspensão 1.

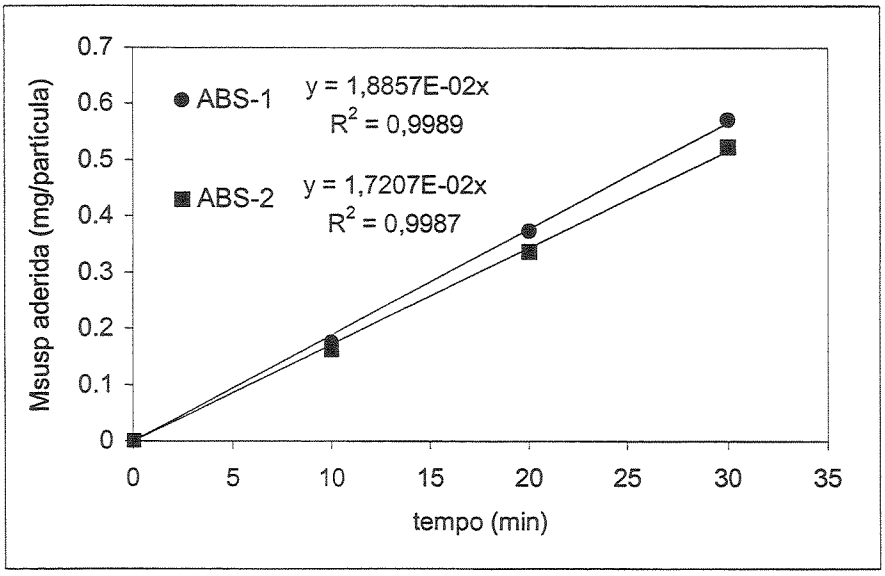


Figura 4.19 – Cinética de crescimento das partículas de ABS com a suspensão 1.

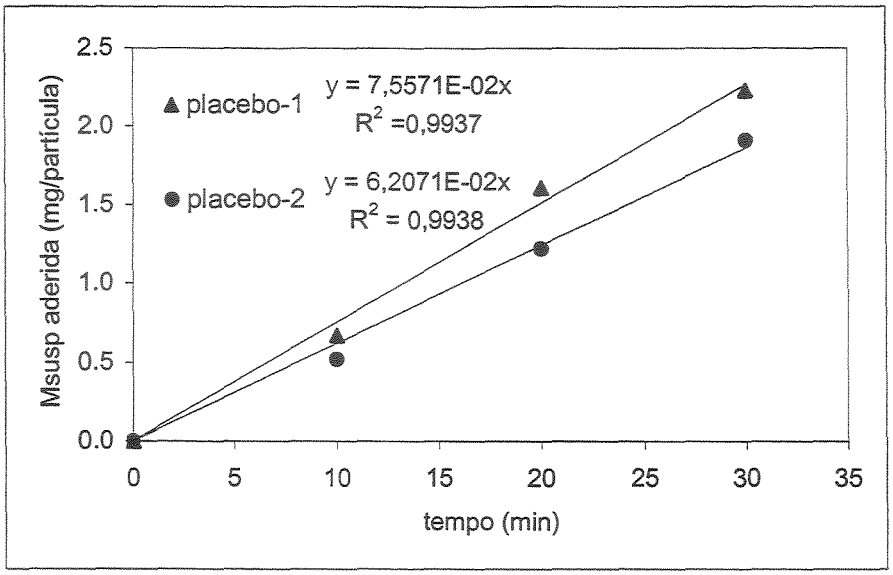


Figura 4.20 – Cinética de crescimento das partículas de placebo com a suspensão 1.

Analisando as taxas de crescimento da partícula, em mg/min, listadas na Tabela 4.14, para o vidro, ABS e placebo, verifica-se que são proporcionais às eficiências do processo. As taxas de crescimento da partícula apresentaram-se também proporcionais ao diâmetro médio, a porosidade da partícula e ao ângulo de contato da suspensão 1-material.

Tabela 4.14 – Taxa de crescimento da partícula, eficiência de recobrimento dos experimentos com a suspensão 1.

Material	K_2 (mg/min)	η (%)
Vidro-1	$8{,}7571 \cdot 10^{-3}$	77,19
Vidro-2	$8{,}4786 \cdot 10^{-3}$	75,92
ABS-1	$1{,}8857 \cdot 10^{-2}$	84,04
ABS-2	$1{,}7207 \cdot 10^{-2}$	83,73
Placebo-1	$7{,}5571 \cdot 10^{-2}$	90,10
Placebo-2	$6{,}2071 \cdot 10^{-2}$	89,70

A adesão do filme-partícula é responsável pela primeira camada de recobrimento, mas após esta primeira camada de revestimento, a interação é entre a gota de suspensão e o

filme aderido na partícula. A Tabela 4.15 apresenta as medidas de ângulo de contato da interface suspensão-filme para as partículas recobertas com a suspensão 1.

Tabela 4.15 – Molhabilidade das partículas inertes e recobertas com a suspensão 1

Material	Esferas de Vidro		ABS®		Placebo	
	inerte	recoberta	inerte	recoberta	inerte	recoberta
θ (°)	40,3 ± 1,7	72,4 ± 1,5	71,5 ± 1,7	72,6 ± 1,7	74,0 ± 1,7	85,0 ± 2,2
Wad (N/m) . 10^3	111,70	82,53	83,48	82,32	80,84	68,89

Os valores de ângulo de contato da suspensão-filme seco para as partículas não porosas, esferas de vidro e ABS, são similares em magnitude, em torno de 72 °.

Para o placebo, o valor do ângulo de contato da interface suspensão-filme seco é superior ao da interface suspensão1-material, e de valor equivalente aos ângulos de contato da suspensão 1 com PP e PS. O recobrimento do placebo revestido com 30 minutos ocorre, apesar do alto valor do ângulo de contato, por causa da porosidade da partícula, que promove a absorção da suspensão devido as forças capilares. A mudança no ângulo de contato para o placebo não interferiu no crescimento linear da partícula, pois a superfície porosa do mesmo não foi ainda selada, mantendo a eficiência constante durante o processo. Este resultado proporciona a oportunidade de supor que se os poros do placebo já estivessem totalmente preenchidos, a adesão da suspensão 1 sobre o revestimento do placebo a partir de 30 minutos de processo não seria forte o suficiente, conseqüentemente a eficiência diminuiria e a cinética de crescimento seria modificada.

Observações similares da alteração da cinética de crescimento e eficiência de processo para partículas porosas podem ser encontradas na literatura. GUIGNON et alli (2003) observaram que no recobrimento de partículas porosas e não porosas, após 15 minutos de processo ocorreu uma pequena redução na eficiência do processo para o experimento com solução de maior tensão superficial. Enquanto que, HEMATI et alli (2003) verificaram que no recobrimento e granulação de partículas porosas, existe um tempo inicial de processo no qual os poros são preenchidos com o material granulante.

Após o selamento dos poros, as partículas porosas iniciam o processo de aglomeração, como ocorre com as partículas não-porosas, sendo o que determina a taxa de crescimento dos aglomerados são as forças interfaciais do sólido e do líquido e o atrito interpartículas durante o processo.

As propriedades físicas das partículas recobertas foram determinadas e são apresentadas na Tabela 4.16. Os valores de ângulo de repouso, diametro, densidade bulk e escoabilidade das partículas de vidro e ABS não apresentaram mudanças significativas em relação às particulas inertes, listadas na Tabela 4.1. Isto pode ser explicado pelo pequeno crescimento obtido no recobrimento em filme , até 6% em massa.

Tabela 4.16 – Caracterização física das partículas recobertas com a suspensão 1.

Material	Esfera de vidro		Placebo		ABS®	
Ensaios	1	2	1	2	1	2
d_p (mm)	2,87	2,87	5,66	5,66	2,90	2,90
ϕ	0,875 ± 0,040	0,867 ± 0,056	0,833 ± 0,010	0,825 ± 0,011	0,798 ± 0,050	0,803 ± 0,032
Φ (°)	34,1 ± 1,0	33,6 ± 0,6	45,2 ± 1,7	44,5 ± 1,6	41,3 ± 1,1	40,8 ± 1,4
ρ_{bulk} (kg/m^3)	1453,6 ± 6,7	1458,4 ± 13,7	896,4 ± 6,8	877,1 ± 13,6	598,4 ± 3,2	602,7 ± 6,3
ρ_{real} (kg/m^3)	2495,6 ± 0,6	2490,7 ± 0,3	1670,5 ± 0,4	1664,8 ± 0,2	1046,5 ± 1,5	1044,3 ± 0,4
ρ_{ap} (kg/m^3)	2458,9	2461,0	1443,2	1401,2	1020,4	1022,7
ε_p (%)	1,47	1,19	13,61	15,83	2,49	2,07
v_{flow} (cm/s)	18,46 ± 0,32	18,75 ± 0,43	---	---	18,86 ± 0,45	19,34 ± 0,24

A porosidade diferente de zero obtida para as partículas de vidro e ABS recobertas é resultado do filme formado sobre suas superfícies. A porosidade do placebo recoberto é inferior a do placebo inerte, devido ao processo de recobrimento por absorção da suspensão nos poros.

O filme obtido no recobrimento das partículas de vidro, ABS e placebo foi analisado por microscopia óptica. As fotografias, obtidas em microscópio óptico, das partículas recobertas com a suspensão 1 (rosa) para os ensaios em duplicata são apresentadas nas Figuras A1-1 a A1-6, no Anexo 1.

As Figuras A1-1 e A1-2 apresentam a microscopia óptica das esferas de vidro recobertas com a suspensão 1 (rosa) para os ensaios 1 e 2. O filme formado sobre a superfície da partícula é uniforme e sua espessura aumenta com o tempo de ensaio. Aos 10 min uma camada contínua de filme estava praticamente formada sobre a superfície das partículas. Com 30 min de recobrimento obteve-se um filme homogêneo como uma fina camada uniforme.

As microscopias ópticas das partículas de ABS estão ilustradas nas Figuras A1-3 a A1-4. Pode-se observar que aos 10 minutos de processo uma fina camada de recobrimento se formou sobre as partículas com pequenas falhas. Ao final de 30 minutos as partículas de ABS o filme de recobrimento era uniforme, com algumas falhas em partículas com depressões na superfície, e sua espessura foi aumentando com o tempo de processo.

A evolução da formação do revestimento sobre as partículas de placebo pôde ser acompanhada pelas Figuras A1-5 e A1-6. Tendo o placebo sem recobrimento como parâmetro, pode-se verificar que aos 10 minutos de processo uma camada de recobrimento formada sobre a superfície não era ainda contínua e uniforme. Aos 20min, o placebo apresenta uma coloração uniforme, o que indica que uma camada homogênea e contínua revestia as partículas. Ao final de 30 minutos de recobrimento o filme obtido não alterou as dimensões da partícula, apenas reduziu a rugosidade da superfície do inerte, selando o núcleo, com uma fina camada de recobrimento.

Assim, nesta primeira etapa do trabalho foi identificado que o ângulo de contato entre a suspensão de recobrimento e a superfície das partículas pode ser utilizado como indicativo do tipo de operação unitária a ser obtida no leito de jorro: secagem da suspensão ou recobrimento das partículas. O processo de recobrimento com a suspensão 1 ocorreu para partículas com ângulo de contato inferior a 74° e a secagem da suspensão 1 ocorreu para partículas com ângulo de contato superiores a 80°. A adesão da suspensão na superfície da partícula, durante o processo de recobrimento e secagem de suspensão em leito de jorro, não é dependente apenas do trabalho de adesão, ou seja, das forças interfaciais, mas de um conjunto de variáveis como o comportamento fluidodinâmico, o atrito inter-partícula e a atomização da suspensão durante o processo.

4.2. Análise da Influência das Características Físicas da Suspensão no Recobrimento de uma Partícula com Suspensões Poliméricas Aquosas

Na segunda etapa experimental do trabalho, o recobrimento de um tipo de partícula foi realizado com diferentes suspensões de recobrimento.

A partícula selecionada dentre as estudadas na primeira etapa para os ensaios na segunda etapa foi a esfera de vidro. A escolha é justificada pela facilidade de medir o ângulo de contato vidro-suspensão e de quantificar a eficiência do processo e crescimento da partícula. A esfera de vidro apresenta uma superfície mais lisa e arredondada, o que minimiza os efeitos do atrito interpartícula; um baixo ângulo de repouso, o que indica uma boa escoabilidade; e um baixo ângulo de contato entre a superfície sólida e as suspensões, ou seja, uma alta energia superficial Esup = 85 . 10^{-3} N/m (KWOK e NEUMANN, 1999). Sendo assim, a gota de suspensão atomizada, ao atingir a superfície da partícula, tende a se espalhar proporcionando o molhamento da mesma. Além disso, dentre as partículas estudadas, as esferas de vidro apresentaram um bom comportamento fluidodinâmico durante os ensaios de recobrimento, com boa movimentação dos sólidos (ADEODATO, 2003).

Para esta etapa, quatro suspensões foram formuladas e caracterizadas de acordo com o procedimento descrito no Capítulo 3 – Materiais e Métodos. Os resultados da caracterização físico-química das suspensões 2, 3, 4 e 5, quanto à densidade, concentração de sólidos, tensão superficial e parâmetros reológicos são apresentados na Tabela 4.17.

Tabela 4.17 – Caracterização físico-química das suspensões 2, 3, 4 e 5

Suspensões	Cs (kg/kg)	ρ_{susp} (kg/m^3)	$\sigma \times 10^3$ (N/m)	n	m (N s^n/m^2)
2 (azul)	0,1300	1039 ± 15	66,30 ± 0,08	0,8179 ± 0,02129	0,4146 ± 0,0029
3 (verde)	0,0682	1024 ± 16	46,85 ± 0,46	0,9610 ± 0,0088	0,0323 ± 0,0008
4 (laranja)	0,1100	1044 ± 10	47,10 ± 0,43	0,8398 ± 0,0099	0,0647 ± 0,0021
5 (roxo)	0,1200	1053 ± 10	64,30 ± 0,63	0,9179 ± 0,0120	0,2685 ± 0,0032

O comportamento reológico de cada formulação foi verificado em mais de um teste, ou seja, foram preparadas suspensões de mesma formulação em dias diferentes e realizado o estudo reológico das mesmas para verificar a reprodutibilidade dos resultados. O resultado do comportamento de cada suspensão foi obtido através de uma única regressão linear, com limite de confiança de 95%, no software Statistica® para todos os dados de tensão de cisalhamento e de taxa de deformação obtidos nos diferentes testes. Este procedimento de análise dos parâmetros reológicos foi realizado com intuito de minimizar o erro experimental referente ao preparo de cada teste. Para isso realizou-se 5 testes da suspensão 2, 5 testes da suspensão 3, 6 testes da suspensão 4 e 5 testes da suspensão 5. As quatro suspensões apresentaram comportamento reológico de um fluido não newtoniano do tipo pseudo-plástico. As curvas pseudo-reológicas com as regressões obtidas a 95 % de confiança são apresentadas na Figuras 4.21, 4.22, 4.23 e 4.24 para as suspensões 2, 3, 4 e 5, respectivamente. As análises estatística das regressões obtidas para as diferentes suspensões, a partir dos dados experimentais, é apresentada no Anexo 2.

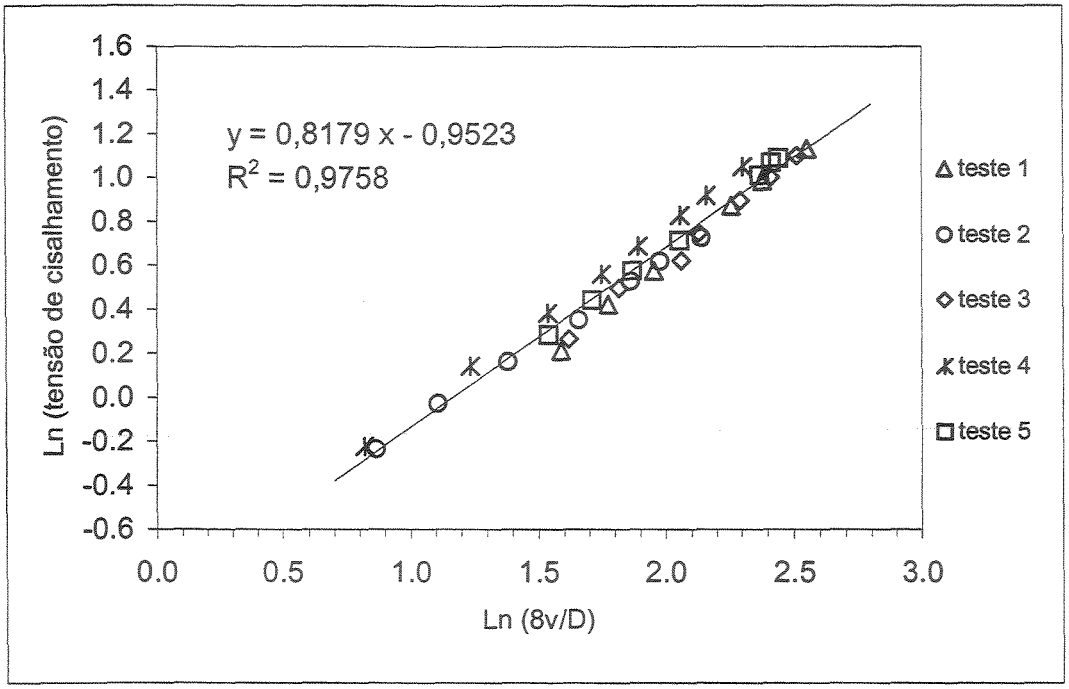


Figura 4.21 – Curva pseudo-reológica da suspensão 2 (azul).

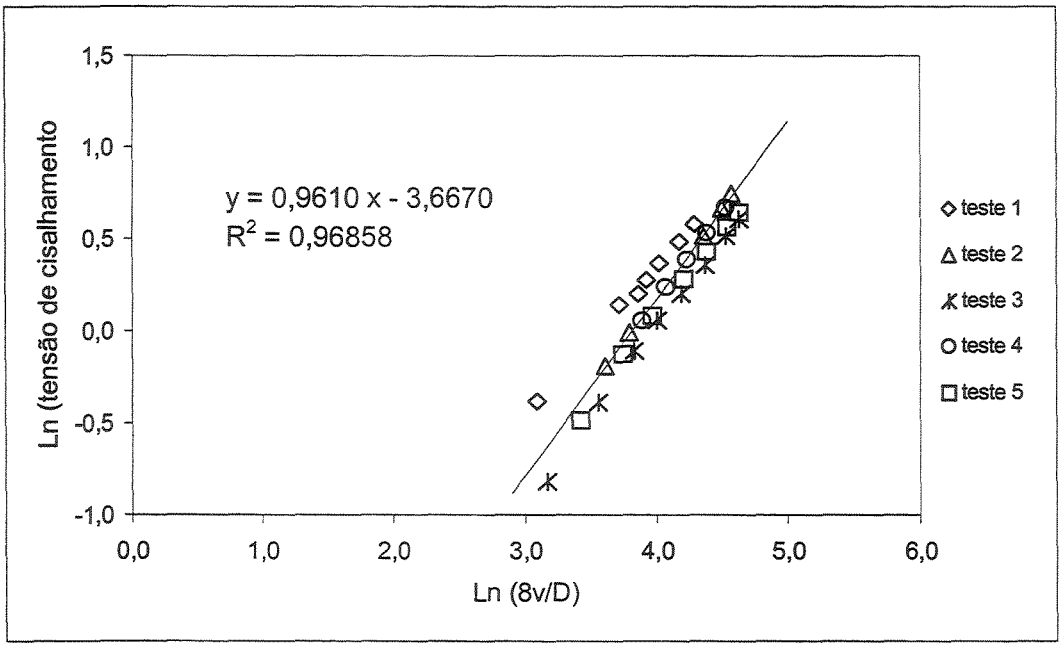


Figura 4.22 – Curva pseudo-reológica da suspensão 3 (verde).

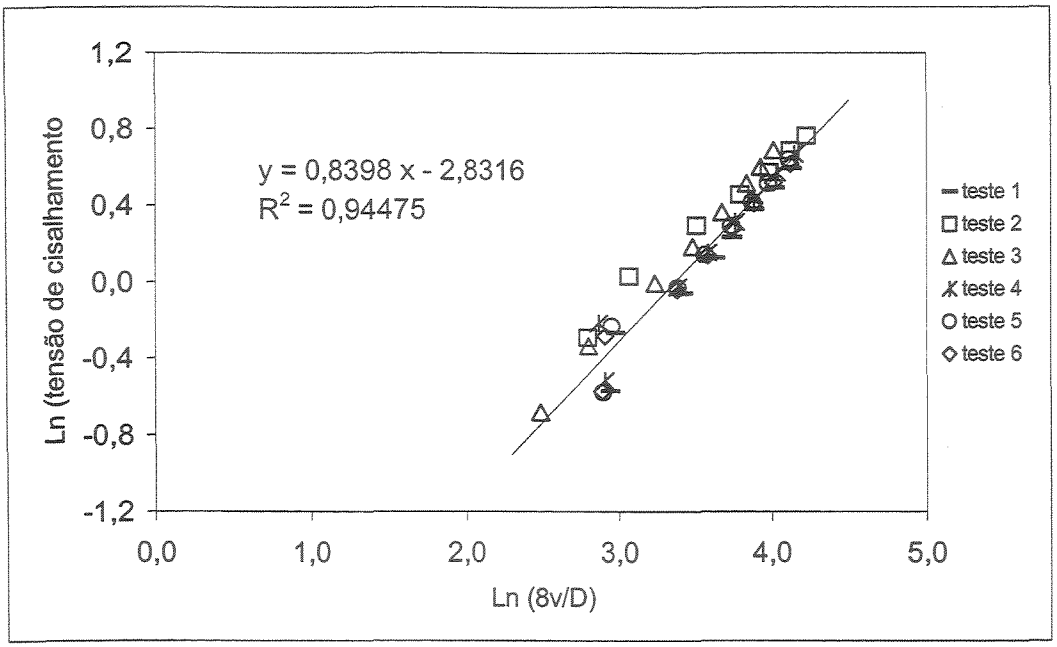


Figura 4.23 – Curva pseudo-reológica da suspensão 4 (laranja).

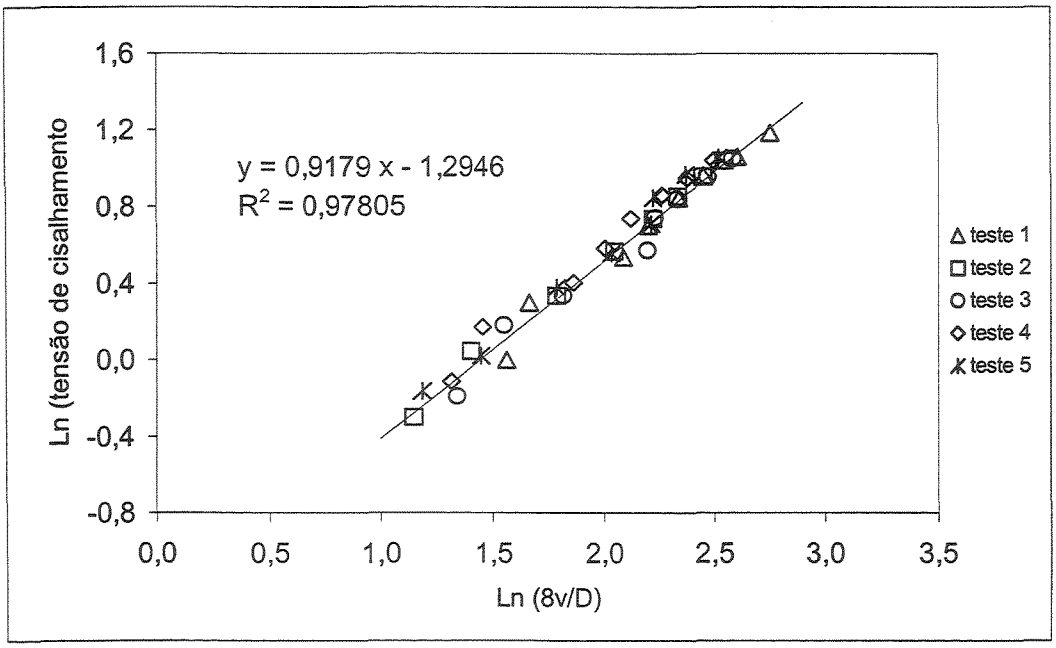


Figura 4.24 – Curva pseudo-reológica da suspensão 5 (roxo).

4.2.1. Molhabilidade das partículas de vidro pelas suspensões 2, 3, 4 e 5

O trabalho de adesão da interface vidro-suspensão foi adotado como parâmetro para avaliar a molhabilidade das partículas de vidro pelas suspensões de recobrimento com diferentes valores de tensão superficial e, portanto, de ângulo de contato. Os valores do trabalho de adesão e o ângulo de contato da interface vidro-suspensão estão listados na Tabela 4.18.

Tabela 4.18 – Trabalho de adesão da interface vidro-suspensão para as suspensões 2, 3, 4 e 5

Suspensões	$\sigma \times 10^3$ (N/m)	θ (°)	Wad $\times 10^3$ (N/m)
2 (azul)	66,30 ± 0,08	40,9 ± 2,1	116,4
3 (verde)	46,85 ± 0,46	30,8 ± 2,2	87,0
4 (laranja)	47,10 ± 0,43	31,5 ± 2,6	87,3
5 (roxo)	64,30 ± 0,63	40,1 ± 1,8	115,6

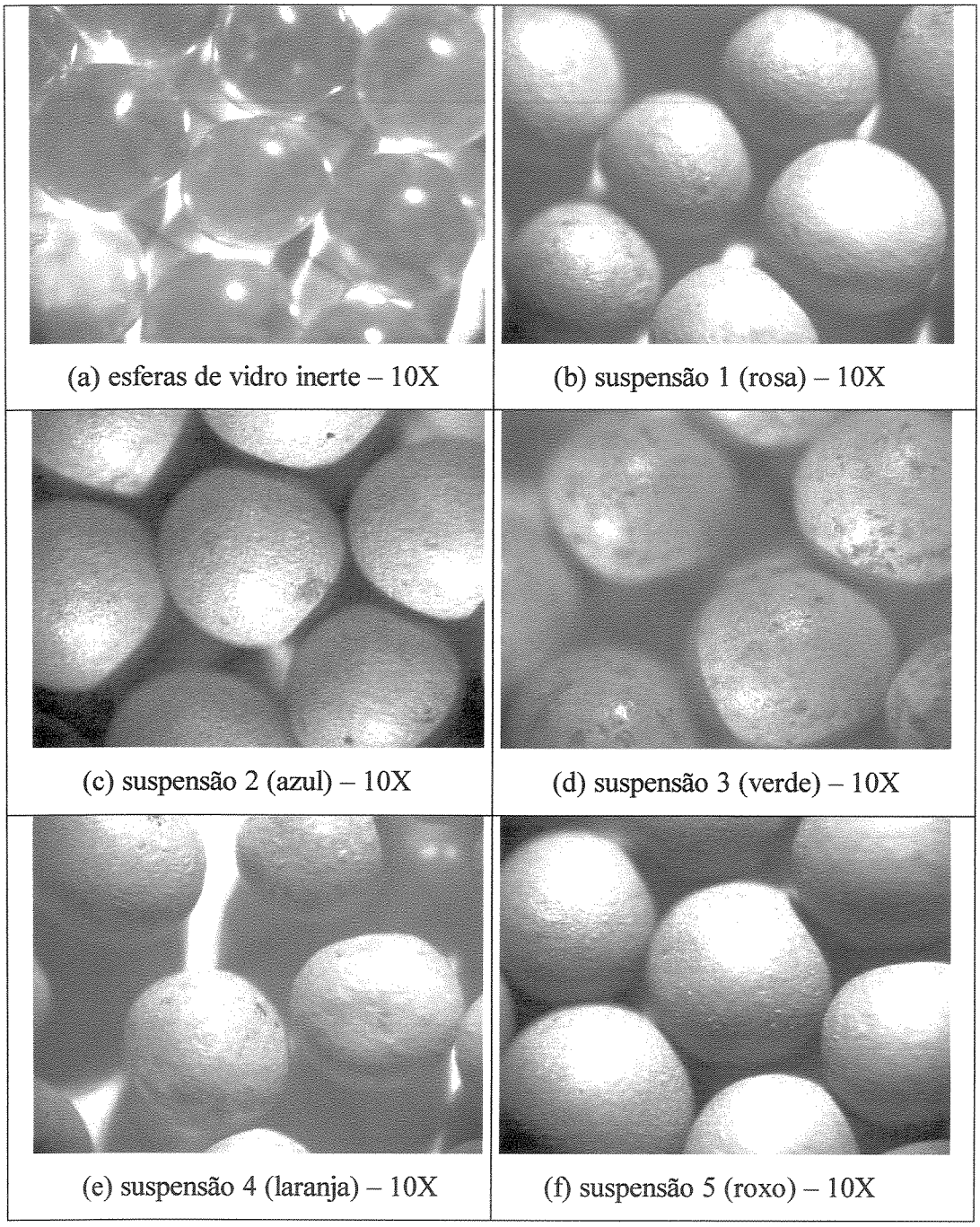
As suspensões 2 e 5, bem como 3 e 4 apresentam tensão superficial, ângulo de contato e trabalho de adesão similares entre si, mas outras características como a reologia e a concentração de sólidos são distintas.

Para as quatro suspensões, 2, 3, 4 e 5, os valores de trabalho de adesão são superiores ao obtido para as partículas de vidro com a suspensão 1 (Tabela 4.7). Baseando-se nos resultados obtidos na primeira etapa do trabalho, isto é um indicativo que o recobrimento das partículas com as quatro suspensões devem ocorrer com eficiência satisfatória, uma vez que a tensão superficial das suspensões não são muito superiores a da suspensão 1 ($\sigma = 63,37 \cdot 10^{-3}$ N/m) e os ângulos de contato com o vidro são baixos, ou seja, inferiores a 41 °.

4.2.2. Recobrimento das partículas de vidro com as suspensões 2, 3, 4 e 5

Os experimentos de recobrimento das esferas de vidro com as quatro suspensões de recobrimento foram realizados nas condições operacionais apresentadas na Tabela 4.9.

Com 30 minutos de processo, um filme totalmente aderido à superfície das partículas foi obtido no recobrimento das esferas de vidro com as diferentes suspensões testadas, como pode ser visto na Figura 4.25.



(a) esferas de vidro inerte – 10X

(b) suspensão 1 (rosa) – 10X

(c) suspensão 2 (azul) – 10X

(d) suspensão 3 (verde) – 10X

(e) suspensão 4 (laranja) – 10X

(f) suspensão 5 (roxo) – 10X

Figura 4.25 – Esferas de vidro inertes e recobertas por 30 minutos.

A fluidodinâmica do leito manteve-se estável durante os experimentos e um resumo das condições experimentais no recobrimento, em duplicata, das esferas de vidro com as suspensões 2, 3, 4 e 5 é apresentado na Tabela 4.19. Para apresentar a réplica do experimento na Tabela 4.19 adotou-se a seguinte nomenclatura: o número representa a suspensão utilizada e *a* e *b* os ensaios de recobrimento em duplicata com a suspensão indicada pelo número.

Os valores constantes obtidos de temperatura e umidade do ar de saída são conseqüência da estabilidade fluidodinâmica do leito, do estabelecimento em condições estacionárias das transferências de calor e massa que ocorrem simultaneamente durante o processo de recobrimento em leito de jorro.

Tabela 4.19 – Condições experimentais do recobrimento com as suspensões 2, 3, 4 e 5

Suspensões	Ten (°C)	Tan (°C)	Tsaída (°C)	Yen (%)	Ysaída (%)	v_{circ} (cm/s)
2-a	60,7	51,2	41,9	7,51	27,3	2,133
2-b	60,2	47,3	42,3	7,1	18,6	2,018
3-a	60,6	42,8	39,6	10,9	37,4	2,608
3-b	60,2	48,2	41,0	14,1	39,9	2,693
4-a	60,2	49,2	41,9	14,1	36,5	2,168
4-b	60,3	47,2	41,2	14,1	37,0	1,887
5-a	60,0	45,5	39,0	10,4	37,2	1,860
5-b	60,4	42,3	38,9	10,4	39,6	1,954

A Tabela 4.20 apresenta os valores de eficiência e crescimento obtidos nos ensaios, em duplicata para cada suspensão de recobrimento, incluindo a suspensão 1, utilizada na primeira etapa do trabalho, de recobrimento das esferas de vidro.

Tabela 4.20 - Crescimento das partículas e eficiência de recobrimento de esferas de vidro com as suspensões 1, 2, 3, 4 e 5.

Suspensões	Cs (kg/kg)	Q_{susp} (ml/min)	δ_{teo} (%)	δ_{exp} (%)	η (%)
1-a	0,1085	12,5	1,274	0,983	77,19
1-b	0,1057	12,5	1,241	0,943	75,95
2-a	0,1234	12,5	1,412	1,165	82,51
2-b	0,1213	12,25	1,381	1,130	81,82
3-a	0,0676	12,5	0,787	0,686	87,16
3-b	0,0665	12,0	0,743	0,632	85,06
4-a	0,1095	12,2	1,278	1,037	81,14
4-b	0,1071	12,0	1,224	0,988	80,72
5-a	0,1131	12,5	1,354	1,136	83,90
5-b	0,1124	12,5	1,345	1,179	87,66

Os valores de eficiência de recobrimento para todas as suspensões foram maiores que 75%, podendo ser considerados satisfatórios e economicamente viáveis (SINGISER e LOWENTHAL, 1961). Os valores do crescimento das partículas variam de 0,6 a 1,18% em massa, valores estes característicos de recobrimento em filme.

Apesar da diferença entre os valores de eficiência com a suspensão 5 ter sido superior aos obtidos com as outras suspensões, a reprodutibilidade dos experimentos pode ser aceitável, uma vez que a eficiência utilizando a suspensão 5 apresentou um desvio de 2,66% em relação à média.

A Tabela 4.21 apresenta um resumo para facilitar a análise do processo, com as propriedades físico-químicas das suspensões e os resultados de crescimento das partículas e de eficiência de recobrimento. As propriedades reológicas das suspensões foram avaliadas através de viscosidade aparente para uma pseudo-taxa de deformação de $\gamma = 1500\ s^{-1}$.

Tabela 4.21 – Resumo das propriedades físico-químicas das suspensões e do processo de recobrimento .

Suspensões	θ (°)	σ . 10^3 (N/m)	Wad .10^3 (N/m)	μap . 10^{-3} kg/ms	Cs (kg/kg)	ρ susp (kg/m^3)	δ exp (%)	η (%)
1 (rosa)	40,3	63,4	111,7	39,73	0,1100	1033	0,963	77,19
2 (azul)	40,9	66,3	116,4	109,43	0,1300	1039	1,148	82,51
3 (verde)	30,8	46,8	87,0	24,30	0,0684	1024	0,659	87,17
4 (laranja)	31,5	47,1	87,3	20,00	0,1100	1044	1,008	81,14
5 (roxo)	40,1	65,5	115,6	147,29	0,1200	1053	1,158	83,90

Os valores de eficiência e crescimento apresentados na Tabela 4.21 são médias das duplicatas e os desvios correspondentes são representados por barras verticais em cada ponto nos gráficos apresentados nas Figuras 4.26 a 4.32.

Ao comparar os resultados obtidos com os pares de suspensões rosa (1) e azul (2), rosa(1) e roxo(5), valores próximos de tensão superficial, trabalho de adesão e concentração de sólidos, mas com viscosidades muito diferentes, observa-se que para o processo com a suspensão mais viscosa, o crescimento das partículas e a eficiência são maiores. A atomização das suspensões é realizada com os mesmos valores de pressão e vazão para as diferentes formulações. As suspensões mais viscosas, quando atomizadas formam gotas de tamanho muito maior do que as gotas formadas com líquidos menos espessos (FILKOVA e CEDIK, 1984, DEWETTINCK e HUYGHEBAERT, 1999, TENOU e PONCELET, 2002, RÉ e MESSIAS, 2003). Então, uma maior quantidade de suspensão é capturada pela partícula, quando o tamanho da gota é maior, justificando os valores superiores de crescimento e eficiência.

Com o par de suspensões rosa (1) e laranja (4), viscosidade aparente de mesma grandeza e concentração de sólidos iguais, verifica-se que o aumento do trabalho de adesão, ou seja das forças interfaciais não afetam significativamente o processo de adesão e secagem do revestimento.

A suspensão verde (3) de menor concentração de sólidos e tensão superficial apresentou maior eficiência de processo.

Ao se comparar os resultados obtidos com a suspensão verde (3) e laranja(4), de viscosidade aparente e trabalho de adesão equivalentes, verifica-se que o crescimento das partículas foi proporcional à concentração de sólidos.

Analisando-se a eficiência de recobrimento em função do trabalho de adesão da suspensão sobre a superfície sólida para todos os ensaios, pode-se observar na Figura 4.26 que os valores de eficiência estão numa faixa de 76 a 87 %. Para essa faixa de valores, acima de 75 %, não se pôde identificar influência das forças interfaciais.

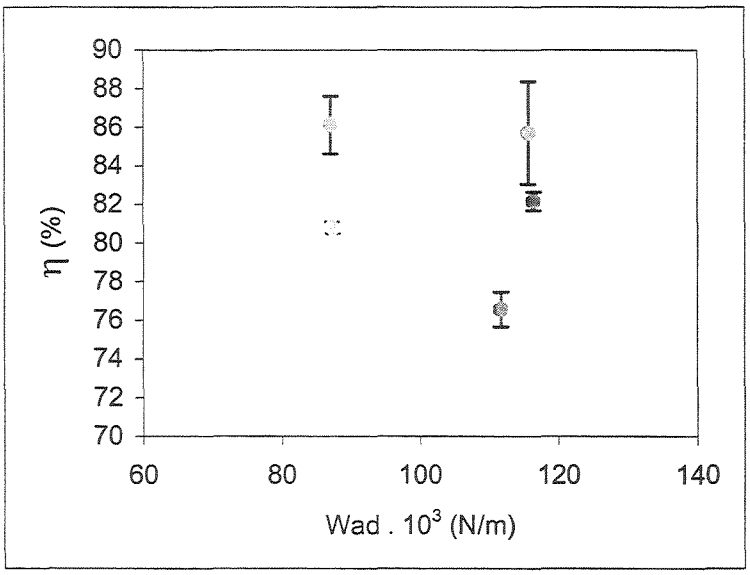


Figura 4.26 – Eficiência de recobrimento versus o trabalho de adesão da suspensão-vidro.

Quanto ao efeito da viscosidade aparente, como pode ser visto na Figura 4.27, não existe uma relação com os valores de eficiência, bem como com a concentração de sólidos, Figura 4.28.

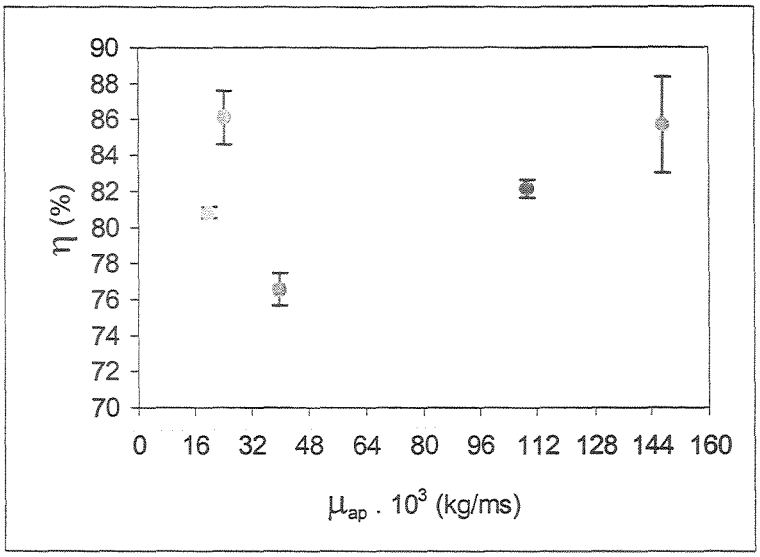


Figura 4.27 – Eficiência de recobrimento versus viscosidade aparente das suspensões de recobrimento.

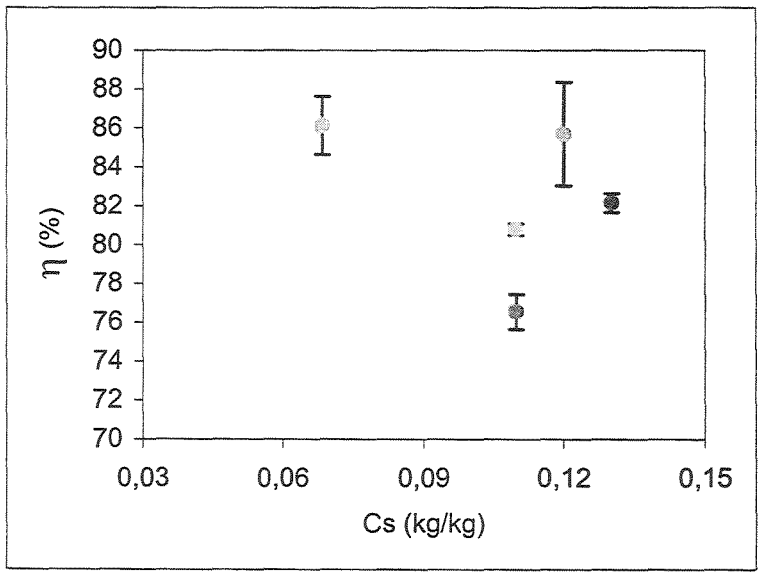


Figura 4.28 – Eficiência de recobrimento versus a concentração de sólidos das suspensões.

Os resultados da análise em função das propriedades físico-químicas das suspensões indicam que a eficiência do processo é influenciada por um conjunto de parâmetros, parâmetros estes que envolvem características da suspensão, condições operacionais, fluidodinâmica no leito e principalmente da atomização da suspensão. Não

foi possível identificar as influências isoladas das características analisadas, o que sugere que existe uma interferência complexa de mais de uma variável.

No entanto, se a suspensão 3 (η=86%) for desconsiderada, suspensão esta que possui todas as propriedades físico-químicas distintas das outras suspensões, pode-se visualizar nas Figuras 4.26 e 4.27 a tendência de a eficiência de processo ser maior para condições de maior força de adesão entre a suspensão e o vidro e para suspensões de maior viscosidade aparente.

Analisando-se o crescimento das partículas em função do trabalho de adesão da suspensão sobre a superfície sólida, ou seja, as forças interfaciais, pode-se observar na Figura 4.29 que o crescimento das partículas tende a ser maior quando há uma maior molhabilidade entre o sólido e o líquido.

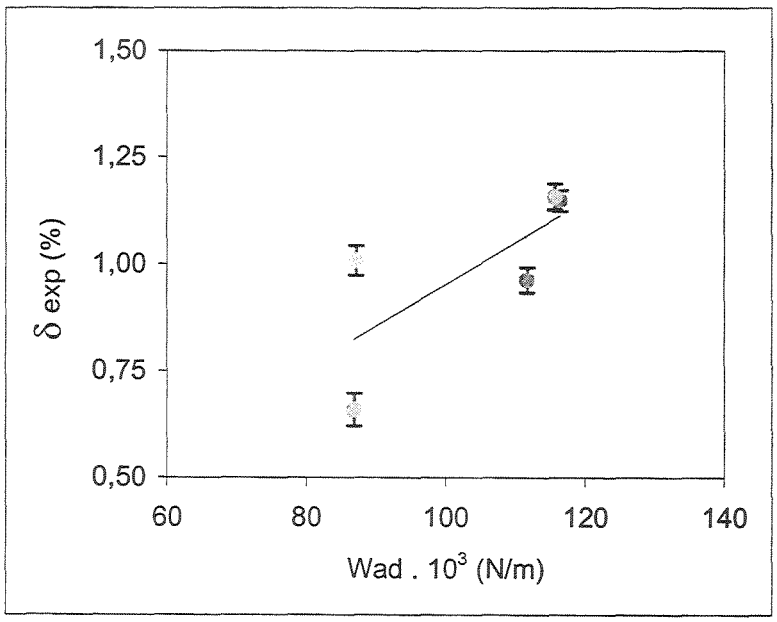


Figura 4.29 - Crescimento da partícula versus trabalho de adesão da suspensão-vidro.

A influência da viscosidade da suspensão no crescimento das partículas pode ser observada na Figura 4.30. As partículas de vidro crescem mais com suspensões mais viscosas. Como já explanado anteriormente, este comportamento está relacionado com a atomização da suspensão.

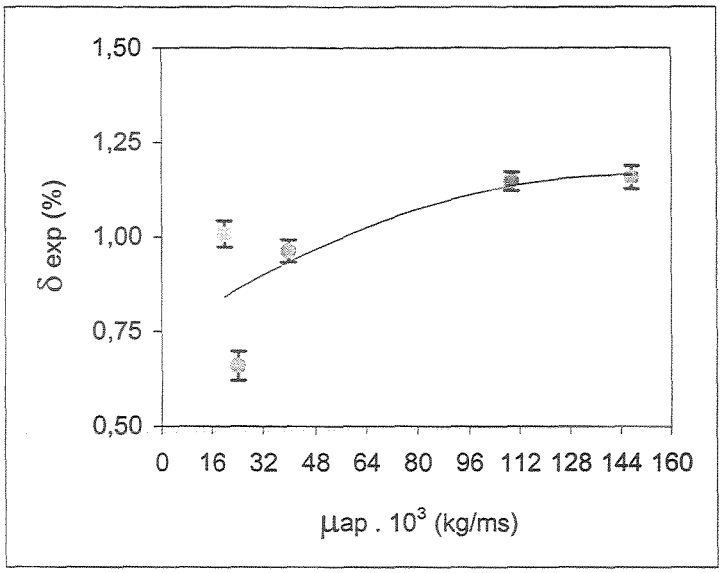


Figura 4.30 - Crescimento da partícula versus viscosidade aparente das suspensões de recobrimento.

O efeito da concentração de sólidos da suspensão no crescimento das partículas pode ser observado na Figura 4.31. Como esperado, o crescimento das partículas aumenta com a concentração de sólidos da suspensão de recobrimento, pois menos solvente evapora.

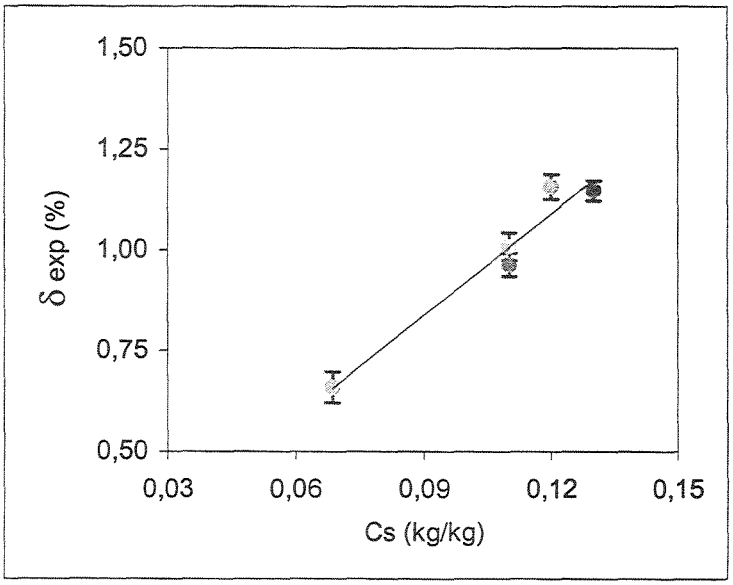


Figura 4.31 – Crescimento da partícula versus concentração de sólidos das suspensões de recobrimento.

A velocidade de circulação das partículas no ânulo, Tabela 4.19, foi maior no experimento de recobrimento com a suspensão que apresentou o menor crescimento das partículas. A suspensão que proporcionou menor crescimento é a suspensão 3, com menor concentração de sólidos e baixa viscosidade aparente. Na Figura 4.32, pode-se observar que as suspensões com concentrações de sólidos superiores a 11 %, em massa, que apresentam crescimento das partículas superior a 1 % proporcionaram valores de velocidades de circulação próximos, apesar das diferenças na viscosidade e tensão superficial das suspensões.

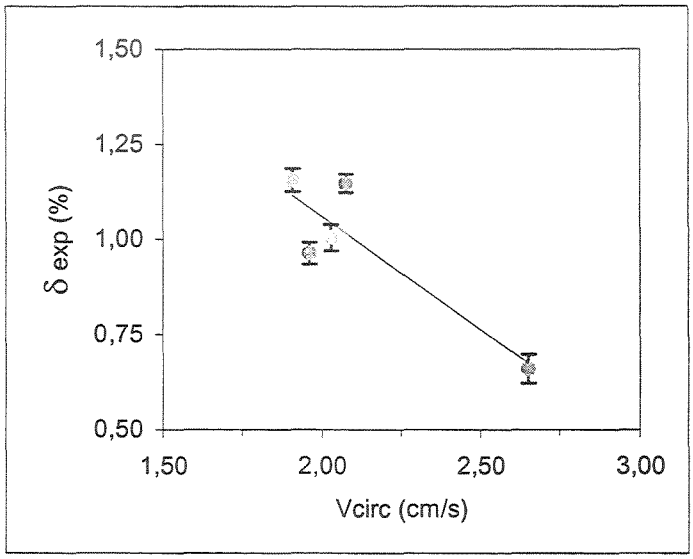


Figura 4.32 – Crescimento da partícula versus velocidade de circulação das partículas no ânulo.

A mesma tendência foi observada ao se relacionar o crescimento das partículas com a razão da velocidade de circulação das partículas durante atomização da suspensão com a velocidade de circulação do leito seco.

A diferença nas velocidades de circulação pode ser explicada pela influência da concentração de sólidos da suspensão na fluidodinâmica do leito de jorro. A velocidade de circulação das partículas no leito de jorro é influenciada pela quantidade de sólidos da suspensão ou da pasta que é adicionada ao leito, tanto para o processo de recobrimento

como para o processo de secagem (MEDEIROS, 2001, SPIZTNER NETO, 2001, ADEODATO, 2003).

A quantidade de sólidos da suspensão influencia a fluidodinâmica das partículas, diminuindo a velocidade das mesmas na região anular e aumentando na região central do jorro. A resistência imposta, pela redução do volume intersticial no ânulo, ao ar percolar as partículas em movimento descendente facilita a passagem do mesmo na região central, provocando a diminuição da velocidade das partículas no ânulo e da queda de pressão do leito (SCHNEIDER e BRIDGWATER, 1993, MEDEIROS, 2002).

Como os resultados de crescimento das partículas mostrou ser diretamente dependente das propriedades físico-químicas da suspensão de recobrimento, uma análise dimensional do crescimento das partículas, em porcentagem de massa, com as propriedades das suspensões foi realizado segundo o Teorema π de Buckingham (WELTY et alli, 1992).

A Equação (4.3) apresenta a correlação obtida com um coeficiente de regressão de R^2 = 0,979 e 95 % de confiança. A Tabela 4.22 apresenta a análise de variância da regressão, onde através do teste F podemos considerar a correlação apresentada na Equação (4.3) como preditiva, uma vez que o valor do F calculado é 2,5 vezes o valor do F tabelado para nível de confiança de 95% (BARROS NETO et alli, 2002).

$$\delta = 0,0670\left(C_s\right)^{0,8345}\left(\frac{W_{ad}\,Q_{susp}\,\rho_{susp}^2}{\mu_{ap}^3}\right)^{-0,0107} \tag{4.3}$$

Tabela 4.22 – Análise de variância da regressão

	Soma quadrática	Graus de liberdade	Média quadrática	F calculado
Regressão	0,20606	2	0,10303	47,3309
Resíduos	0,00435	2	0,00218	F tabelado (2,2)
Total	0,21042	4		19,00

A Figura 4.33 apresenta a comparação entre os valores observados experimentalmente de crescimento da partícula e os valores preditos pela Equação (4.3).

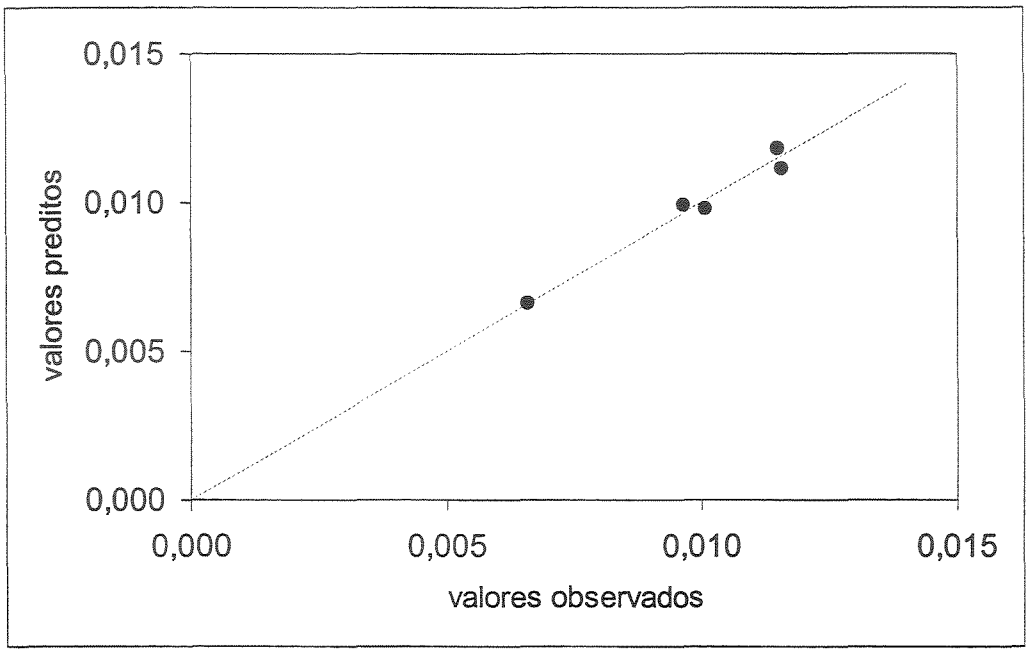


Figura 4.33 – Valores preditos versus observados para o crescimento das partículas de vidro com diferentes suspensões.

A cinética de crescimento das partículas, acompanhada durante os experimentos com amostragem em tempos de 10 min, foi obtida para os ensaios de recobrimento das esferas de vidro, em duplicata, para as suspensões 2, 3, 4 e 5. A Tabela 4.23 apresenta os dados experimentais do crescimento das partículas em termos de aumento de massa em porcentagem e massa de suspensão aderida por partícula, para as suspensões 2, 3, 4 e 5.

A cinética de crescimento das partículas de vidro para as suspensões 2, 3, 4 e 5, nas condições operacionais de recobrimento estudadas, apresentou um comportamento linear com excelentes coeficientes de regressão. Com este comportamento, pode-se considerar que a eficiência de recobrimento manteve-se constante durante os 30 min de processo.

Tabela 4.23 – Crescimento das partículas com o tempo de recobrimento para as suspensões 2, 3, 4 e 5.

Ensaios	2-a		2-b	
t (min)	δ exp (%)	Msusp (mg)	δ exp (%)	Msusp (mg)
0	0,0	0,0	0,0	0,0
10	0,416 ± 0,002	0,096	0,422 ± 0,004	0,097
20	0,866 ± 0,003	0,199	0,808 ± 0,006	0,186
30	1,165 ± 0,001	0,268	1,130 ± 0,010	0,260
Ensaios	3-a		3-b	
t (min)	δ exp (%)	Msusp (mg)	δ exp (%)	Msusp (mg)
0	0,0	0,0	0,0	0,0
10	0,226 ± 0,002	0,052	0,209 ± 0,003	0,048
20	0,471 ± 0,004	0,108	0,437 ± 0,003	0,101
30	0,686 ± 0,004	0,158	0,632 ± 0,005	0,145
Ensaios	4-a		4-b	
t (min)	δ exp (%)	Msusp (mg)	δ exp (%)	Msusp (mg)
0	0,0	0,0	0,0	0,0
10	0,428 ± 0,004	0,098	0,341 ± 0,003	0,078
20	0,720 ± 0,009	0,166	0,675 ± 0,008	0,155
30	1,037 ± 0,023	0,239	0,988 ± 0,007	0,227
Ensaios	5-a		5-b	
t (min)	δ exp (%)	Msusp (mg)	δ exp (%)	Msusp (mg)
0	0,0	0,0	0,0	0,0
10	0,423 ± 0,005	0,097	0,417 ± 0,003	0,096
20	0,823 ± 0,003	0,189	0,851 ± 0,004	0,196
30	1,136 ± 0,004	0,261	1,179 ± 0,002	0,271

As Figuras 4.34 a 4.38 apresentam a cinética de crescimento, em duplicata, para as partículas de vidro recobertas com as suspensões 1, 2, 3, 4 e 5, respectivamente, em termos de aumento de massa por partícula.

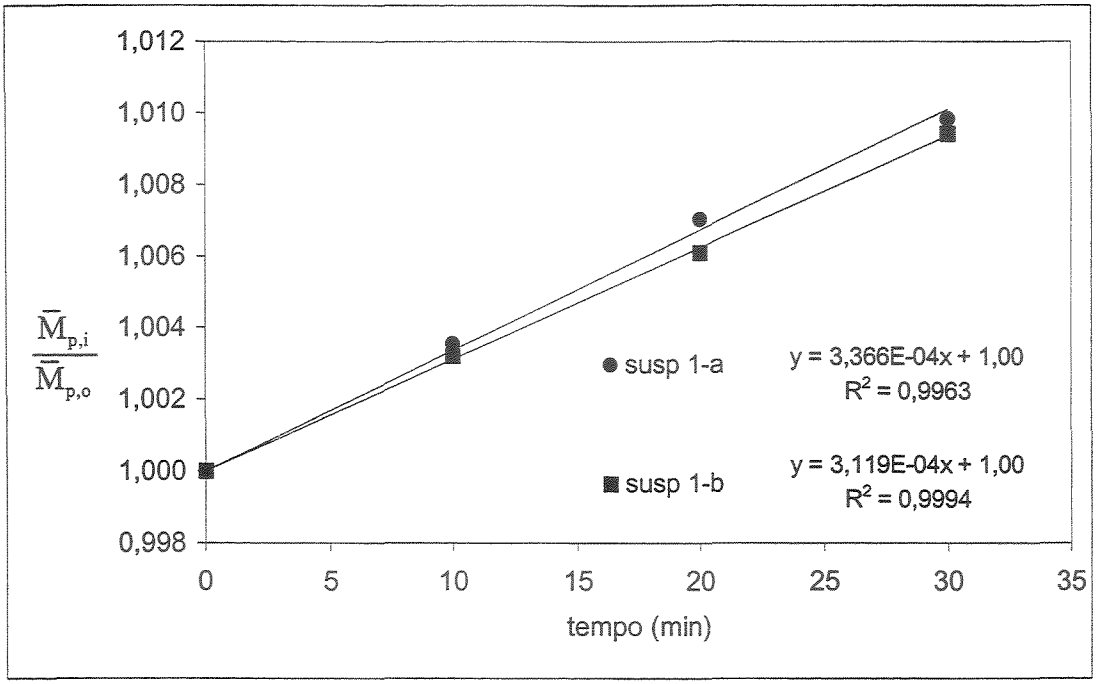


Figura 4.34 - Cinética de crescimento das partículas de vidro com a suspensão 1.

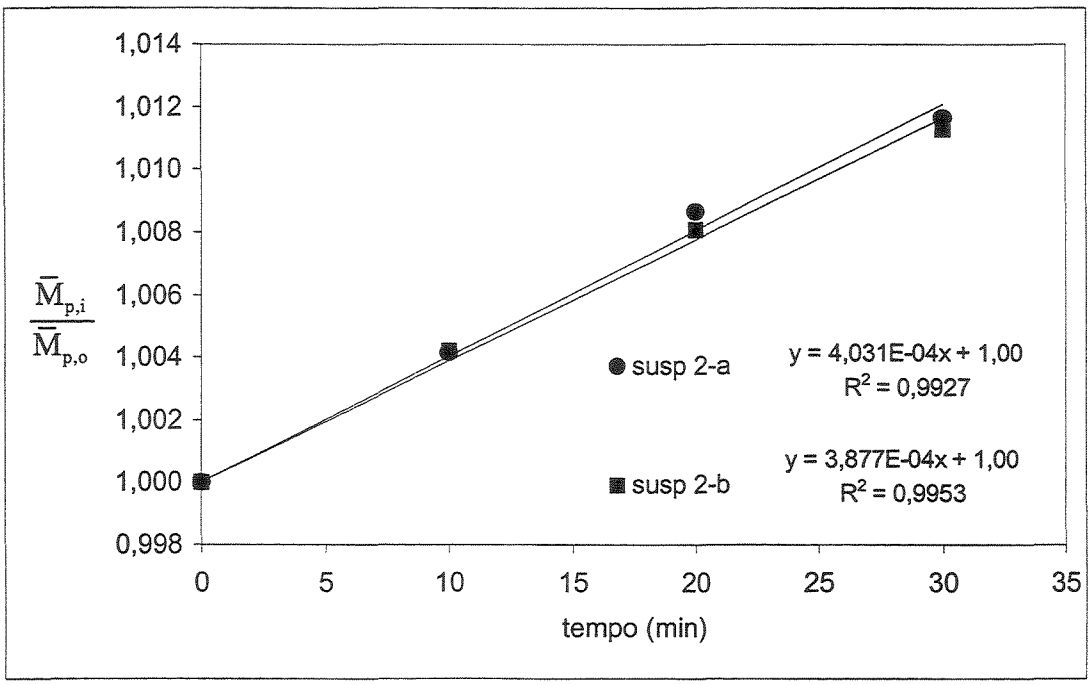


Figura 4.35 – Cinética de crescimento das partículas de vidro com a suspensão 2.

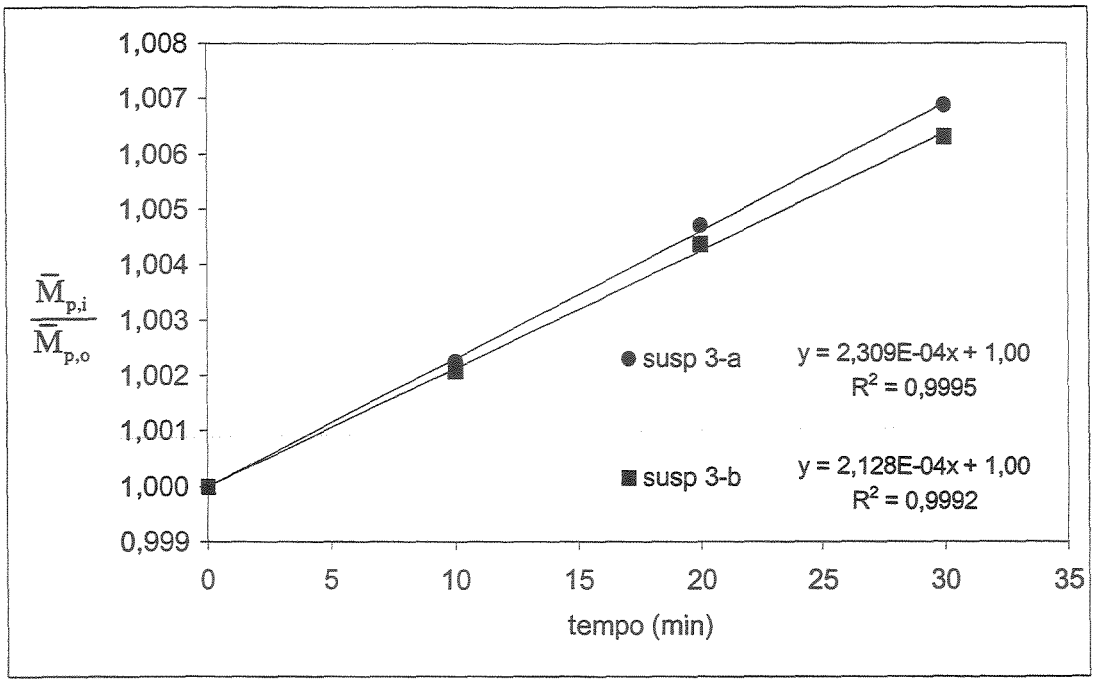


Figura 4.36 – Cinética de crescimento das partículas de vidro com a suspensão 3.

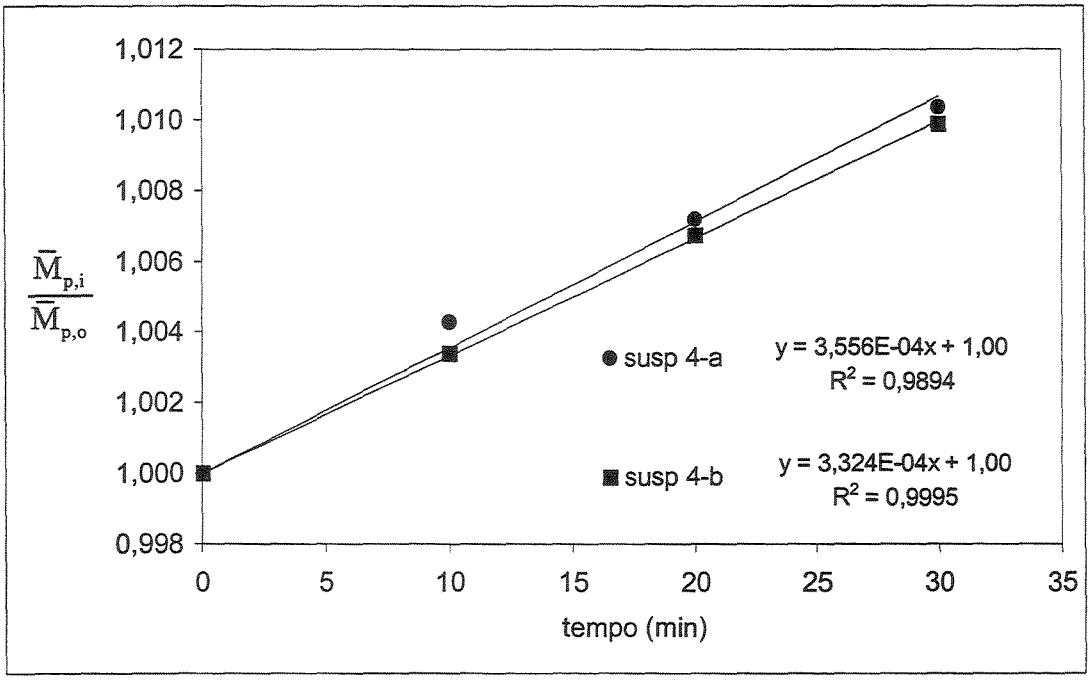


Figura 4.37 – Cinética de crescimento das partículas de vidro com a suspensão 4.

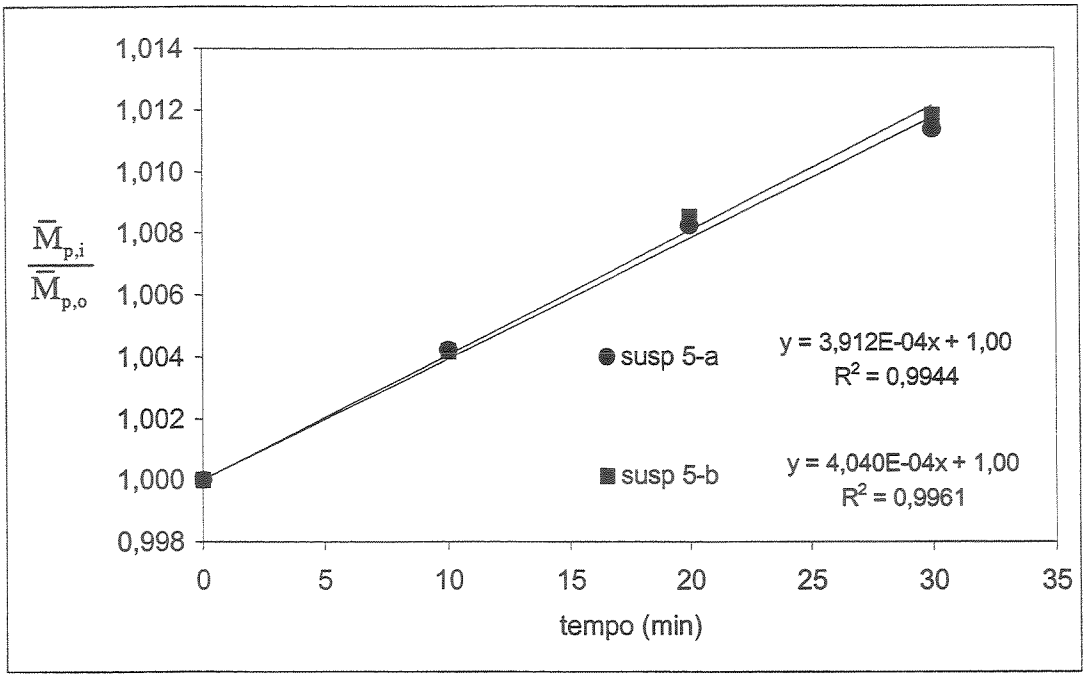


Figura 4.38 – Cinética de crescimento das partículas de vidro com a suspensão 5.

As taxas de crescimento da partícula, K_1 em min^{-1} obtidas a partir da regressão dos dados experimentais para o recobrimento com as suspensões 1, 2, 3, 4 e 5 estão listadas da Tabela 4.24.

Os valores de K_1 apresentaram resultados na mesma ordem de grandeza, mesmo para diferentes eficiências, para suspensões com concentrações de sólidos similares, em torno de 0,12, como pode ser visto na Figura 4.39, para o conjunto superior de valores. Os dois pontos com valores da taxa de crescimento menor correspondem à suspensão com concentração de sólidos de 6 %.

Tabela 4.24 – Taxa de crescimento da partícula e eficiência de recobrimento de esferas de vidro com diferentes suspensões

Suspensões	K_1 [10^4](min^{-1})	η (%)
1-a	3,366	77,19
1-b	3,119	75,95
2-a	4,031	82,51
2-b	3,877	81,82
3-a	2,309	87,16
3-b	2,128	85,06
4-a	3,556	81,14
4-b	3,324	80,72
5-a	3,912	83,90
5-b	4,040	87,66

As taxas de crescimento são proporcionais ao crescimento final da partícula, sendo assim, apresentam influências similares ao crescimento das partículas. em relação à concentração de sólidos, viscosidade aparente da suspensão e o trabalho de adesão vidro-suspensão. Estes efeitos podem ser visualizados individualmente nas Figuras 4.40 a 4.42.

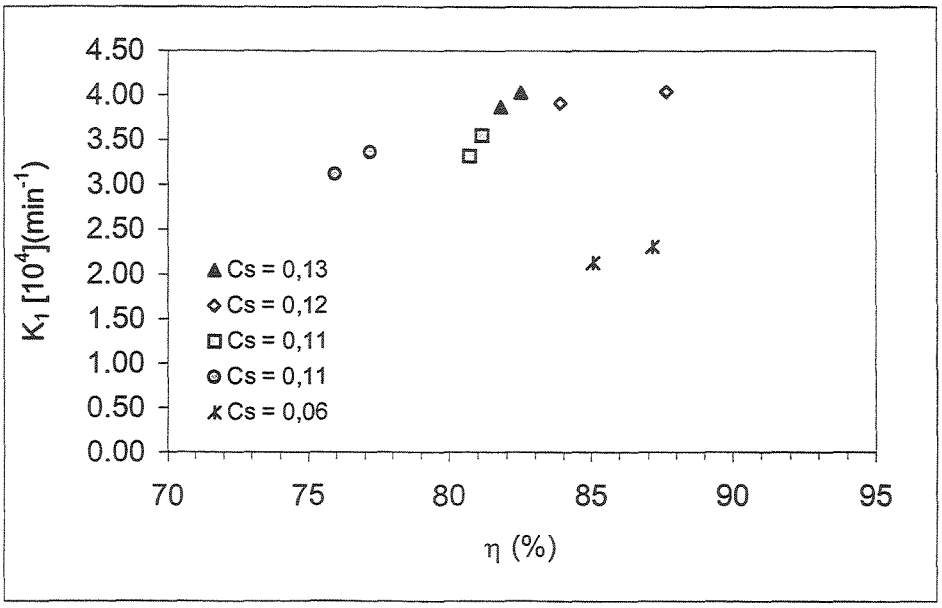


Figura 4.39 – Taxa de crescimento das partículas de vidro versus a eficiência do processo

Na Figura 4.40 pode-se verificar que a concentração de sólidos tem um efeito diretamente proporcional na taxa de crescimento das partículas, pois suspensões com mais sólidos crescem mais para um mesmo intervalo de tempo.

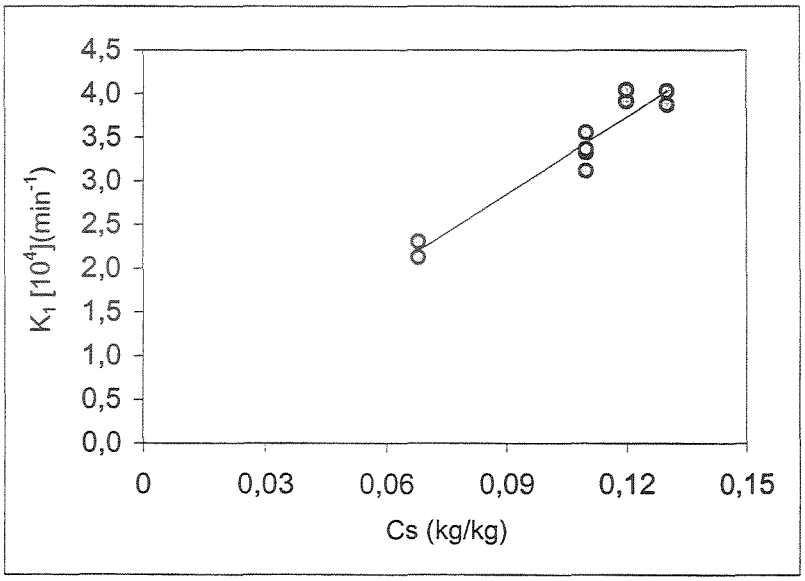


Figura 4.40 – Taxa de crescimento das partículas de vidro versus concentração de sólidos das suspensões

Conforme já discutido, a propriedade reológica, no caso, a viscosidade aparente das suspensões, influencia a atomização da suspensão, as suspensões mais viscosas quando atomizadas formam gotas maiores, assim uma quantidade maior massa de suspensão é capturada pela partícula. Este efeito, que pode ser visualizado na Figura 4.41 é menos importante que o efeito da concentração de sólidos, explicitado na Figura 4.40.

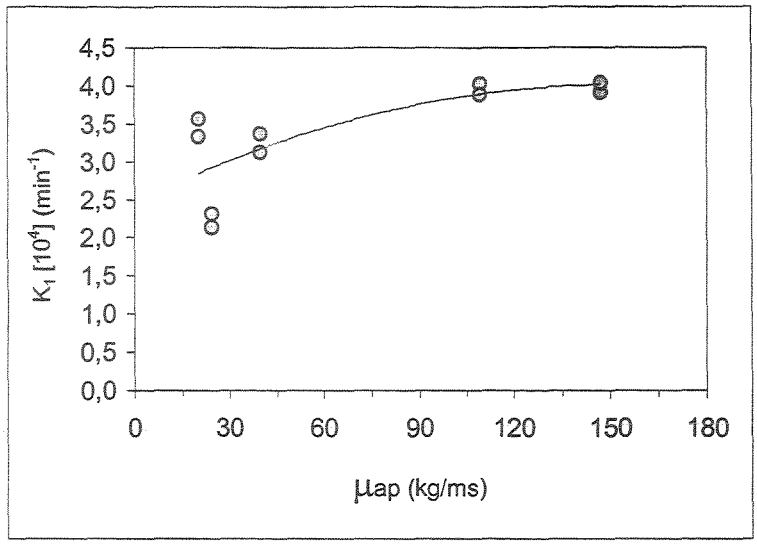


Figura 4.41 – Taxa de crescimento das partículas de vidro versus viscosidade aparente das suspensões

Na Figura 4.42 observa-se que existe a tendência da taxa de crescimento das partículas ser maior para maiores valores de trabalho de adesão. Valores maiores de trabalho de adesão indicam uma maior força interfacial entre o material e a suspensão, o que facilita a formação do filme e sua aderência à superfície da partícula.

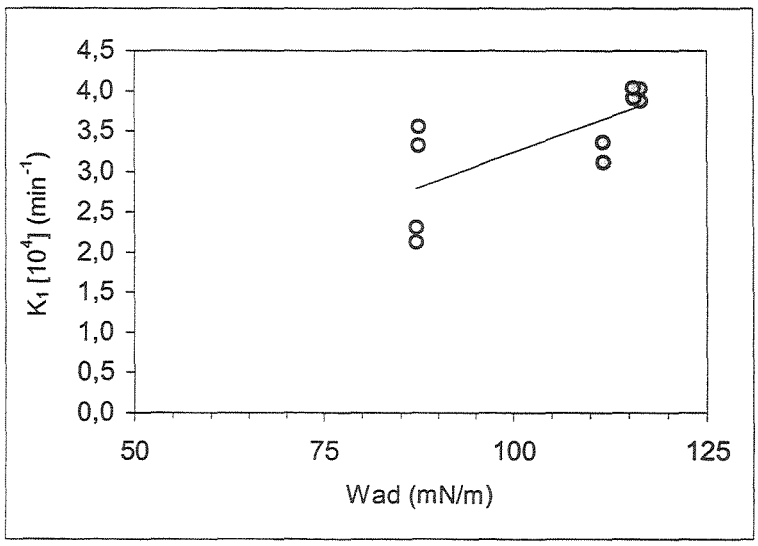


Figura 4.42 – Taxa de crescimento das partículas de vidro versus trabalho de adesão vidro-suspensão

A interação da gota de suspensão e filme aderido na partícula de vidro foi verificada através de medidas de ângulo de contato da interface suspensão-filme sobre vidro para as diferentes suspensões utilizadas, que estão listadas na Tabela 4.25.

Tabela 4.25 – Molhabilidade das partículas de vidro recobertas com as suspensões 1, 2, 3, 4 e 5

Suspensões / Partículas	θ (°)		Wad (N/m) . 10^3	
	inerte	recoberta	inerte	Recoberta
1	40,3 ± 1,6	72,4 ± 1,5	111,7	82,5
2	40,9 ± 2,1	64,0 ± 2,9	116,4	95,4
3	30,8 ± 2,2	31,9 ± 3,0	87,0	86,6
4	31,5 ± 2,6	49,8 ± 1,8	87,3	77,50
5	40,1 ± 1,8	62,0 ± 3,5	115,6	94,5

Os valores dos ângulos de contato das interfaces filme-suspensão para as suspensões 1, 2, 4 e 5 foram significativamente superiores à interface vidro-suspensão. Para estas suspensões as forças de adesão da suspensão sobre a camada de filme aderido são menores, mas com valores suficientes para manter a adesão desta interface. Uma vez que, para o par filme-suspensão com maior redução nas forças interfaciais, referente a suspensão 1, os valores ainda foram superiores a 65% do trabalho de adesão máximo de cada suspensão (espalhamento espontâneo, $\theta = 0^o$). A razão entre os trabalhos de adesão da interface filme-suspensão e trabalho de adesão máximo para a suspensão 1 foi equivalente à razão obtida para ABS-suspensão1, apresentada na Tabela 4.15, que proporcionou um filme totalmente aderido à partícula.

Relacionando os resultados da Tabela 4.25 com os resultados de eficiência de processo das diferentes suspensões, Tabela 4.20, pôde-se verificar que valores de eficiência menores foram obtidos para experimentos que apresentaram maiores diferenças de forças interfaciais entre os pares vidro-suspensão e filme-suspensão. Esta verificação pode ser um

indicativo de que a adesão filme-suspensão pode ser um importante parâmetro na eficiência do recobrimento após a partícula ser recoberta com a primeira camada de filme.

Analisando-se o crescimento das partículas, Tabela 4.20, com os valores de trabalho de adesão filme-suspensão, para as suspensões 1, 2, 4 e 5 (mesma faixa de concentração de sólidos), verifica-se que o crescimento das partículas foi maior para as interfaces de maiores valores de trabalho de adesão do filme-suspensão. Assim a interação inicial da partícula inerte – suspensão determina a operação (recobrimento ou secagem), enquanto a interface filme-suspensão é responsável pelo processo de recobrimento em relação à eficiência e crescimento.

As partículas recobertas com as suspensões 2, 3, 4 e 5 foram caracterizadas e suas propriedades físicas comparadas com as da esfera de vidro sem recobrimento, listadas na Tabela 4.1. A caracterização física das esferas de vidro recobertas é apresentada na Tabela 4.26.

Os valores de ângulo de repouso, diâmetro, esfericidade, densidade bulk e escoabilidade das partículas recobertas não apresentaram mudanças significativas em relação as particulas inertes. Isto pode ser explicado pelo pequeno crescimento obtido no recobrimento em filme, até 6 % em massa.

Como as eferas de vidro possuem porosidade igual a zero, a porosidade obtida com as partículas recobertas são referentes ao filme de revestimento. Apesar dos valores obtidos serem muito pequenos, podendo estar sujeitos a erros, pode-se verificar que as partículas que mais cresceram, recobertas com as suspensões 2 e 5, apresentaram maior porosidade do filme.

A qualidade do filme obtido com as diferentes suspensões foi verificada por microscopia óptica. As fotografias de microscopia ópticas das esferas de vidro recobertas com as suspensões 2, 3, 4 e 5 são apresentadas no Anexo1 nas Figuras A1-7 a A1-14.

As Figuras A1-7 e A1-8 apresentam a microscopia óptica das esferas de vidro recobertas com a suspensão 2 (azul) para os ensaios 1 e 2. O filme formado sobre a superfície da partícula é uniforme e sua espessura aumenta com o tempo de ensaio. Aos 10 min já havia uma camada contínua de filme sobre as partículas, indicando que a interação

da suspensão, a partir desta condição, foi com o filme de recobrimento. Com 30 min de recobrimento obteve-se um filme homogêneo como uma camada uniforme. A rugosidade do filme obtido é pequena podendo ser considerado praticamente liso.

Tabela 4.26– Caracterização física das partículas recobertas com as suspensões 2, 3, 4 e 5

Suspensões	2		3		4		5	
Ensaios	1	2	1	2	1	2	1	2
d_p (mm)	2,87	2,87	2,87	2,87	2,87	2,87	2,87	2,87
ϕ	0,885 ± 0,021	0,881 ± 0,028	0,868 ± 0,032	0,867 ± 0,027	0,870 ± 0,050	0,872 ± 0,045	0,876 ± 0,035	0,880 ± 0,023
Φ (°)	34,0 ± 1,0	34,2 ± 1,2	33,9 ± 1,7	34,1 ± 1,0	33,3 ± 1,8	33,7 ± 1,5	34,3 ± 1,3	34,1 ± 1,2
ρ_{bulk} (kg/m^3)	1485,3 ± 11,4	1472,5 ± 21,8	1478,6 ± 29,4	1475,2 ± 24,7	1466,5 ± 15,7	1470,1 ± 22,4	1490,1 ± 16,9	1488,8 ± 22,8
ρ_{real} (kg/m^3)	2488,0 ± 0,3	2491,3 ± 0,5	2497,3 ± 0,5	2503,7 ± 0,6	2486,5 ± 0,2	2492,3 ± 0,4	2491,7 ± 0,6	2489,0 ± 0,3
ρ_{ap} (kg/m^3)	2457,3	2458,5	2466,4	2479,2	2474,0	2479,7	2456,3	2455,5
ε_p (%)	1,23	1,32	1,24	0,98	0,50	0,51	1,42	1,34
v_{flow} (cm/s)	19,00 ± 0,28	19,13 ± 0,20	18,88 ± 0,23	18,67 ± 0,12	18,49 ± 0,23	18,65 ± 0,13	18,89 ± 0,19	19,06 ± 0,21

A microscopia óptica das esferas de vidro recobertas com a suspensão 3 (verde) para os ensaios em duplicata, pode ser visualizada nas Figuras A1-9 e A1-10. O filme formado sobre a superfície da partícula aos 10 min é descontínuo e cresce com o tempo de processo. Mesmo após a 30 min de processo observa-se ainda pequenas falhas na superfície do revestimento. A espessura do filme é menor do que os apresentados nas Figuras A1-7 e

A1-8, devido à concentração de sólidos da suspensão ser inferior. Aos 20 min de recobrimento o filme formado tem características semelhantes como obtido aos 10 min de recobrimento da suspensão 1 (azul).

As esferas de vidro recobertas com a suspensão 4 (laranja), Figuras A1-11 e A1-12, de concentração de sólidos de 11 % apresentaram um recobrimento aos 10 min com uma primeira camada de filme praticamente formada. Ao final de 30 min de recobrimento observa-se que o filme formado é um contínuo, homogêneo com pequenas falhas. A espessura do filme é intermediária entre as espessuras dos filmes da Suspensão 2 (azul) e 3 (verde) observadas nas Figura A1-7 a A1-10.

Nas Figuras A1-13 e A1-14 pode-se observar que o filme obtido pelo recobrimento das esferas de vidro com a suspensão 5 (roxo) é uniforme e sua espessura aumenta com o tempo de ensaio. Aos 10 min já havia uma camada contínua de filme sobre as partículas, sendo a partir daí a formação de camadas sobre camadas de recobrimento. Com 30 min de recobrimento obteve-se um filme homogêneo, e a rugosidade do filme é pequena podendo ser considerado praticamente liso. Esta suspensão 5 produziu um filme similar ao obtido com a suspensão 2, sendo este mais homogêneo, o que evidencia a influencia da reologia na formação do filme .

Analisando a qualidade do filme de revestimento obtido em relação às propriedades físico-químicas das diferentes suspensões utilizadas, pôde-se confirmar que quanto maior a concentração de sólidos da suspensão maior a espessura do filme obtido aos 30 minutos de recobrimento. O filme de recobrimento é mais homogêneo e liso, para suspensões de maior viscosidade aparente e maior tensão superficial.

Na segunda etapa deste trabalho os resultados da análise em função das propriedades físico-químicas das suspensões indicam que a eficiência do processo é influenciada por uma interferência complexa de mais de uma característica, ou seja, o resultado de um conjunto de condições interfaciais, reológicas, operacionais e de atomização da suspensão. Pôde-se verificar que as propriedades físico-químicas influenciam significativamente o crescimento das partículas. As partículas crescem mais quando a suspensão de recobrimento possui maior concentração de sólidos, maior viscosidade aparente e maior força de adesão com a superfície da partícula.

CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES E SUSGESTÕES PARA TRBALHOS FUTUROS

5.1. CONCLUSÕES

Na investigação das influências das características das partículas no recobrimento em leito de jorro com uma única suspensão obteve-se as seguintes conclusões:

- As partículas selecionadas apresentaram comportamento fluidodinâmico, a seco, estável com curvas de queda de pressão versus velocidade características do leito de jorro;
- A condição de jorro mínimo, das partículas estudadas, determinada pela curva característica de queda de pressão apresentou diferenças significativas em relação à velocidade obtida visualmente, pelo colapso do leito de jorro. A velocidade de jorro mínimo pode ser determinada com maior critério através do acompanhamento das variações de altura do ânulo;
- Os valores obtidos experimentalmente de velocidades de jorro mínimo foram comparados com correlações da literatura com desvios inferiores a 20% para as partículas utilizadas, exceto para o PP, que apresentou desvio relativo de 34%.
- Os valores de queda de pressão estável e velocidade de jorro mínimo não foram influenciados pela pressão de atomização nas condições de 10, 20 e 30 psig para as partículas em estudo;
- A pressão de atomização de 30 psig provocou turbulência na fonte do jorro de partículas com densidade aparente igual ou inferior a 1000 kg/m^3, PEDB, PP, PS e ABS, lançando algumas partículas para fora do leito;
- A metodologia utilizada para a preparação dos filmes poliméricos de PEDB, PP, PS e ABS foi adequada, garantido a validade das medidas de ângulo de contato com a suspensão 1;

- A suspensão 1, de comportamento reológico de fluido pseudoplástico e de tensão superficial de 63,37 . 10^{-3} N/m, proporcionou diferentes condições de molhabilidade nas partículas estudadas, com valores de ângulos de contato de 40 a 92° ;
- Nos experimentos de recobrimento das diferentes partículas com a suspensão 1 foram identificados duas operações unitárias distintas: recobrimento das partículas e secagem da suspensão, que mostraram ser dependentes do ângulo de contato material-suspensão;
- As partículas com ângulo de contato superior a 80 °, PS, PP e PEDB, não foram recobertas pela suspensão 1, pois não ocorreu adesão do filme polimérico e as gotas da suspensão foram secas e elutriadas como um pó;
- O processo de secagem da suspensão, para condições similares de molhabilidade, foi influenciado pelas características físicas das partículas inertes, que modificam a fluidodinâmica e o atrito interpartícula. Partículas de formato que provoca maior atrito durante o jorro facilitam o desprendimento das gotas secas sobre a superfície das partículas;
- O processo de recobrimento, em termos de trabalho de adesão, ocorreu para valores superiores de 63% do trabalho de adesão máximo da suspensão (espalhamento espontâneo, $\theta = 0^{o}$). Enquanto que, o processo de secagem valores inferiores a 59 % do trabalho máximo de adesão da suspensão utilizada;
- As partículas de vidro, ABS e placebo, de ângulo de contato de 40 a 74°, foram recobertas pela suspensão 1, formando de um revestimento uniforme totalmente aderido à superfície das partículas;
- A estabilidade fluidodinâmica das partículas foi mantida durante o recobrimento e condições estacionárias de transferência de calor e massa, que ocorrem simultaneamente durante o processo, estabeleceram-se após 8 minutos de processo;
- Os valores satisfatórios de eficiência de recobrimento foram obtidos, nos experimentos das partículas de vidro, ABS e placebo com a suspensão 1, de 76 a 90%. E, o crescimento das partículas foi característico de recobrimento em filme, com valores de 0,97 a 2,79 %, em massa;

- Características das partículas como densidade aparente, porosidade, ângulo de repouso e a forma tem grande influência na fluidodinâmica do leito, interferindo no processo de secagem e na uniformidade e crescimento do filme de revestimento, bem como na eficiência dos processos;
- A eficiência de recobrimento da partícula porosa, o placebo, foi superior aos valores obtidos para as não-porosas, pois o processo de recobrimento foi por absorção da suspensão, enquanto que para as não porosas ocorre pela força de adesão da superfície sólida e o material de revestimento;
- A cinética de crescimento das partículas de cada material revestido, apresentou um comportamento linear, nas condições operacionais estudadas;
- As taxas de crescimento da partícula, em mg/min, apresentaram-se proporcionais à eficiência do processo, ao diâmetro médio, à porosidade da partícula e ao ângulo de contato da suspensão-material;
- A adesão do filme-partícula é responsável pela primeira camada de recobrimento, mas após esta primeira camada de revestimento, a interação é entre a gota de suspensão e o filme aderido na partícula;
- Os valores de ângulo de contato da interface suspensão-filme para as partículas recobertas com a suspensão 1 foram iguais ou superiores aos valores da interface material-suspensão;
- A alteração da molhabilidade entre o filme-suspensão sobre o placebo recoberto não afetou o recobrimento, devido ao processo de absorção da supensão pela partícula;
- O crescimento em filme não alterou significativamente as propriedades físicas, tais como ângulo de repouso, diâmetro, densidade bulk e escoabilidade, das partículas recobertas em relação às particulas inertes.
- A porosidade diferente de zero obtida para as partículas de vidro e ABS recobertas é resultado do filme formado sobre suas superfícies. A porosidade do placebo recoberto é inferior a do placebo inerte, devido ao processo de recobrimento por absorção da suspensão nos poros;

Assim, nesta primeira etapa do trabalho foi identificado que o ângulo de contato entre a suspensão de recobrimento e a superfície das partículas pode ser utilizado como indicativo do tipo de operação unitária a ser obtida no leito de jorro: secagem da suspensão ou recobrimento das partículas. A adesão da suspensão na superfície da partícula, durante o processo de recobrimento e secagem de suspensão em leito de jorro, não é dependente apenas do trabalho de adesão, ou seja, das forças interfaciais, mas de um conjunto de variáveis como o comportamento fluidodinâmico, o atrito inter-partícula, a atomização da suspensão e mudança da molhabilidade das interfaces durante o processo.

Na investigação das influências das características das suspensões no recobrimento em leito de jorro com um único tipo de partícula obteve-se as seguintes conclusões:

- As suspensões formuladas apresentaram comportamento reológico de fluido tipo Pseudoplástico, com viscosidades aparentes, para taxa de deformação de 1500 s^{-1}, valores de 20 a 147 cPoise;
- As tensões superficiais das suspensões formuladas variaram de 46 a 66 . 10^{-3} N/m, proporcionando ângulos de contato com o vidro de 30 a 40°;
- O trabalho de adesão (líquido-sólido) quantifica fisicamente a ligação do filme com o sólido, os maiores valores de trabalho de adesão são obtidos em condições em que a tensão superficial é mais alta e o ângulo de contato do sistema são menores, no caso para as suspensões 1 e 4;
- Devido à boa molhabilidade das diferentes suspensões testadas sobre o vidro, um filme totalmente aderido à superfície das partículas foi obtido no recobrimento com valores de eficiência de 76 a 87 %;
- A eficiência de recobrimento não apresentou influências isoladas das propriedades físico-químicas da suspensão e da interface sólido-líquido, o que sugere que existe uma interferência complexa de mais de uma característica;
- O crescimento das partículas de vidro durante o recobrimento com as diferentes suspensões foi típico de crescimento em filme com valores de 0,6 a 1,17 % em massa;
- O crescimento das partículas apresentou a tendência de ser maior para condições de maior molhabilidade entre o sólido e o líquido;

- As propriedades físico-químicas influenciam significativamente o crescimento das partículas. As partículas crescem mais quando a suspensão de recobrimento possui maior concentração de sólidos e maior viscosidade aparente;
- A velocidade de circulação das partículas no ânulo diminui com a redução da porosidade na região anular do leito, devido a maior concentração de sólidos da suspensão;
- Uma correlação adimensional foi obtida para o crescimento das partículas de vidro em função das características das suspensões;
- As taxas de crescimento linear das partículas de vidro, em termos de porcentagem de aumento de massa, foram proporcionais ao crescimento final da partícula. Sendo assim foram proporcionais à concentração de sólidos, à viscosidade aparente da suspensão e ao trabalho de adesão vidro-suspensão.
- O efeito da viscosidade da suspensão nas taxas de crescimento foi menos importante que a concentração de sólidos das suspensões;
- O pequeno crescimento obtido no recobrimento em filme, até 1,18% em massa, não mudou significativamente os valores de ângulo de repouso, diâmetro, esfericidade, densidade bulk e escoabilidade das partículas recobertas em relação as particulas inertes;
- As suspensões com concentrações de sólidos em torno de 0,12 kg/kg apresentaram menor molhabilidade nas interfaces filme-suspensão do que as obtidas nas interfaces vidro-suspensão, mas com valores suficientes para manter a adesão durante o processo;
- Para as condições estudadas, verificou-se que quanto menor a diferença entre o trabalho de adesão das interfaces filme-suspensão e vidro-suspensão maior a eficiência do processo. Esta verificação pode ser um indicativo de que a adesão filme-suspensão pode ser um importante parâmetro na eficiência do recobrimento após a partícula ser recoberta com a primeira camada de filme;
- A interação inicial da partícula inerte – suspensão determina se a operação (recobrimento ou secagem), enquanto a interface filme-suspensão, ou seja, forças de adesão entre a superfície recoberta e a suspensão, pode ser responsável pelo

processo de recobrimento em relação à eficiência e crescimento por formação de camadas de filme;

- O recobrimento das esferas de vidro foi mais homogêneo e liso, para suspensões de maior tensão superficial e maior viscosidade aparente, ou seja, maior força de adesão e tamanho de gota.

Na segunda etapa deste trabalho os resultados da análise em função das propriedades físico-químicas das suspensões indicam que a eficiência do processo é influenciada por uma interferência complexa de mais de uma característica, ou seja, o resultado de um conjunto condições interfaciais, reológicas, operacionais e de atomização da suspensão. Pôde-se verificar que as propriedades físico-químicas influenciam significativamente o crescimento das partículas. As partículas crescem mais quando a suspensão de recobrimento possui maior concentração de sólidos, maior viscosidade aparente e maior força de adesão com a superfície da partícula. As mudanças da molhabilidade das interfaces sólido-líquido durante o processo de recobrimento afetam a eficiência do processo.

5.2. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

-Ampliar a faixa de molhabilidade (tensão superficial das suspensões e outros materiais sólidos) para identificar o limite entre o recobrimento e a secagem da suspensão;

-Estudar o efeito da interação do filme formado sobre a partícula e a suspensão no desempenho do processo de recobrimento;

-Investigar a influência do tamanho da gota da suspensão (diferentes condições de atomização) no processo de adesão da suspensão sobre a partícula durante o recobrimento;

-Estudar o efeito da interação sólido-líquido (adesão) no desempenho do processo de secagem de pastas e suspensões em leito de jorro utilizando partículas inertes;

-Investigar as propriedades mecânicas do filme e correlacioná-las com a adesão no processo de recobrimento de partículas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABDELRAZEK,I. D. An analysis of thermo-chemical deposition in spouted beds. University of Tenessee; Knowxville (Tese de Doutorado), 1969. Apud: MATHUR, K. B., EPSTEIN, N. *Spouted Beds.* Academic Press, 1974, 304 p.

ADAMSON, A.W., *Physical chemistry of surfaces*, 5th ed., JohnWiley & Sons, 1990.

ADEODATO, M. G. *Análise da Fluidodinâmica de Leito de Jorro Durante o Recobrimento de Partículas.* Campinas: Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 2003. 179 p. Tese (Mestrado).

ADEODATO, M. G., DONIDA, M. W., ROCHA, S. C. S. Metodologia para determinação das condições de mínimo jorro. Anais do XXX Congresso Brasileiro em Sistemas Particulados, São Carlos –SP, 2003, in CD-Room.

ALMEIDA, C. *Recobrimento de Sementes de Brócolos em Leito de Jorro e Leito Fluidizado.* Campinas: Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 2002. 162 p. Tese (Doutorado).

ALMEIDA, C., ROCHA, S. C. S. Recobrimento de sementes de brócolos (Brassica oleracea L. var. itálica) em leito de jorro cone-cilíndrico. Anais do XIV congresso Brasileiro de Engenharia Química, Natal – RN, 2002, in cd-room.

ALMEIDA, C., ROCHA, S. C. S. Fluidodinâmica de sementes de brócolos em leito fluidizado e leito de jorro, *Scientia Agrícola*, v. 59, n. 4, pp. 645-652, 2002

AMIRFAZLI, A, HÄNIG, S., MÜLLER, A., NEUMANN, A. W. Measurements of line tension for solid-liquid-vapor systems using drop size dependence of contact angles and its correlation with solid-liquid interfacial tension. *Langmuir*, v. 16, p. 2024-2031, 2000.

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. *Recobrimento de Comprimidos em leitos de Jorro e Jorro-fluidizado.* Campinas: Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 1993. 107 p. Tese (Mestrado).

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., PERRUCCI, A. L .I., ROCHA, S. C. S. Analysis of surface quality of sulphur-coated urea particles in a two-dimensional spouted bed. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, v. 18, n. 01, p. 13-22, 2001.

BARROS NETO, B., SCARMINIO, I. S., BRUNS, R. E. *Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimentio na ciência e na industria.* Editora da Unicamp, Campinas, SP, 2ª. ed. 401 p., 2002.

BARRET, N., FANE, A. Drying of liquid material in a spouted bed. *Drying'89*, p.415-420,1990.

BASTA, A. H., EL-SAIED, H., EL-SAYAD, S.Y., MORSY, F. The rheological properties of paper coating suspensions and their application. Properties of coated paper and their relation to the flow properties of coating suspensions. *JOCCA – Surface Coatings International*, v.81, n.9, p.426-432, 1998.

BIRD, R.B., STEWART, N.E., LIGHTFOOT, E.N., Transport Phenomena, Wiley, 1960.

BRANDRUP, J., IMMERGUT, E. H. *Polymer Handbook.* 2ª edição, John Wiley & Sons, 1975.

CASTELLAN, G. *Fundamentos de Físico-Química.* São Paulo: Ed. JC, 1986. Cap. XVIII: Fenômenos de Superfície.

CHEN, W-L., SHULL, K. R. Hydrophilic surface coatings from acrylic block copolymers. *Macromolecules*, v.32, p.6298-6306, 1999.

CUNHA, F. O., SPITZNER NETO, P. I.; FREIRE, J. T. Estudo da influência da alimentação de pastas na velocidade de jorro mínimo. Anais do XXVII Congresso Brasileiro de Sistemas Particulados, São Paulo –SP, 1999, p.195-202

DAVIES, J. T., RIDEAL, E. K. *Interfacial Phenomena.* Academic Press, 1963. Cap. I: The Physics of Surfaces, p. 1-52.

DEWETTINCK, K., DEROO, L., MESSENS, W., HUYGHEBAERT, A. Agglomeration tendency during top-spray fluidized bed coating with gums. *Lebensmittel Wissenchaft und Technologie*, v.31, n.6, p.576-584, 1998.

DEWETTINCK, K., HUYGHEBAERT, A. Fluidized bed coating in food technology. Trends in Food Science & Technology, v.10, p.163-168, 1999.

DONIDA, M. W. *Recobrimento Polimérico de Uréia em Leito de Jorro Bidimensional.* Campinas: Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 2000. 117 p. Tese (Mestrado).

DONIDA, M W., ROCHA, S C S. Coating of urea with an aqueous polymeric suspension in a two-dimensional spouted bed. *Drying Technology*, v.20, n.3, p.685-704, 2002.

EL-SAIED, H., BASTA, A. H., EL-SAYAD, S.Y., MORSY, F. Some aspects of the rheological properties of paper coating suspensions and their application: 2. Influence of pigment composition, binder level, co-binder and simple electrolytes on flow properties. *Polymer*, v.36, n.22, p.4267-4274, 1995.

FELTON, L.A., AUSTIN-FORBES, T., MOORE, T.A., Influence of surfactants in aqueous-based polymeric dispersions on the thermomechanical and adhesive properties of acrylic films, *Drug Development and Industrial Pharmacy*, v.26, n.2, p.205-210, 2000

FILKOVA, I., CEDIK, P. *Advances in Drying.* Hemisphere Publishing Corporation, 1984. Cap. V: Nozzle Atomization in Spraying Drying, vol. 3, p. 181-214.

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.

GORE, A. Y. *Granulation Technology for Bioproducts.* CRC Press, 1990. Cap. III: Fluidized Bed Granulation, p. 29-70.

GUIGNON, B., REGALADO, E., DUQUENOY, A., DUMOULIN, E. Helping to choose operating parameters for a coating fluid bed process. *Powder Technology*, v. 130, p.193-198, 2003.

HALL, H. S. *Granulation Technology for Bioproducts.* Boston, CRC Press, 1990. Cap. XI: Coating of Granular Bioproducts, p. 281-296.

HEMATI, M., CHERIF, R., SALEH, K., PONT, V., Fluidized bed coating and granulation: influence of process-related variables and physicochemical properties on the growth kinetics. *Powder Technology*, v. 130, p.18-34, 2003.

ILEY, W. J. Effect of particle size and porosity on particle film coatings. *Powder Technology*, v.65, p.441-445, 1999.

IVESON, S. M., LITSTER, J.D., HAPGOOD, K., ENNIS, B.J. Nucleation, growth and breakage phenomena in agitated wet granulation process: a review. *Powder Technology*, v.117, p.3-39, 2001.

JONO, K.; ICHIKAWA, H.; MIYAMOTO, M., FUKUMORI, Y. A review of particulate design for pharmaceutical powders and their production by spouted bed coating. *Powder Technology*, v.113, p.269-277, 2000.

KADAM, L. K. *Granulation Technology for Bioproducts*. Boston, CRC – Press, 1991, 336p.

KEEY, R. B. *Drying of Loose and Particulate Materials*. New York Hemisphere, 1992.

KLEINBACH, E., RIEDE, Th. Coating of solids. *Chemical Engineering and Processing* v.34, p.329-337, 1995.

KWOK, D. Y., NEUMANN, A. W. Contact angle measurement and contact angle interpretation. *Advances in Colloid and Interface Science*, v.81, p.167-249, 1999.

KVS Instruments Ltd, *Sigma 701 Instruction Manual*, Finland, 2001.

KUCHARSKI, J., KMIÉC, A. Heat and mass transfer during coating of tablets in a spouted bed. *Inzinieria 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.

LINK, K. C., SCHLÜNDER, E-U. Fluidized bed spray granulation and film coating. A new method for the investigation of the coating process on a single sphere. *Drying Technology*, v.15 (6-8), p.1827-1843, 1997.

LIU, L. X.; LISTER, J. D. Coating mass distribution from a spouted bed seed coater: Experimental and modeling studies. *Powder Technology,* v.74, n.3 , p. 259-270, 1993.

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.157-164, 1965.

MEDEIROS M. F. D. Influência da Composição Química dos Materiais no Desempenho do Processo de Secagem de Polpas de Frutas em Leito de Jorro. Campinas: Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 2001 233 p. Tese (Doutorado)

MEDEIROS, ROCHA, S. C. S.; ALSINA, O L. S.; JERÔNIMO, C. E. M., MEDEIROS, U. K. L.; MATA, A. M. L. da. Drying of pulps of tropical fruits in spouted bed: effect of composition on dryer performance. *Drying Technology,* v.20, n.04, p.855-881, 2002.

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.

NEUMANN, A. W., GOOD, R. J. *Surface and Colloid Science*, v.II, 1979.

OLIVEIRA, W. P. *Recobrimento de Partículas em Leito de Jorro.* São Carlos: Universidade Estadual de São Carlos, 1992, 97 p. Tese (Mestrado).

OLIVEIRA, W. P.; FREIRE, J. T.; COURY, J.R. Analysis of particle coating by spouted bed process. *International Journal of Pharmaceutics* , v.158, n.1, p.1-9,1997.

OWER, E., PANKHURST, R. C. *The Measurement of Air*. Pergamon Presse, 5 ed.1977, p.362.

OWENS, D. K., WENDT, R. C., Estimation of the surface free energy of polymers. *Journal Applied Polymer Science*, v.13, p.1741-1747, 1969.

PATEL, K.; BRIDGWATER, J.; BABER, C. G. J., SCHENEIDER, T. Spouting behaviour of wet solids. In: Mujumdar, A. S. and Roques, M. A. *Drying'* 86 1986, p.183-189.

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.

PHAM, Q. T. Behaviour of a conical spouted bed dryer for animal blood. *Canadian Journal of Chemical Engineering*, v.61, n.3, p.426-434, 1983.

PONT, V., SALEH, K., STEINMETZ, D., HEMATI, M. Influence of the physicochemical properties on the growth of solids particles by granulation in fluidized bed. *Powder Technology*,v.120, p.97-104, 2001.

PRESTIDGE, C. A., RALSTON, J. Contact angle studies of galena particles. *Journal of Colloid and Interface Science*, v.172, p.302-310, 1995.

PRESTIDGE, C. A., TSATOUHAS, G. Wettability studies of morphine sulfate powders. *International Journal of Pharmaceutics*, v. 198, p.201-212, 2000.

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).

RÉ, M. I., MESSIAS, L. S. Influência da nebulização no diâmetro médio e na distribuição de diâmetros de partículas produzidas pro spray drying. *Anais do XXX Congresso Brasileiro em Sistemas Particulados*, Outubro de 2002, São Carlos –SP, CD-Room, 2003.

ROCHA, S. C. S. Recobrimento de comprimidos In:*Tópicos Especiais em Secagem.* São Carlos: UFSCAR, 1992. Cap. VIII, v.1, p. 297-330.

ROMERO, J. T. *Hidrodinâmica e Transferência de Calor do Escoamento Laminar de Fluidos Não-newtonianos em Tubos.* Campinas: Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, 1992, 125 p. Tese (Doutorado).

ROSEN, S. L. *Fundamentals Principles of Polymeric Materials.* John Wiley & Sons Inc., 1982

SABAPATHY, R. C., CROOKS, R. M. Synthesis of a three-layer organic thin film prepared by sequential reactions in the absence of solvents. *Langmuir*, v.16, p. 7783-7788, 2000.

SALEH, K., STEINMETZ, D., HEMATI, M. Experimental study and modeling of fluidized bed coating and agglomeration. *Powder Technology*, v.130, p.116-123, 2003.

SCHNEIDER, T., BRIDGWATER, J. Drying of solutions and suspensions in spouted beds. *Drying'89*. Hemisphere, p.421-425, 1989.

SCHNEIDER, T., BRIDGWATER, J. The stability of wet spouted beds. *Drying Technology* 11(02), p.277-301, 1993.

SELLIN, N., CARNEIRO, M. P., CAMPOS, J. S. C., Efeito de solvente e estabilidade nas propriedades de molhabilidade de filmes de polipropileno tratados por corona. *Anais do 14 ° Congresso Brasileirro de Engenharia e Ciência dos Materiais* , São Pedro –SP, 2000, p.188-195.

SELLIN, N. Análise da Superfície de Polímeros Pós-tratamento Corona. Campinas: Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 2002. 125 p. Tese (Doutorado).

SHELUKAR, S., HO,J., ZEGA, J., ROLAND, E., YEH, N., QUIRAM, D., NOLE, A., KATDARE, A. REYNOLDS, S. Identification and characterization of factors controlling tablet coating uniformity in a Wurster coating process. *Powder Technology*, v.110, p.29-36, 2000.

SHIRLEY, A. R., MELINE, R. S., Sulfur-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, O., ROCHA, S. C. S., MARSAL, S. C. The influence of the moisture content of microcrystalline cellulose on the coating process in a fluidized bed. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, v.21, n.02, p. 325-333, 2004.

SINGISER, R.E., LOWENTHAL, W., Enteric filmcoats by air-suspension coating technique, *Journal of Pharmaceutical Science*, 50, pp. 168-170, 1961.

SKLODOWSKA, A., WÓZNIAK, M., MATLAKOWSKA, R. The method of contact angle measurements and estimation of work of adhesion in bioleaching of metals. *Biological Procedures Online*, v. 1, n. 3, p.114-121, 1999.

SPITZNER NETO, P. I. *Estudo da Secagem de Pastas e da Fluidodinâmica do Leito de Jorro na Presença de Pastas e Líquidos*. São Carlos: Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos. 140p., 2001 Tese (Doutorado).

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., AYUB, G. E. ROCHA, S. C. S. Aerodynamics and heat transfer during coating of tablets in two-dimensional spouted bed. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, v. 73, p. 308-312, 1995.

TARANTO, O. P. *Monitoramento de Regimes e Recobrimento de Partículas em Leitos de Jorro Bidimensionais*, Campinas: Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 1996, Tese (Doutorado).

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.

TAYLOR, A.G., ALLEN, P.S., BENNETT, J.S., MISRA, M.K. Seed enhancements. *Seed Science Research*, 8, p.245-256,1998.

TENOU, E., PONCELET, D. Batch and continuous fluid bed coating – review and state of the art. *Journal of Food Engineering*, v.53, p. 325-340, 2002.

THÜNEMANN, A. F., SCHNÖLLER, U., NUYKEN, O., VOIT, B. Diazosulfonate polymer complexes: structures and wettability. *Macromolecules*, v. 33, p. 5665-5671, 2000.

TSIBOUKLIS, J., GRAHAM, P., EATON, P. J., SMITH, J. R., NEVELL, T. G., SMART, J. D., EWEN, R. J. Poly(perfluoroalkyl methacrylate) film structures: Surface organization phenomena, surface energy determinations, and force of adhesion measurements. *Macromolecules*, v. 33, p. 8460-8465, 2000.

TWITCHELL, A. M., HOGAN, J.E., AULTON, M.E. The behavior of film coating droplets on their impingement onto uncoated and coated tablets. *STP Pharma Sciences*, v.5, n.3, p.190-195, 1995.

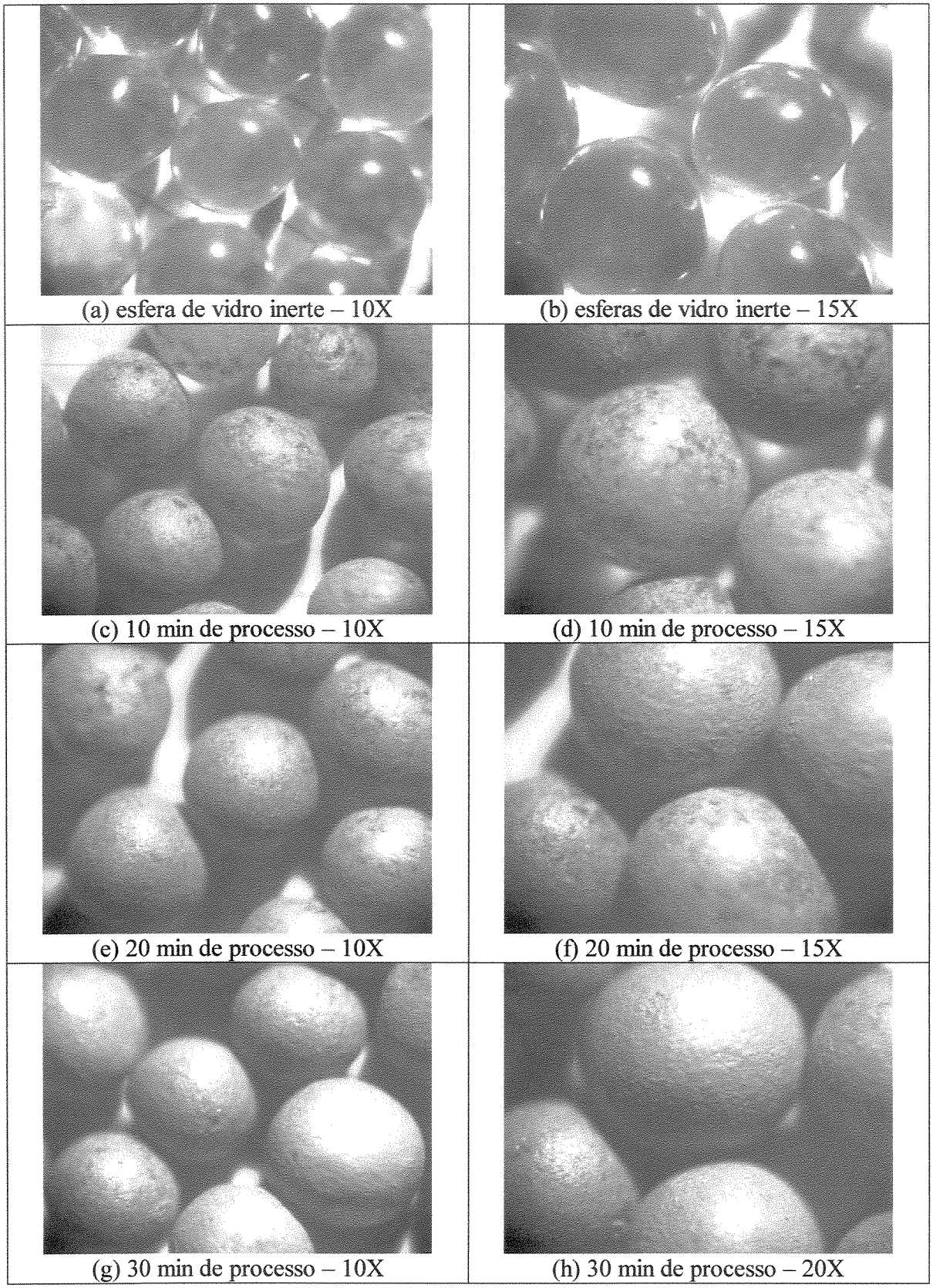
VAN VLACK, L. H. *Princípios de Ciência e Tecnologia dos Materiais*. 4 ed. Rio de Janeiro, Ed. Campus,1984, 567p.

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.

WELTY, J.R., WILSON, R.E., WICKS, C.C. *Fundamentals of Momentum, Heat and Mass Transfer*, John Wiley & Sons, 1984.

ANEXO 1

MICROSCOPIA ÓPTICA DAS PARTÍCULAS



(a) esfera de vidro inerte – 10X

(b) esferas de vidro inerte – 15X

(c) 10 min de processo – 10X

(d) 10 min de processo – 15X

(e) 20 min de processo – 10X

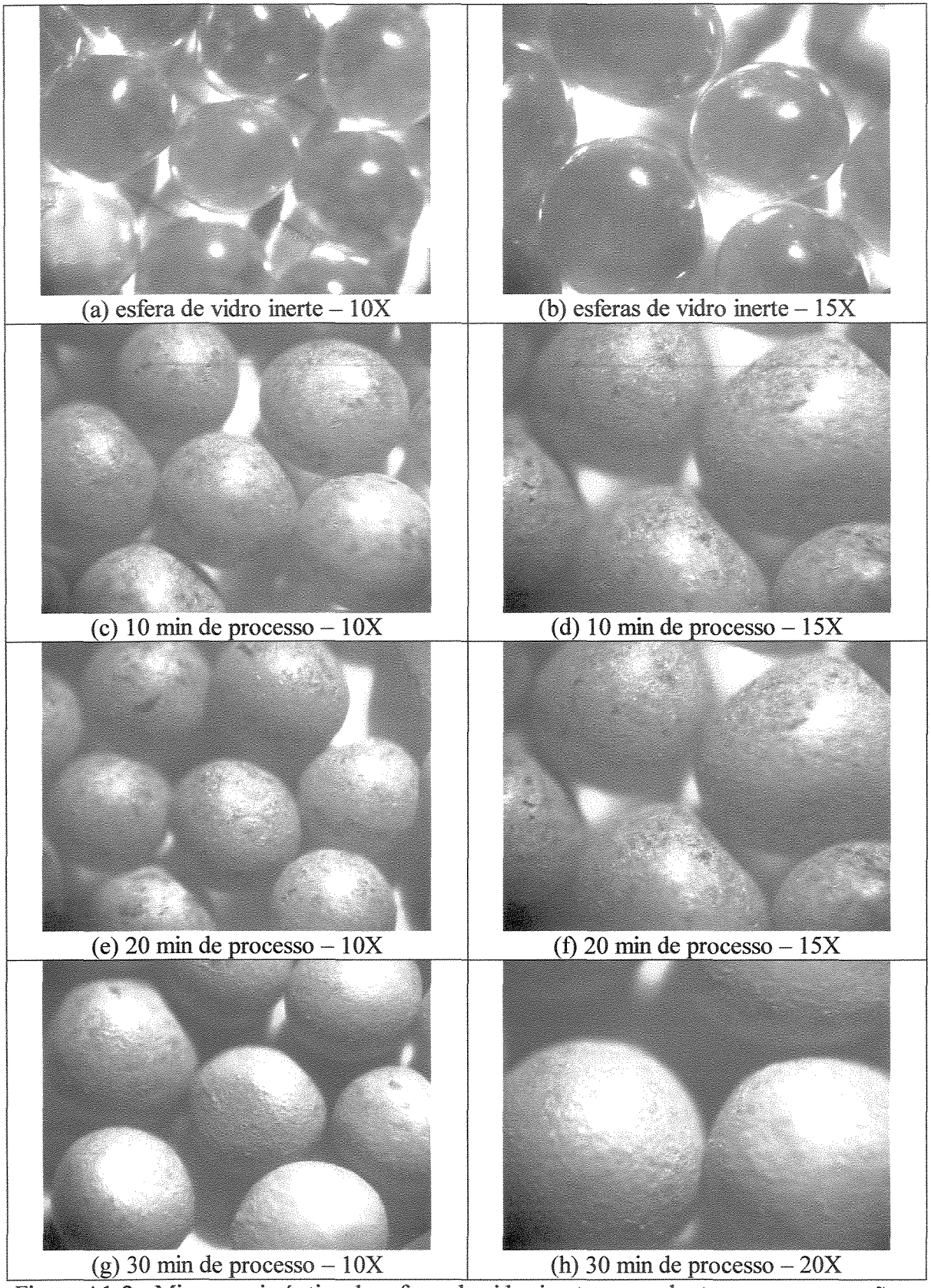
(f) 20 min de processo – 15X

(g) 30 min de processo – 10X

(h) 30 min de processo – 20X

Figura A1-1 - Microscopia óptica de esferas de vidro inertes e recobertas com a suspensão 1 (rosa) – ensaio 1.

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL



(a) esfera de vidro inerte – 10X

(b) esferas de vidro inerte – 15X

(c) 10 min de processo – 10X

(d) 10 min de processo – 15X

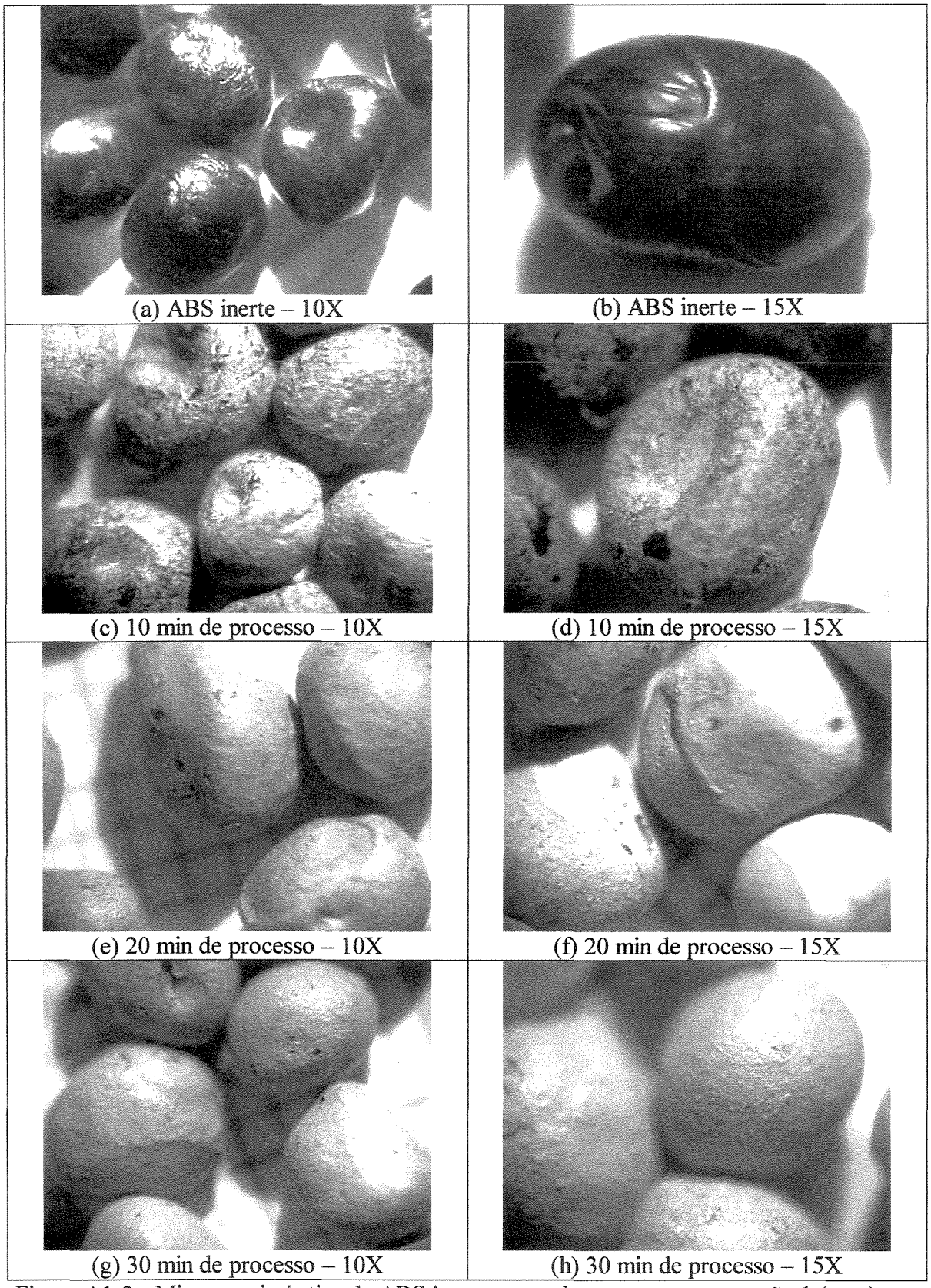
(e) 20 min de processo – 10X

(f) 20 min de processo – 15X

(g) 30 min de processo – 10X

(h) 30 min de processo – 20X

Figura A1-2 - Microscopia óptica de esferas de vidro inertes e recobertas com a suspensão 1 (rosa) – ensaio 2.



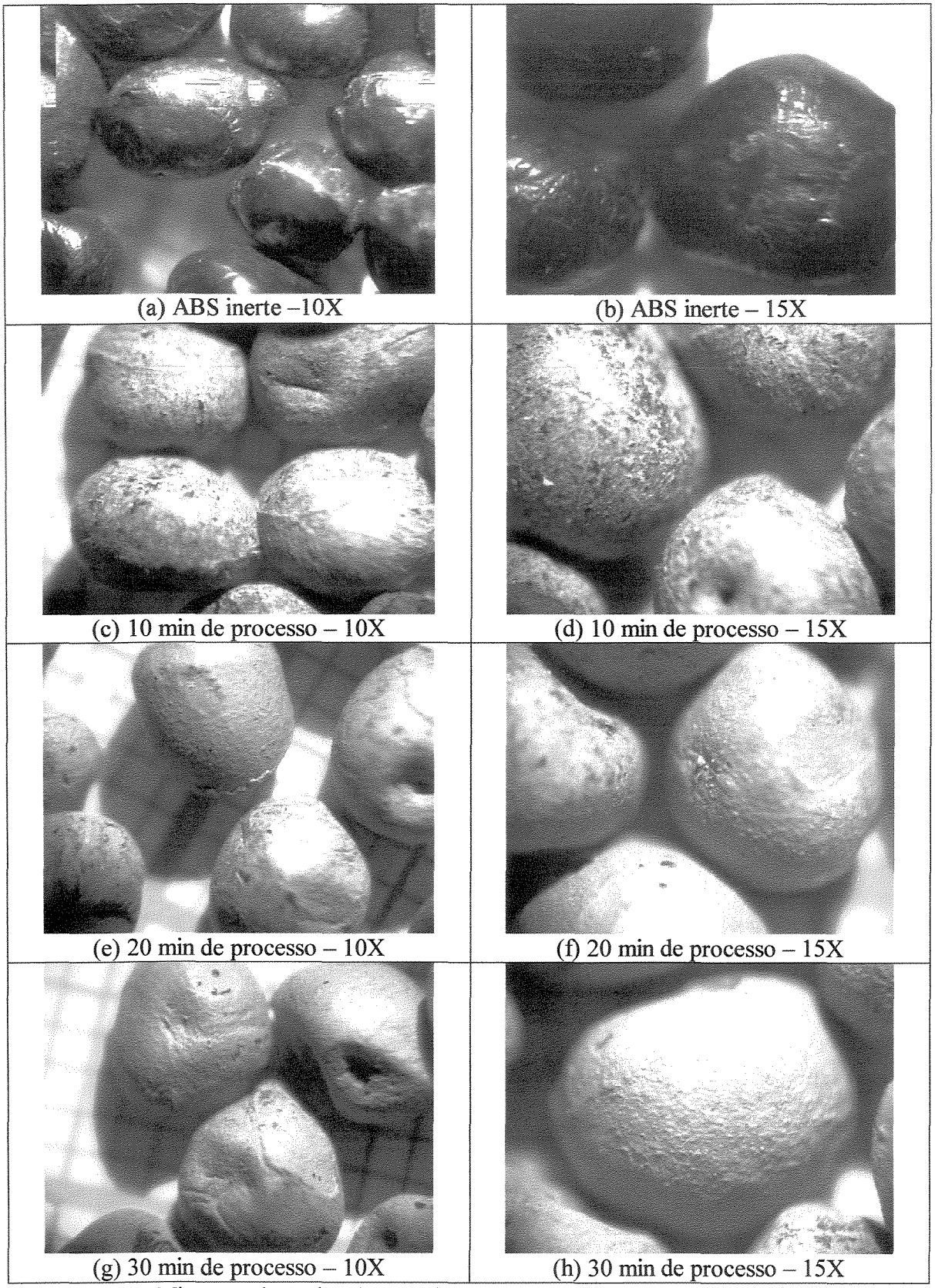
(a) ABS inerte – 10X (b) ABS inerte – 15X

(c) 10 min de processo – 10X (d) 10 min de processo – 15X

(e) 20 min de processo – 10X (f) 20 min de processo – 15X

(g) 30 min de processo – 10X (h) 30 min de processo – 15X

Figura A1-3 - Microscopia óptica de ABS inertes e recobertos com a suspensão 1 (rosa) – ensaio 1.



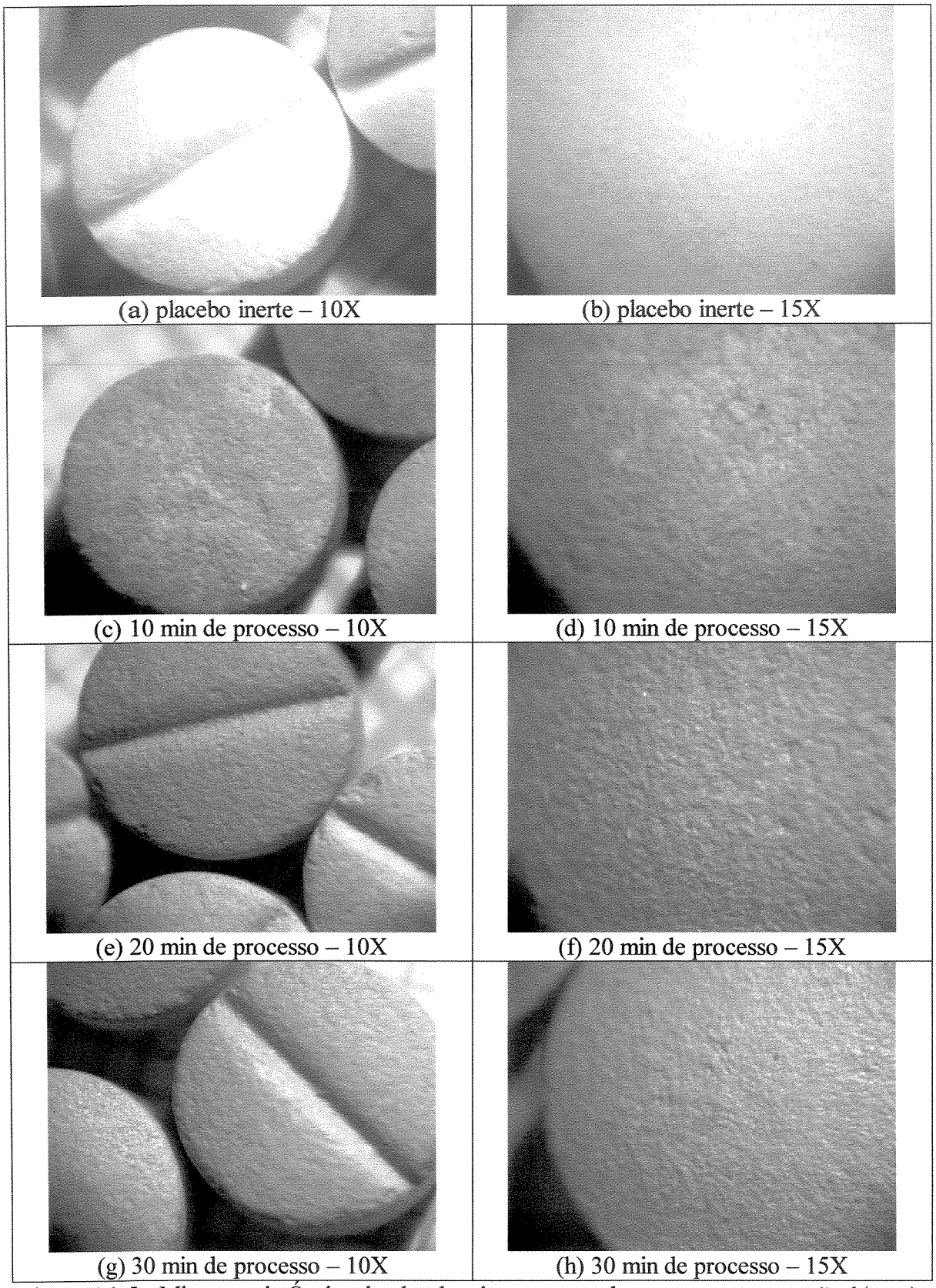
(a) ABS inerte –10X (b) ABS inerte – 15X

(c) 10 min de processo – 10X (d) 10 min de processo – 15X

(e) 20 min de processo – 10X (f) 20 min de processo – 15X

(g) 30 min de processo – 10X (h) 30 min de processo – 15X

Figura A1-4 - Microscopia óptica de ABS inertes e recobertos com a suspensão 1 (rosa) – ensaio 2.



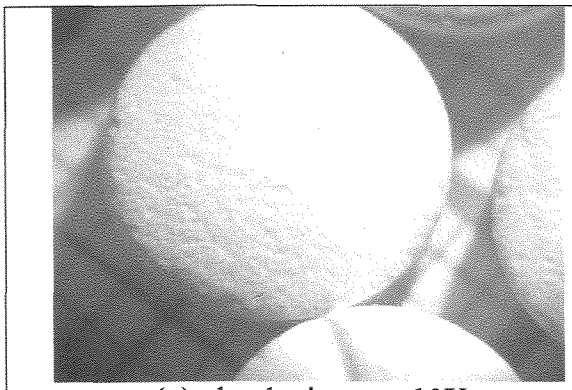
(a) placebo inerte – 10X (b) placebo inerte – 15X

(c) 10 min de processo – 10X (d) 10 min de processo – 15X

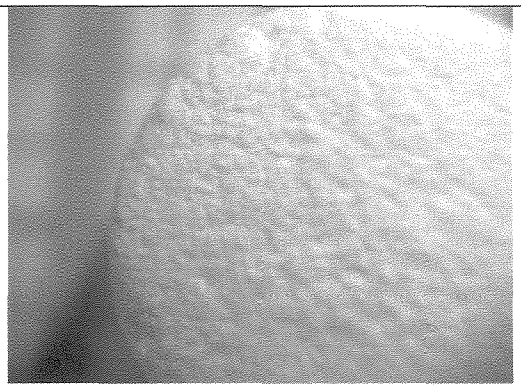
(e) 20 min de processo – 10X (f) 20 min de processo – 15X

(g) 30 min de processo – 10X (h) 30 min de processo – 15X

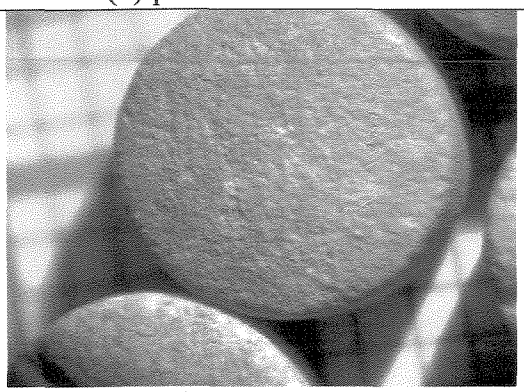
Figura A1-5 - Microscopia Óptica de placebos inertes e recobertos com a suspensão 1(rosa) – ensaio 1.



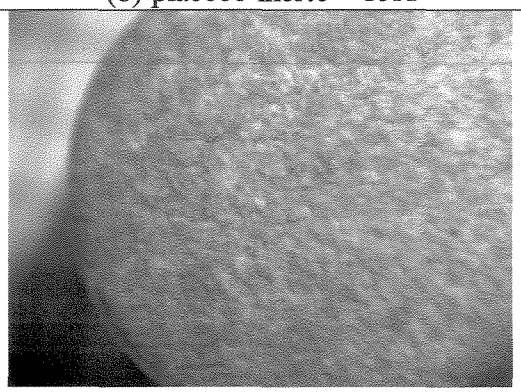
(a) placebo inerte – 10X



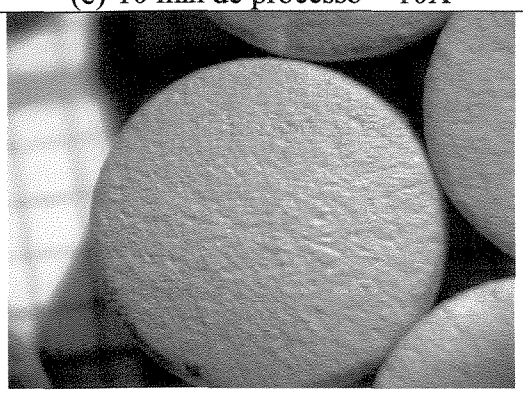
(b) placebo inerte – 15X



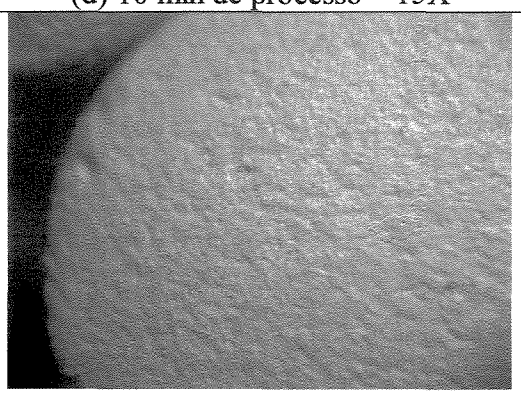
(c) 10 min de processo – 10X



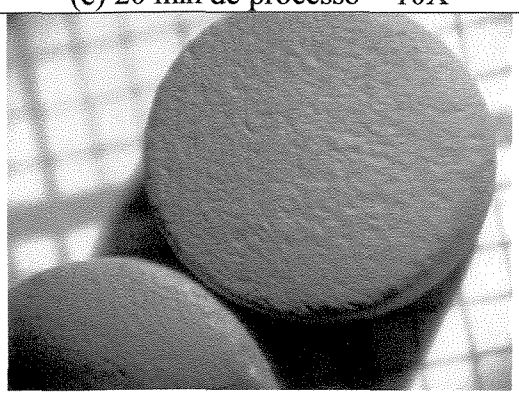
(d) 10 min de processo – 15X



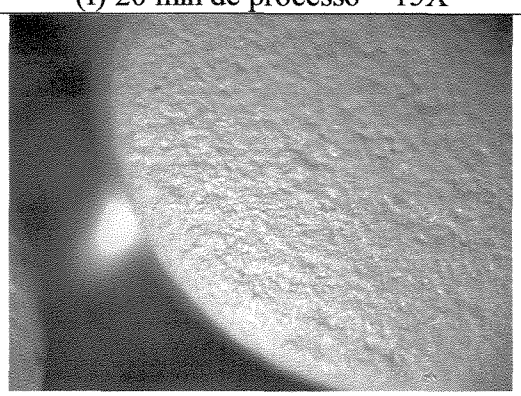
(e) 20 min de processo – 10X



(f) 20 min de processo – 15X

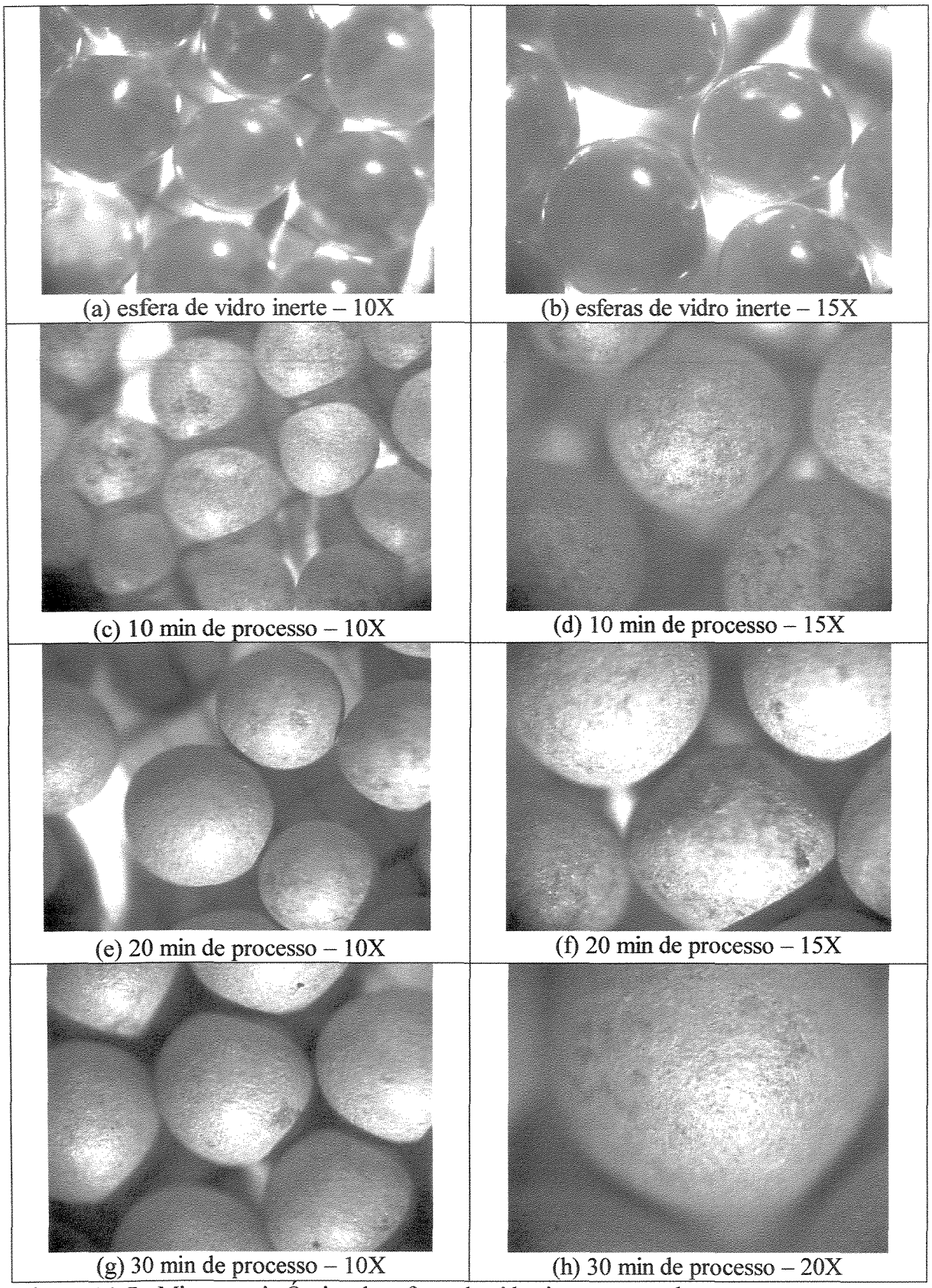


(g) 30 min de processo – 10X



(h) 30 min de processo – 15X

Figura A1-6 - Microscopia óptica de placebos inertes e recobertos com a suspensão 1 (rosa) – ensaio 2.



(a) esfera de vidro inerte – 10X

(b) esferas de vidro inerte – 15X

(c) 10 min de processo – 10X

(d) 10 min de processo – 15X

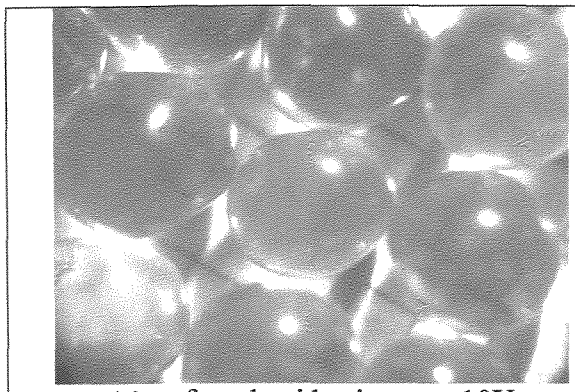
(e) 20 min de processo – 10X

(f) 20 min de processo – 15X

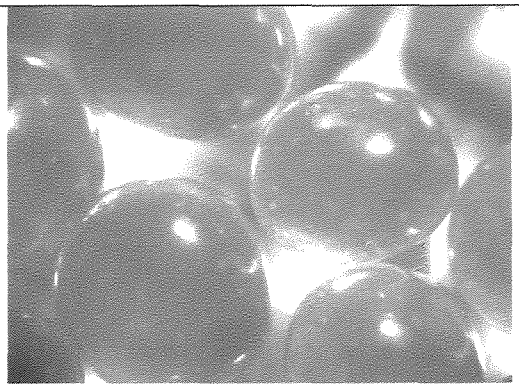
(g) 30 min de processo – 10X

(h) 30 min de processo – 20X

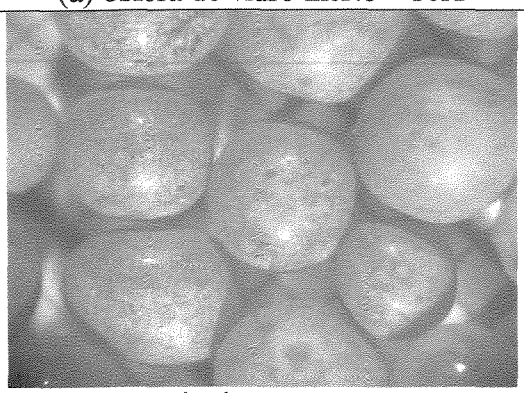
Figura A1-7 - Microscopia Óptica de esferas de vidro inertes e recobertas com a suspensão 2 (azul) – ensaio 1.



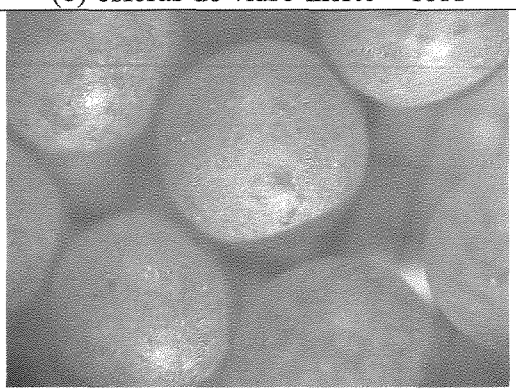
(a) esfera de vidro inerte – 10X



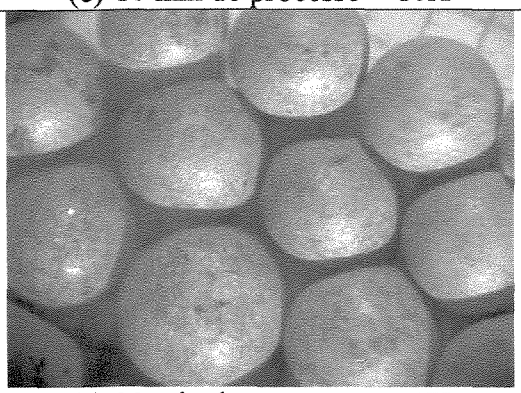
(b) esferas de vidro inerte – 15X



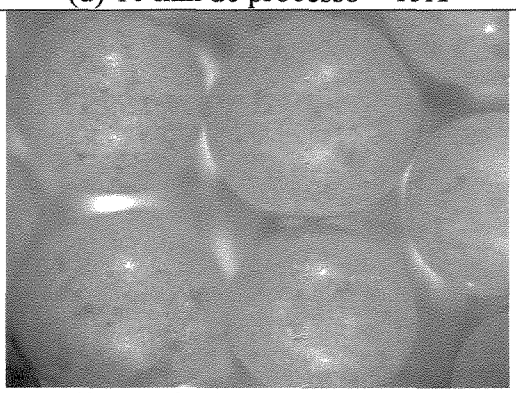
(c) 10 min de processo – 10X



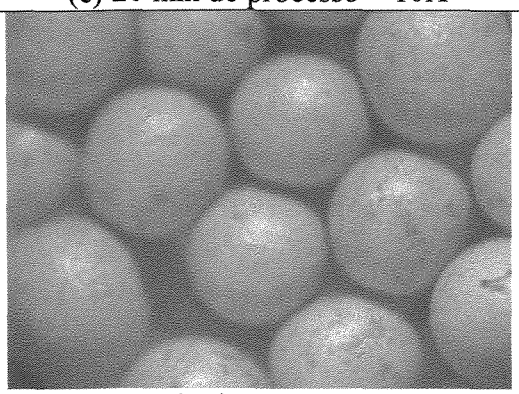
(d) 10 min de processo – 15X



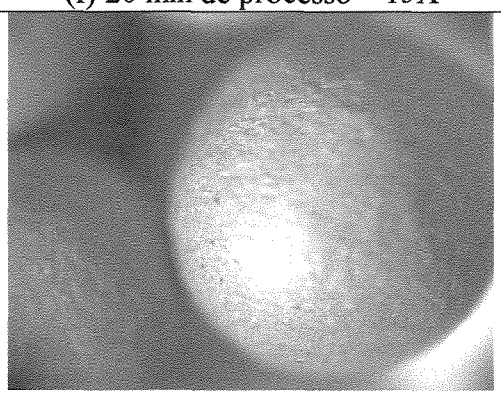
(e) 20 min de processo – 10X



(f) 20 min de processo – 15X

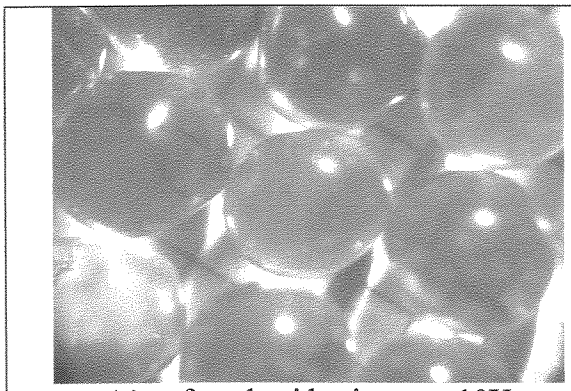


(g) 30 min de processo – 10X

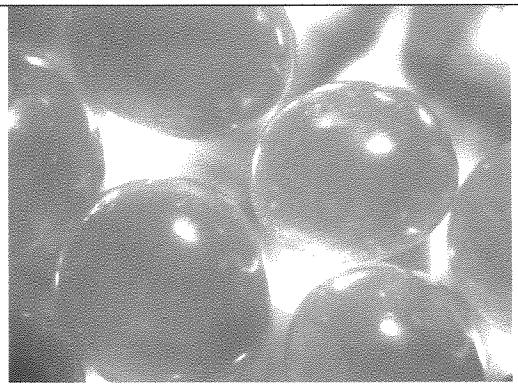


(h) 30 min de processo – 20X

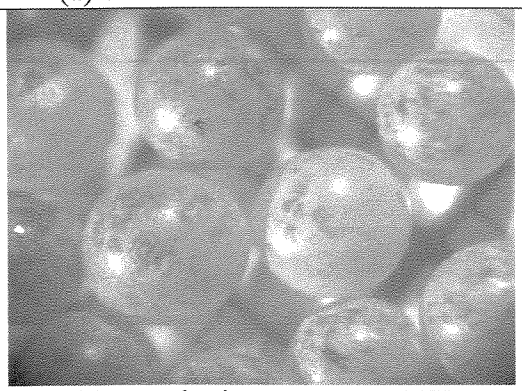
Figura A1-8 - Microscopia Óptica de esferas de vidro inertes e recobertas com a suspensão 2 (azul) – ensaio 2.



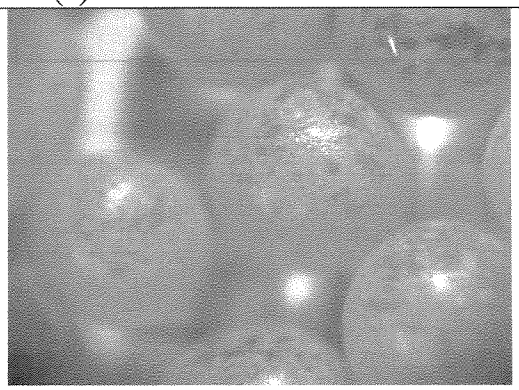
(a) esfera de vidro inerte – 10X



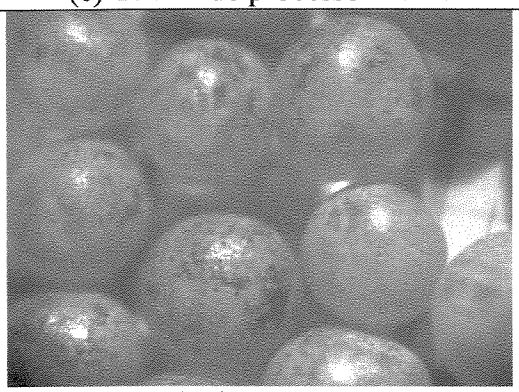
(b) esferas de vidro inerte – 15X



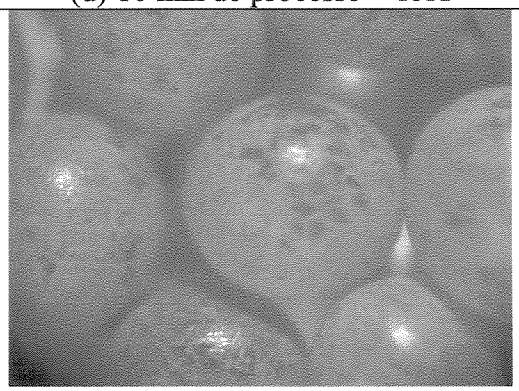
(c) 10 min de processo – 10X



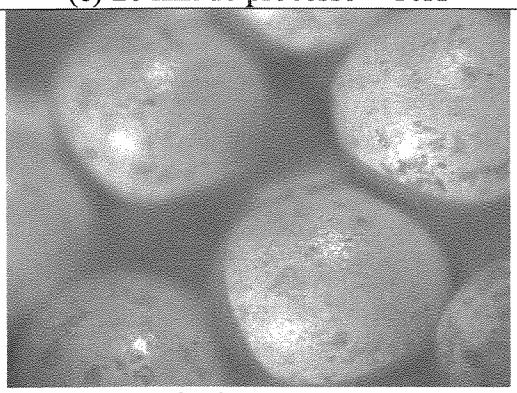
(d) 10 min de processo – 15X



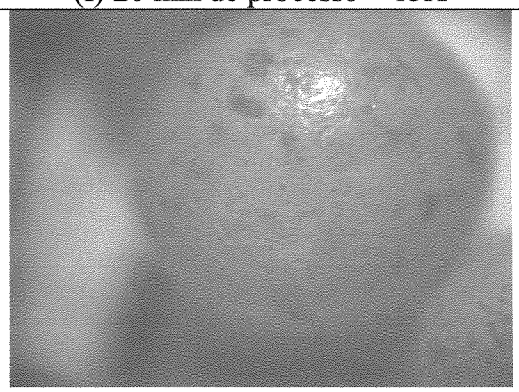
(e) 20 min de processo – 10X



(f) 20 min de processo – 15X

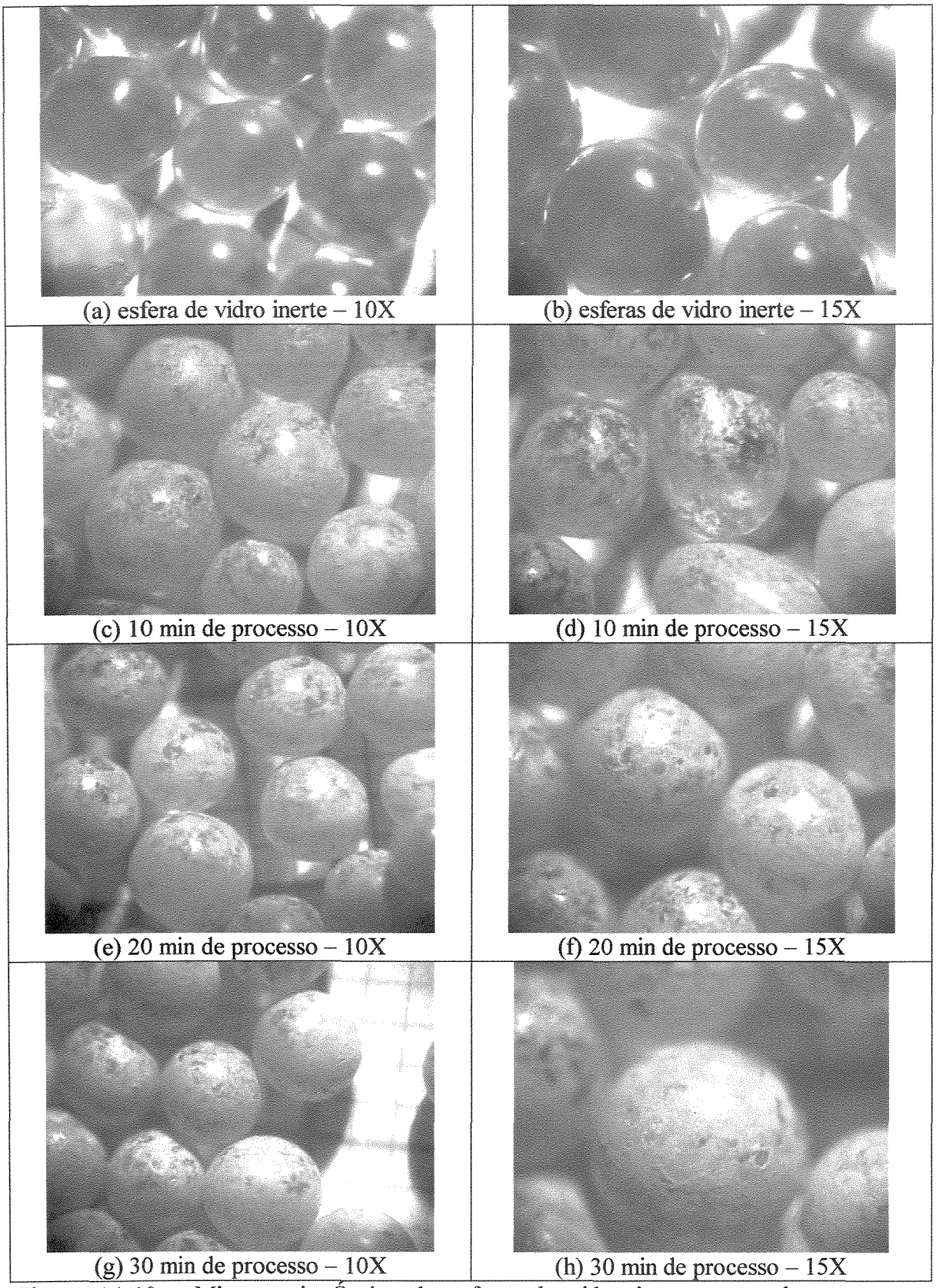


(g) 30 min de processo – 10X



(h) 30 min de processo – 15X

Figura A1-9 - Microscopia Óptica de esferas de vidro inertes e recobertas com a suspensão 3 (verde) – ensaio 1.



(a) esfera de vidro inerte – 10X

(b) esferas de vidro inerte – 15X

(c) 10 min de processo – 10X

(d) 10 min de processo – 15X

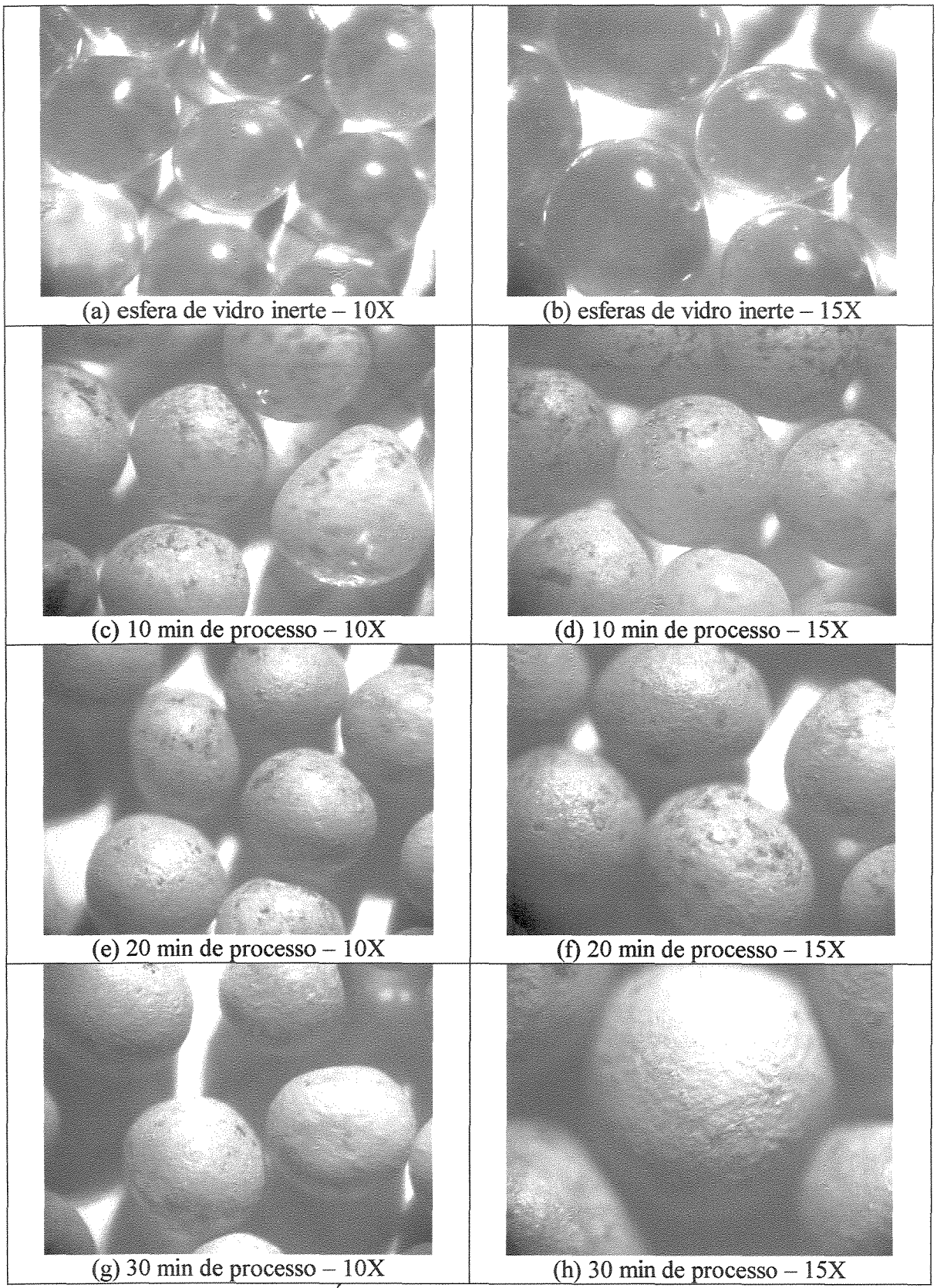
(e) 20 min de processo – 10X

(f) 20 min de processo – 15X

(g) 30 min de processo – 10X

(h) 30 min de processo – 15X

Figura A1-10 - Microscopia Óptica de esferas de vidro inertes e recobertas com a suspensão 3 (verde) – ensaio 2.



(a) esfera de vidro inerte – 10X

(b) esferas de vidro inerte – 15X

(c) 10 min de processo – 10X

(d) 10 min de processo – 15X

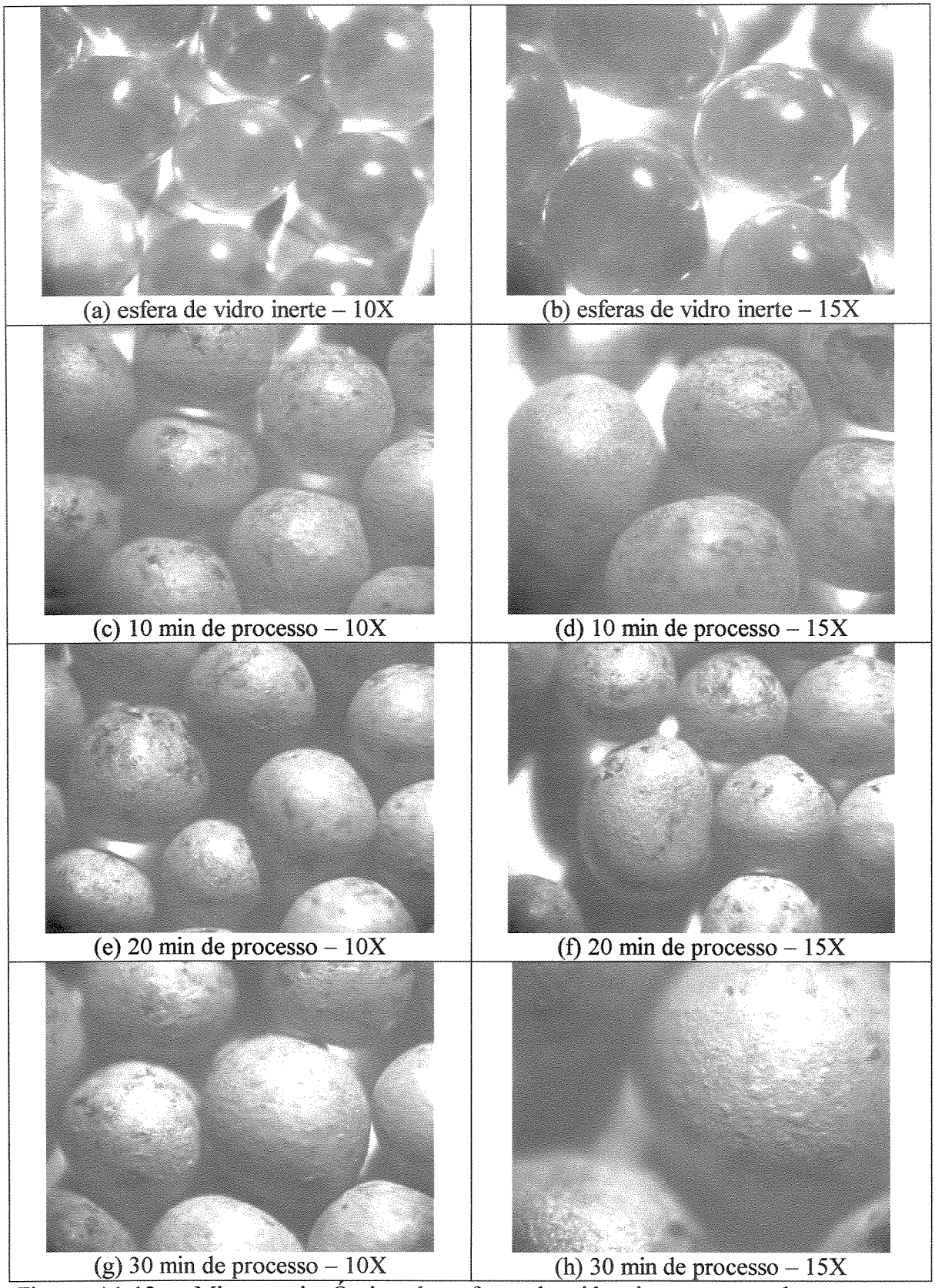
(e) 20 min de processo – 10X

(f) 20 min de processo – 15X

(g) 30 min de processo – 10X

(h) 30 min de processo – 15X

Figura A1-11 - Microscopia Óptica de esferas de vidro inertes e recobertas com a suspensão 4 (laranja) – ensaio 1.



(a) esfera de vidro inerte – 10X

(b) esferas de vidro inerte – 15X

(c) 10 min de processo – 10X

(d) 10 min de processo – 15X

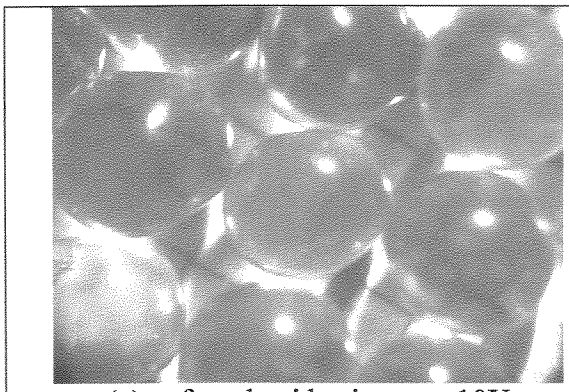
(e) 20 min de processo – 10X

(f) 20 min de processo – 15X

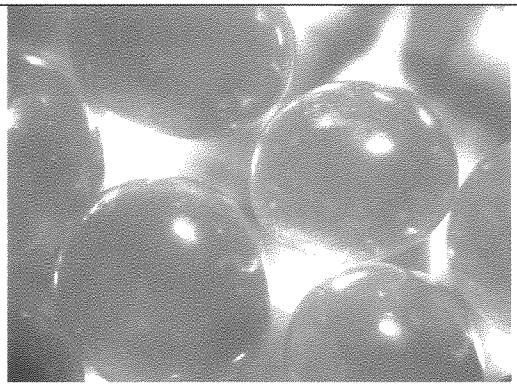
(g) 30 min de processo – 10X

(h) 30 min de processo – 15X

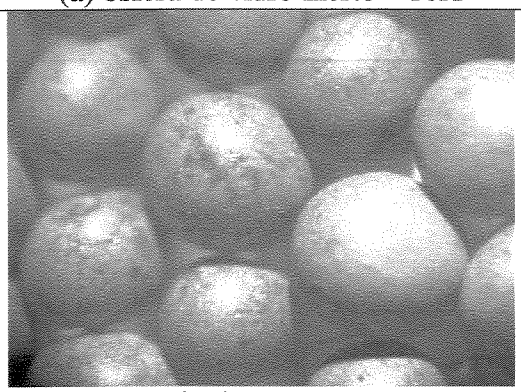
Figura A1-12 - Microscopia Óptica de esferas de vidro inertes e recobertas com a suspensão 4 (laranja) – ensaio 2.



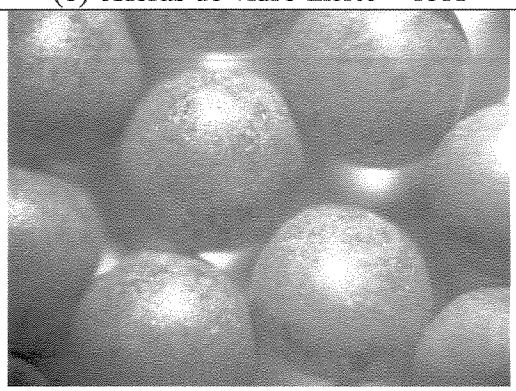
(a) esfera de vidro inerte – 10X



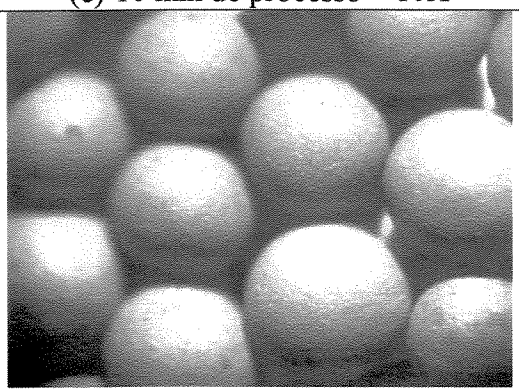
(b) esferas de vidro inerte – 15X



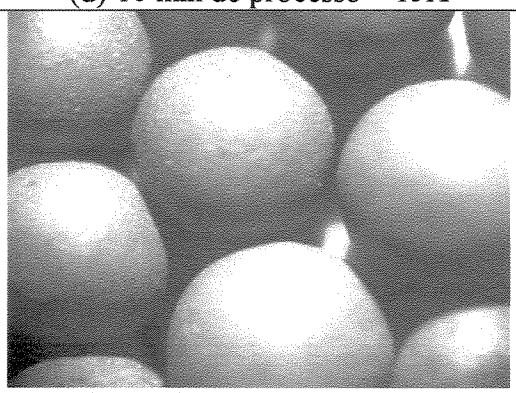
(c) 10 min de processo – 10X



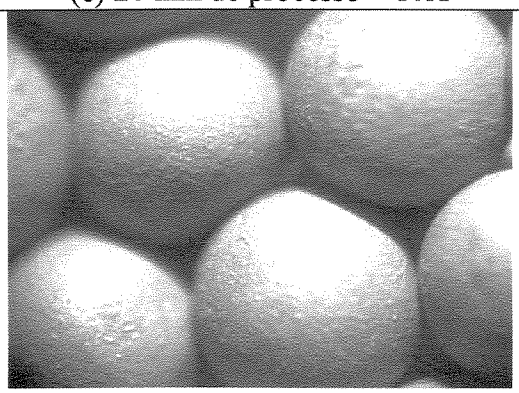
(d) 10 min de processo – 15X



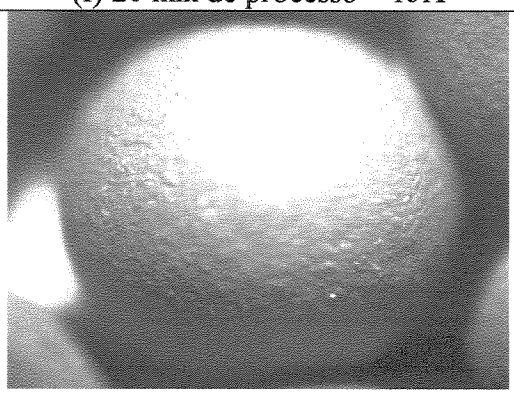
(e) 20 min de processo – 10X



(f) 20 min de processo – 15X

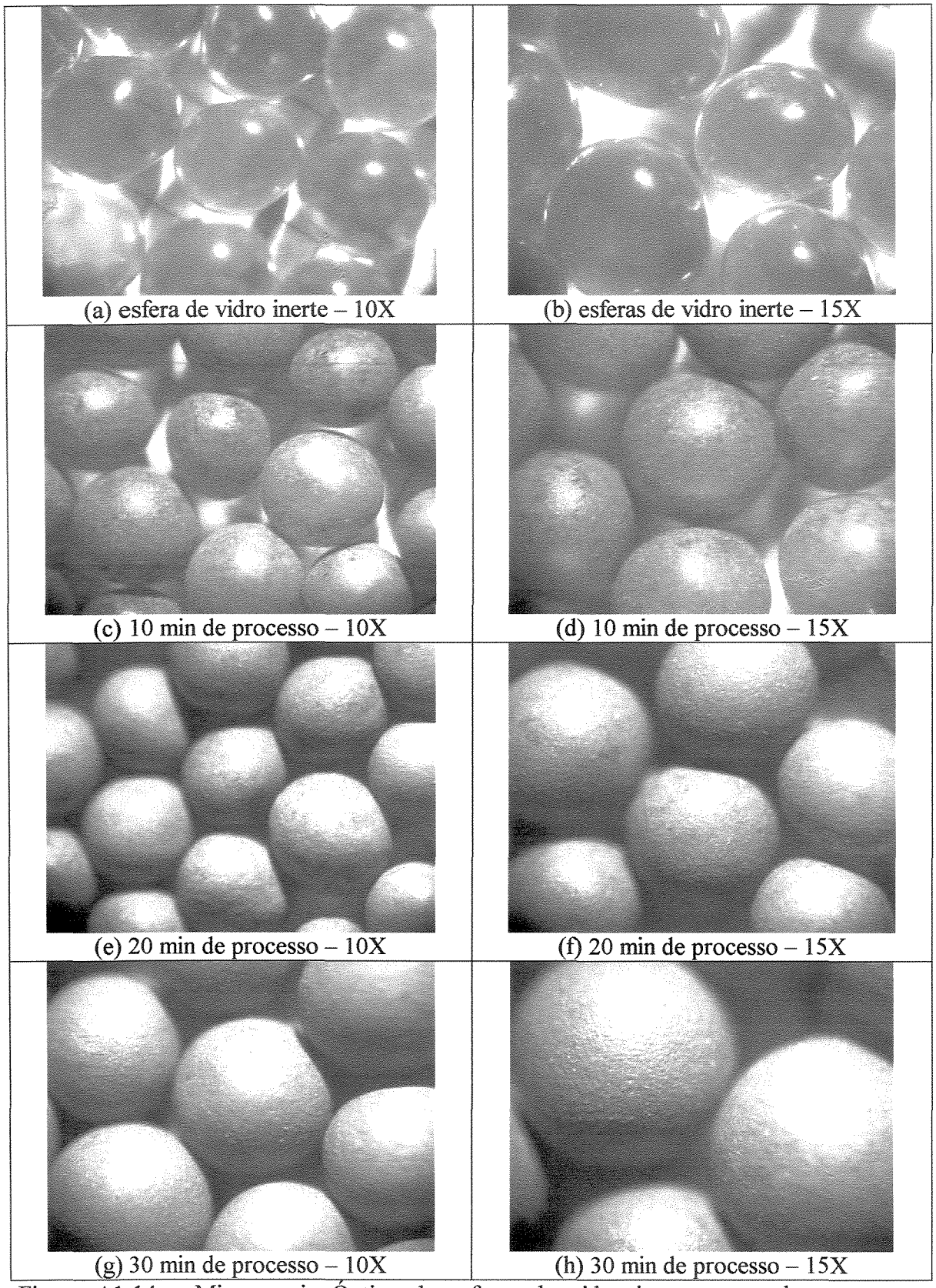


(g) 30 min de processo – 10X



(h) 30 min de processo – 15X

Figura A1-13 - Microscopia Óptica de esferas de vidro inertes e recobertas com a suspensão 5 (roxo) – ensaio 1.



(a) esfera de vidro inerte – 10X

(b) esferas de vidro inerte – 15X

(c) 10 min de processo – 10X

(d) 10 min de processo – 15X

(e) 20 min de processo – 10X

(f) 20 min de processo – 15X

(g) 30 min de processo – 10X

(h) 30 min de processo – 15X

Figura A1-14 - Microscopia Óptica de esferas de vidro inertes e recobertas com a suspensão 5 (roxo) – ensaio 2.

ANEXO 2 - DADOS ESTATÍSTICOS DAS REGRESSÕES DAS CURVAS PSEUDO-REOLÓGICAS DAS SUPENSÕES DE RECOBRIMENTO

Suspensão 1 (rosa):

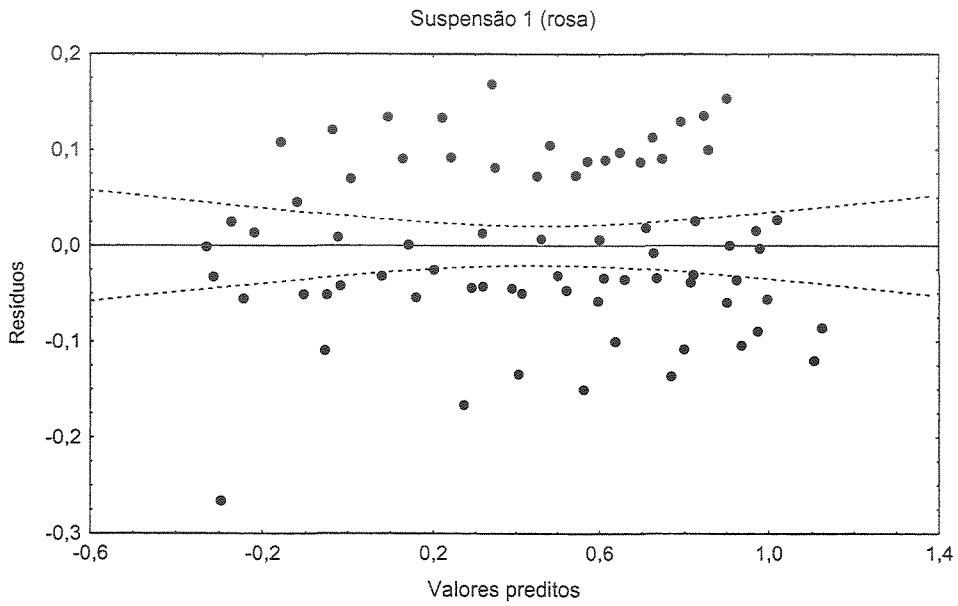


Figura A2-1 - Distribuição de resíduos da regressão para a suspensão 1 (rosa).

Tabela A2-1 – Análise de Variância para a suspensão 1 (rosa).

	Soma quadrática	Graus de liberdade	Média quadrática	Fcalculado
Regressão	11,59718	1	11,59718	1513,23
Resíduos	0,54413	71	0,00766	Ftabelado (1,71)
Total	12,14131			4,00

Suspensão 2 (azul):

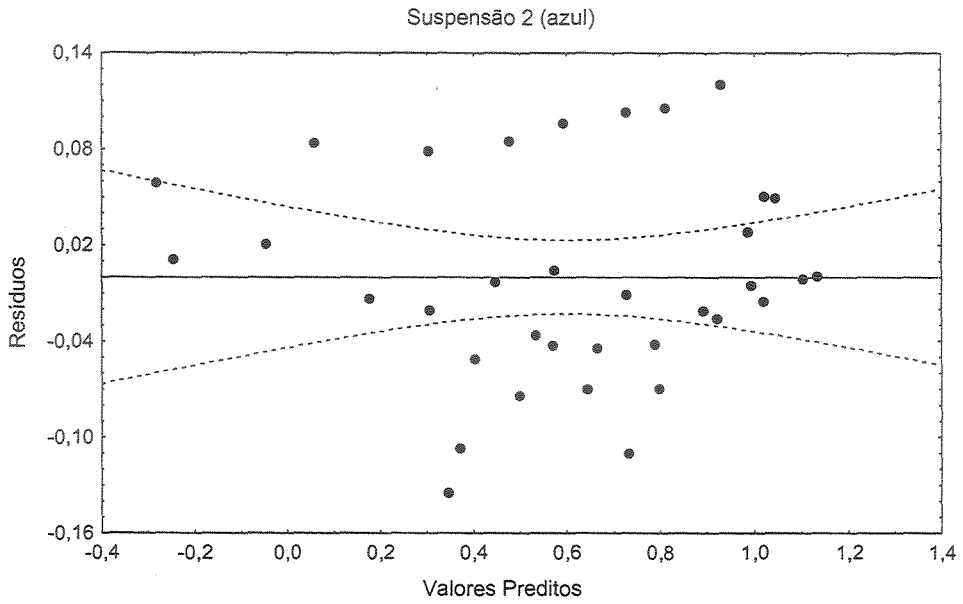


Figura A2-2 - Distribuição de resíduos da regressão para a suspensão 2 (azul).

Tabela A2-2 – Análise de Variância para a suspensão 2 (azul).

	Soma quadrática	Graus de liberdade	Média quadrática	Fcalculado
Regressão	4,62888	1	4,62888	1055,44
Resíduos	0,14473	33	0,00439	Ftabelado (1,71)
Total	4,773607			4,15

Suspensão 3 (verde):

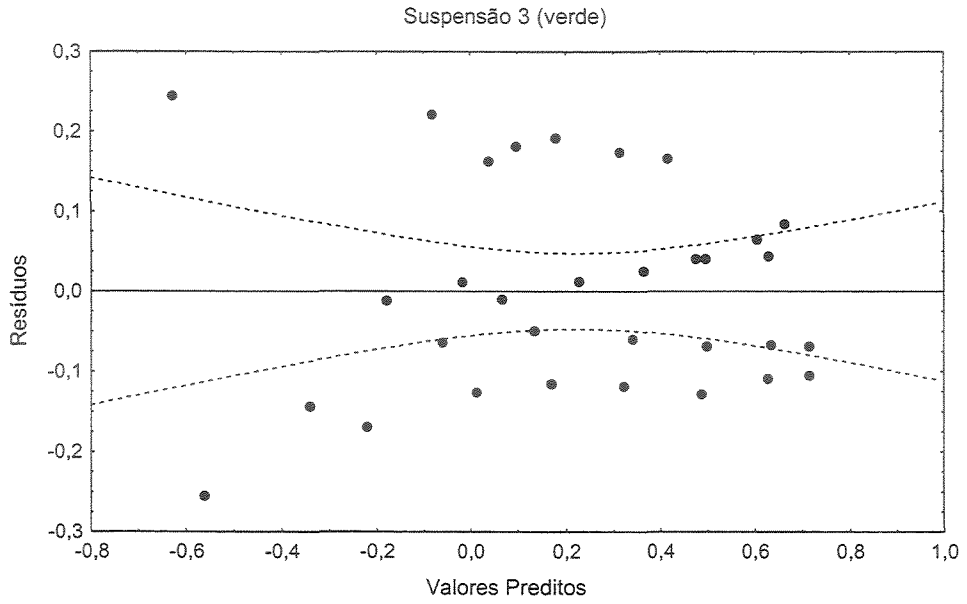


Figura A2-3 - Distribuição de resíduos da regressão para a suspensão 3 (verde).

Tabela A2-3 – Análise de Variância para a suspensão 3 (verde).

	Soma quadrática	Graus de liberdade	Média quadrática	Fcalculado
Regressão	4,06934	1	4,06934	308,98
Resíduos	0,50059	38	0,01317	Ftabelado (1,71)
Total	4,56993			4,10

Suspensão 4 (laranja):

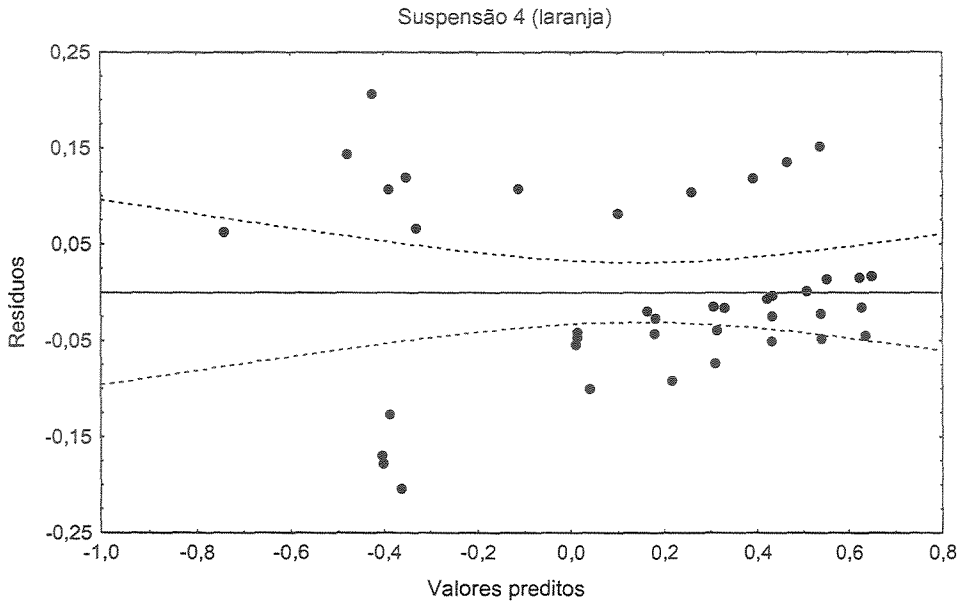


Figura A2-4 - Distribuição de resíduos da regressão para a suspensão 4 (laranja).

Tabela A2-4 – Análise de Variância para a suspensão 4 (laranja).

	Soma quadrática	Graus de liberdade	Média quadrática	Fcalculado
Regressão	5,88194	1	5,88197	649,86
Resíduos	0,34394	38	0,00905	Ftabelado (1,38)
Total	6,22591			4,10

Suspensão 5 (roxo):

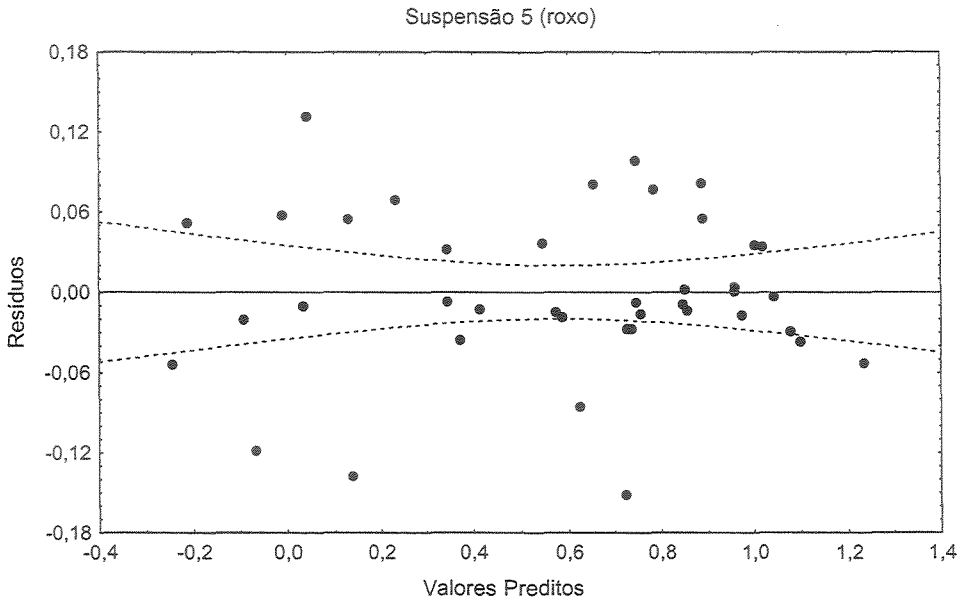


Figura A2-5 - Distribuição de resíduos da regressão para a suspensão 5 (roxo).

Tabela A2-5 – Análise de Variância para a suspensão 5 (roxo).

	Soma quadrática	Graus de liberdade	Média quadrática	Fcalculado
Regressão	6,41153	1	6,41153	1693,89
Resíduos	0,14383	38	0,003785	Ftabelado (1,38)
Total	6,55536			4,10