UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

Desenvolvimento de Processo de Recobrimento de Uréia com Enxofre Utilizando Leito de Jorro Bidimensional

Autor: Gamel Said Eduardo Ayub

Campinas - SP 1997

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

Desenvolvimento de Processo de Recobrimento de Uréia com Enxofre Utilizando Leito de Jorro Bidimensional

Autor: Gamel Said Eduardo Ayub

Tese Apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química como Requisito Parcial, para Obtenção do Título de Doutor em Engenharia Química.

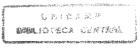
Área de Concentração: Engenharia de Processos

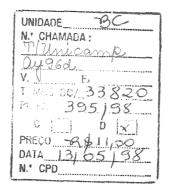
Orientador (a): Profa. Dra. Sandra Cristina dos Santos Rocha

Campinas - SP

1997







CM-00110907-1

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

Ay96d

Ayub, Gamel Said Eduardo

Desenvolvimento de processo de recobrimento de uréia com enxofre utilizando leito de jorro bidimensional / Gamel Said Eduardo Ayub.--Campinas, SP: [s.n.], 1997.

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

1. Revestimentos. 2. Fertilizantes nitrogenados. 3. Processos de fabricação. 4. Uréia como fertilizante. 5. Enxofre. 6. Processo de leito de jorro. I. Rocha, Sandra Cristina dos Santos. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

- 73...

Esta versão	corresponde à re	dação final da Te	se de Doutorado	defendida
pelo Engenheiro (Químico Gamel S a	aid Eduardo Ayul	b e aprovada pela	Comissão
Julgadora em 13/0	5/1997.			
Orientadora:	Jal	Rocha		
Prof	^a Dr ^a Sandra Cristi	na dos Santos Rocl	ha	

Tese defendida e aprovada em 13 de maio de 1997 pela Banca Examinadora, constituída pelos seguintes professores:

Prof^a. Dr^a. Sandra Cristina dos Santos Rocha FEQ/ UNICAMP - Orientadora Prof^a . Dr^a Gisella Maria Zanin FEQ/ UEM Prof. Dr. Nehemias Curvelo Pereira FEQ/ UEM Prof^a. Dr^a. Florencia Cecília Menegalli UNICAMP

De que valeria a obstinação do saber se ele assegurasse apenas a aquisição dos conhecimentos e não, de certa maneira, e tanto quanto possível, o descaminho daquele que conhece?

Existem momentos na vida onde a questão de saber se se pode pensar diferentemente do que se pensa, e perceber diferentemente do que se vê, é indispensável para continuar a olhar ou a refletir.

Michel Foucault

À minha esposa Marina, cuja compreensão, amor e paciência auxiliaram-me a seguir adiante, e à nossa querida Nicole que com sua chegada trouxe um novo sentido às nossas vidas; mulheres e colunas de minha existência.

AGRADECIMENTOS

Neste momento, é natural que muitas sejam as lembranças e pouca a capacidade de ordená-las fielmente. Mesmo assim, algumas delas emergem de imediato, pela cumplicidade que possuem ou possuíram com este trabalho. No entanto esses agradecimentos pretendem, destacando um pequeno conjunto de pessoas e entidades, estender-se a todas aquelas que direta ou indiretamente ajudaram-me nesta longa empreitada.

Inicio com os meus pais, Eduardo Ayub Daza e Maria Luiza Monastério de Ayub, pelo incentivo, apoio e carinho recebido nos instantes mais árduos da minha vida.

Do mesmo modo aos meus irmãos Eduardo, Omar, Miguel e Shirley, com carinho e gratidão.

Ao amigo André Perrucci pelo apoio nos momentos difíceis e inestimável auxílio na realização deste feito.

À aluna de iniciação científica Sandra pela confecção dos desenhos e auxílio na edição deste trabalho.

À Helenice e Carlos pela colaboração na impressão da tese.

Aos técnicos Celso e Fábio pelo auxílio prestado na construção do equipamento e testes laboratoriais.

À FAPESP e CNPq que propiciaram o projeto e a bolsa de estudos, respectivamente, possibilitando a minha dedicação ao cumprimento desta obra.

À ULTRAFERTIL S/A pela doação de materiais utilizados no desenvolvimento dos experimentos.

Por fim, sou especialmente grato à Prof^a Dr^a Sandra Cristina dos Santos Rocha pela amizade e oportunidade de realização deste trabalho.

ÍNDICE

DEDICATÓRIA	II
AGRADECIMENTOS	III
ÍNDICE DE FIGURAS	VIII
ÍNDICE DE TABELAS	XVI
RESUMO	XVIII
CAPÍTULO 1	1
INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO 2	4
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1 O LEITO DE JORRO	4
2.2 CONDIÇÕES NECESSÁRIAS PARA O JORRO	5
2.3 MECANISMO DE TRANSIÇÃO	8
2.4 MODIFICAÇÕES NO PROJETO DO LEITO DE JORRO	10
2.5 FERTILIZANTES	11
2.5.1 Classificação dos Fertilizantes	12
2.5.2 Fertilizantes Nitrogenados	14
2.5.3 Uréia	17
2.5.3.1 Obtenção da Uréia	18
2.5.3.2 Comportamento da Uréia no Solo	20
2.5.3.3 Hidrólise e Nitrificação	21
2.5.3.4 Lixiviação e Volatilização da Amônia	22
2.5.4 Enxofre	24

2.5.4.1 Importância do Enxofre nas Plantas	25
2.5.4.2 Fertilizantes Contendo Enxofre	26
2.6 RECOBRIMENTO DE PARTÍCULAS	28
2.6.1 Recobrimento de Partículas em Leito de Jorro	28
2.6.2 Recobrimento de Uréia	38
2.6.2.1 Processo Convencional de Recobrimento de Uréia com	
Enxofre	39
2.6.2.2 Processo Alternativo: Recobrimento de Uréia com Enxofre en	n
Leito de Jorro	41
NOMENCLATURA	43
CAPÍTULO 3	46
MATERIAIS, EQUIPAMENTOS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS	46
3.1 MATERIAIS	46
3.1.1 Classificação da Partícula de Uréia	50
3.2 EQUIPAMENTOS	52
3.2.1 Projeto e Montagem do Leito de Jorro Bidimensional	53
3.2.2 Sistema de Alimentação e Controle da Vazão de Ar de Jorro	56
3.2.2.1 Sistema e Controle do Aquecimento do Ar de Jorro	56
3.2.2.2 Calibração dos Transdutores de Pressão e da Placa de	
Orificio do Ar de Jorro	59
3.2.3 Sistema de Alimentação e Controle do Ar de Atomização	63
3.2.3.1 Sistema e Monitoramento do Aquecimento do Ar de	
Atomização	64
3.2.3.2 Calibração da Placa de Orifício de Ar de Atomização	66
3.2.4 Sistema de Fusão do Enxofre	67
3.2.5 Sistema de Alimentação do Enxofre	69
3.2.6 Sistema de Exaustão	74
3.2.7 Ciclone	75
3.2.8 Atomizador	76

3.2.9 Sistema de Retirada de Amostras	79
3.2.10 Sistema de Aquisição de Dados	80
3.2.11 Painel de Controle	82
3.2.12 Equipamentos Auxiliares	84
3.3 DESCRIÇÃO DO SISTEMA EXPERIMENTAL	85
3.4 MÉTODOS EXPERIMENTAIS	87
3.4.1 Determinação da Vazão de Jorro Mínimo	87
3.4.2 Operação do Leito	87
3.4.3 Condições de Operação	88
3.4.4 Variáveis do Processo - Planejamento Fatorial	89
3.4.5 Determinação do Crescimento da Partícula e Eficiência do	
Recobrimento	90
3.4.6 Metodologia para a Determinação da Qualidade do Produto	95
NOMENCLATURA	97
CAPÍTULO 4	99
RESULTADOS E DISCUSSÃO	99
4.1 DETERMINAÇÃO DA VAZÃO DE JORRO MÍNIMO	99
4.2 ANÁLISE DO PROCESSO DE RECOBRIMENTO	101
4.2.1 Taxa de Crescimento da Partícula de Uréia, K ₁ , e Eficiência do	
Recobrimento, η	101
	107
4.2.2 Determinação da Qualidade do Produto, D _{25%}	109
4.2.2 Determinação da Qualidade do Produto, D_{25%}4.3 ANÁLISE DOS RESULTADOS SEGUNDO O PLANEJAMENTO FATORIAL	
4.3 Análise dos Resultados Segundo o Planejamento Fatorial	109
4.3 ANÁLISE DOS RESULTADOS SEGUNDO O PLANEJAMENTO FATORIAL 4.3.1 Considerações Preliminares	109
 4.3 ANÁLISE DOS RESULTADOS SEGUNDO O PLANEJAMENTO FATORIAL 4.3.1 Considerações Preliminares	109 111
 4.3 ANÁLISE DOS RESULTADOS SEGUNDO O PLANEJAMENTO FATORIAL 4.3.1 Considerações Preliminares	109 111 112

4.5 ANÁLISE DA QUALIDADE DO PRODUTO, ATRAVÉS DO VALOR DE $\mathrm{D}_{25\%}$	139
NOMENCLATURA	158
CAPÍTULO 5	159
CONCLUSÕES	159
CAPÍTULO 6	163
SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS	163
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	165
ABSTRACT	172

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 Diagrama Esquemático de um Leito de Jorro	5
Figura 2.2 Transição de Fase com o Aumento da Velocidade do Fluido	6
Figura 2.3 a, b, c e d Diagramas de Fase para Areia, Trigo e Semicoke, Gishle	er
e Mathur, (1957)	
Figura 2.4 Curva Característica de Queda de Pressão no Leito versus	
Velocidade Superficial do fluido, Madonna et al (1991)	8
Figura 2.5 Conversão da Amônia em Diversos Tipos de Fertilizantes	15
Figura 2.6 A Configuração em Forma de "Coroa" do Anel de Oito Membros d	le
Átomos de Enxofre Ortorrômbico e Monoclínico.	24
Figura 2.7 Resposta de Gramíneas e Algodoeiro ao Enxofre quanto Cultivados	S
em Vaso com Terra de Arenito (Malavolta, 1979)	27
Figura 2.8 Queda de Pressão no Leito versus a Vazão de Ar durante o	
Recobrimento de Comprimidos para uma Carga de 1600 g e	
Inclinação da Base Cônica de 45°, Taranto (1992)	35
Figura 2.9 Queda de Pressão no Leito versus a Vazão de Ar durante o	
Recobrimento de Comprimidos para uma Carga de 1200 g e	
Inclinação da Base Cônica de 30°, Taranto (1991)	36
Figura 2.10 Fluxograma do Processo TVA para Recobrimento de Uréia com	
Enxofre e Cera Selante	40
Figura 3.1 Classificação das Partículas Segundo Geldart (1973)	50
Figura 3.2 Esquema do Leito Bidimensional	53
Figura 3.3 Esquema em Detalhe do Leito Bidimensional	55
Figura 3.4 Resistência de Porcelana.	57
Figura 3.5Aquecedor do Ar de Jorro	58
Figura 3.6 Meriam LFE	59
Figura 3.7 Sistema Utilizado para Calibração da Placa de Orifício e dos	
Transdutores de Pressão.	61
Figura 3.8 Equipamentos para Controle do Ar de Atomização	63

Figura 3.9 Sistema Experimental de Aquecimento Empregado	.64
Figura 3.10 Sistema de Aquecimento do Ar de Atomização. Vista em corte e	
perspectiva	65
Figura 3.11 Sistema de Fusão do Enxofre	.67
Figura 3.12 Coleira de Resistências	68
Figura 3.13 Controlador e Indicador de Temperatura	69
Figura 3.14 Bomba Peristáltica	69
Figura 3.15 Bomba Peristática Utilizada para o Bombeamento do Fluido de	
Aquecimento - Silicone.	70
Figura 3.16 Sistema Experimental Utilizado para Manutenção do Enxofre	
Liquefeito	71
Figura 3.17 Sistema de Manutenção do Enxofre Fundido Utilizando Resistência	
Elétrica	73
Figura 3.18 Sistema de Exaustão	74
Figura 3.19 Ciclone	75
Figura 3.20 Vista Interna do Atomizador	76
Figura 3.21 Atomizador Inicialmente Utilizado	77
Figura 3.22 Atomizador Modificado	78
Figura 3.23 Esquema do Coletor de Amostras: 1 -cilindro fixo; 2 - cilindro	
móvel, e 3 - câmara de coleta de amostra	79
Figura 3.24 Sistema de Aquisição de Dados	81
Figura 3.25 Painel de Controle	83
Figura 3.26 Esquema do Sistema Experimental Utilizado	86
Figura 3.27 Balanço de Massa de Sólidos no Leito	91
Figura 4.1 Vazão de Ar <i>versus</i> Queda de Pressão para o Leito Vazio	100
Figura 4.2 Vazão de Ar versus Queda de Pressão para o Leito com Partículas de	
Uréia, $M_0 = 1.300 \text{ g}$	100
Figura 4.3 Crescimento das Partículas de Uréia em Função do Tempo de	
Processo - Experimento 1	103

Figura 4.4 Crescimento das Partículas de Uréia em Função do Tempo de	
Processo - Experimento 2	4
Figura 4.5 Crescimento das Partículas de Uréia em Função do Tempo de	
Processo - Experimento 3	4
Figura 4.6 Crescimento das Partículas de Uréia em Função do Tempo de	
Processo - Experimento 4	5
Figura 4.7 Crescimento das Partículas de Uréia em Função do Tempo de	
Processo - Experimento 5	5
Figura 4.8 Crescimento das Partículas de Uréia em Função do Tempo de	
Processo - Experimento 6	6
Figura 4.9 Crescimento das Partículas de Uréia em Função do Tempo de	
Processo - Experimento 7	6
Figura 4.10 Crescimento das Partículas de Uréia em Função do Tempo de	
Processo - Experimento 8	7
Figura 4.11 Curva de Calibração para Determinação do Índice de Refração da	
Solução Aquosa de Uréia10	8
Figura 4.12 Gráfico de Probabilidade Normal para as Estimativas dos Efeitos no	
Planejamento 2 ³ sem Réplica, Realizado para a Cinética de	
Crescimento, K ₁ 11	7
Figura 4.13 Gráfico de Probabilidade Normal para as Estimativas dos Efeitos no	
Planejamento 2 ³ sem Réplica, Realizado para a Dissolução, D _{25%} 11	7
Figura 4.14 Gráfico de Resíduos versus a Ordem de Realização dos	
Experimentos Obtido para a Cinética de Crescimento, K ₁	6
Figura 4.15 Gráfico de Resíduos versus os Níveis do Fator Vazão de Enxofre,	
W _S , Obtido para a Cinética de Crescimento, K ₁ 12	7
Figura 4.16 Gráfico de Resíduos versus os Valores Ajustados Obtido para a	
Cinética de Crescimento, K ₁ 12	7
Figura 4.17 Gráfico de Probabilidade Normal para os Resíduos Obtido para a	
Cinética de Crescimento, K ₁ 12	8

Figura 4.18	Gráfico de Resíduos <i>versus</i> a Ordem de Realização dos
	Experimentos Obtido para a Dissolução, D _{25%}
Figura 4.19	Gráfico de Resíduos versus os Níveis do Fator Temperatura do Ar
	de Jorro, T _{AJ} , Obtido para a Dissolução, D _{25%} 129
Figura 4.20	Gráfico de Resíduos versus os Níveis do Fator Vazão de Ar
	Comprimido, W _{AC} , Obtido para a Dissolução, D _{25%}
Figura 4.21	Gráfico de Resíduos versus os Valores Ajustados Obtido para a
	Dissolução, D _{25%}
Figura 4.22	Gráfico de Probabilidade Normal para os Resíduos Obtido para a
	Dissolução, D _{25%}
Figura 4.23	Gráfico de Resíduos versus os Níveis do Fator Vazão de Ar
	Comprimido, W _{AC} , Obtido para a Dissolução, D _{25%} , para o Primeiro
	dia de Dissolução
Figura 4.24	Gráfico de Resíduos versus os Níveis do Fator Temperatura do Ar
	de Jorro, T _{AJ} , Obtido para a Dissolução, D _{25%} , para o Primeiro dia
	de Dissolução
Figura 4.25	Gráfico de Resíduos versus os Valores Ajustados Obtido para a
	Dissolução, D _{25%} , para o Primeiro dia de Dissolução133
Figura 4.26	Gráfico dos Efeitos Principais dos Fatores Vazão de Enxofre, W _S , e
	Vazão de Ar Comprimido, WAC, Obtido para a Cinética de
	Crescimento, K ₁ , Realizado para o Planejamento 2 ²
Figura 4.27	Gráfico do Efeito da Interação entre os Fatores Vazão de Enxofre,
	W _S , e Vazão de Ar Comprimido, W _{AC} , Obtido para a Cinética de
	Crescimento, K ₁ , Realizado para o Planejamento 2 ²
Figura 4.28	Gráfico dos Efeitos Principais dos Fatores Temperatura do Ar de
	Jorro, T _{AJ} , e Vazão de Ar Comprimido, W _{AC} , Obtido para a
	Dissolução, D _{25%} , Realizado para o Planejamento 2 ²
Figura 4.29	Gráfico do Efeito da Interação entre os Fatores Temperatura do Ar
	de Jorro, T_{AJ} , e Vazão de Ar Comprimido, W_{AC} , Obtido para a
•	Dissolução, D _{25%} , Realizado para o Planejamento 2 ²

Figura 4.30	Microscopia Eletrônica das Partículas de Uréia Recobertas com	
	Enxofre para o Experimento Número 4 e Tempo de Processo 4	
	minutos. Ampliação de 20x. Condições de Operação: W _S =33,9	
*	g/min, W _{ac} =1,4 m ³ /h, T _{aj} =69,0 °C	140
Figura 4.31	Microscopia Eletrônica das Partículas de Uréia Recobertas com	
	Enxofre para o Experimento Número 4 e Tempo de Processo 8	
	minutos. Ampliação de 20x. Condições de Operação: W_S =33,9	
	g/min, W _{ac} =1,4 m ³ /h, T _{aj} =69,0 °C	141
Figura 4.32	Microscopia Eletrônica das Partículas de Uréia Recobertas com	
	Enxofre para o Experimento Número 4 e Tempo de Processo 12	
	minutos. Ampliação de 20x. Condições de Operação: W_S =33,9	
	g/min, W _{ac} =1,4 m ³ /h, T _{aj} =69,0 °C.	141
Figura 4.33	Microscopia Eletrônica das Partículas de Uréia Recobertas com	
	Enxofre para o Experimento Número 4 e Tempo de Processo 18	
	minutos. Ampliação de 20x. Condições de Operação: W_S =33,9	
	g/min, W _{ac} =1,4 m ³ /h, T _{aj} =69,0 °C	142
Figura 4.34	Microscopia Eletrônica das Partículas de Uréia Não Recoberta.	
	Ampliação de 20x.	143
Figura 4.35	Microscopia Eletrônica da Superficie da Partícula de Uréia Não	
	Recoberta. Ampliação de 300x.	143
Figura 4.36	Microscopia Eletrônica da Superfície da Partícula de Uréia Não	
	Recoberta. Ampliação de 300x.	144
Figura 4.37	Microscopia Eletrônica da Superfície da Partícula de Uréia Não	
	Recoberta. Ampliação de 100x.	144
Figura 4.38	Microscopia Eletrônica da Partícula de Uréia Recoberta com	
	Enxofre para o Experimento Número 4 e Tempo de Processo 8	
	minutos. Ampliação de 300x. Condições de Operação: W_S =33,9	
	g/min, W _{ac} =1,4 m ³ /h, T _{aj} =69,0 °C	145
Figura 4.39	Microscopia Eletrônica da Partícula de Uréia Recoberta com	
	Envofre para o Evnerimento Número 4 e Tempo de Processo 18	

	minutos. Ampliação de 300x. Condições de Operação: W _S =33,9	
	g/min, W _{ac} =1,4 m ³ /h, T _{aj} =69,0 °C	145
Figura 4.40	Microscopia Eletrônica da Partícula de Uréia Recoberta com	
	Enxofre para o Experimento Número 4 e Tempo de Processo 12	
	minutos. Ampliação de 300x. Condições de Operação: W_S =33,9	
	g/min, W _{ac} =1,4 m ³ /h, T _{aj} =69,0 °C	146
Figura 4.41	Microscopia Eletrônica das Partículas de Uréia Recobertas com	
	Enxofre para o Experimento Número 8 e Tempo de Processo 4	
	minutos. Ampliação de 20x. Condições de Operação: W_S =33,9	
	g/min, W _{ac} =1,4 m ³ /h, T _{aj} =82,5 °C	147
Figura 4.42	Microscopia Eletrônica das Partículas de Uréia Recobertas com	
	Enxofre para o Experimento Número 8 e Tempo de Processo 8	
	minutos. Ampliação de 20x. Condições de Operação: W_S =33,9	
	g/min, W _{ac} =1,4 m ³ /h, T _{aj} =82,5 °C	148
Figura 4.43	Microscopia Eletrônica das Partículas de Uréia Recobertas com	
	Enxofre para o Experimento Número 8 e Tempo de Processo 12	
	minutos. Ampliação de 20x. Condições de Operação: W_S =33,9	
	g/min, W _{ac} =1,4 m ³ /h, T _{aj} =82,5 °C	148
Figura 4.44	Microscopia Eletrônica das Partículas de Uréia Recobertas com	
	Enxofre para o Experimento Número 8 e Tempo de Processo 16	
	minutos. Ampliação de 20x. Condições de Operação: W_S =33,9	
	g/min, W _{ac} =1,4 m ³ /h, T _{aj} =82,5 °C	149
Figura 4.45	Microscopia Eletrônica da Partícula de Uréia Recoberta com	
	Enxofre para o Experimento Número 8 e Tempo de Processo 4	
	minutos. Ampliação de 300x. Condições de Operação: W_S =33,9	
	g/min, W _{ac} =1,4 m ³ /h, T _{aj} =82,5 °C	149
Figura 4.46	Microscopia Eletrônica da Partícula de Uréia Recoberta com	
	Enxofre para o Experimento Número 8 e Tempo de Processo 8	
	minutos. Ampliação de 300x. Condições de Operação: W_S =33,9	
	g/min, W _{ac} =1,4 m ³ /h, T _{aj} =82,5 °C	150

Figura 4.47	Microscopia Eletrônica da Partícula de Uréia Recoberta com	
	Enxofre para o Experimento Número 8 e Tempo de Processo 12	
	minutos. Ampliação de 300x. Condições de Operação: W_S =33,9	
	g/min, W _{ac} =1,4 m ³ /h, T _{aj} =82,5 °C	0
Figura 4.48	Microscopia Eletrônica da Partícula de Uréia Recoberta com	
	Enxofre para o Experimento Número 8 e Tempo de Processo 16	
	minutos. Ampliação de 300x. Condições de Operação: W_S =33,9	
	g/min, W _{ac} =1,4 m ³ /h, T _{aj} =82,5 °C	1
Figura 4.49	Microscopia Eletrônica da Partícula de Uréia Recoberta com	
	Enxofre para o Experimento Número 1 e Tempo de Processo 19	
	minutos. Ampliação de 1000x. Condições de Operação: W_S =26,8	
	g/min, W _{ac} =1,0 m ³ /h, T _{aj} =69,0 °C	2
Figura 4.50	Microscopia Eletrônica da Partícula de Uréia Recoberta com	
	Enxofre para o Experimento Número 2 e Tempo de Processo 12	
	minutos. Ampliação de 1000x. Condições de Operação: W_S =33,9	
	g/min, W _{ac} =1,0 m ³ /h, T _{ai} =69,0 °C	2
	g/iiiii, wac 1,0 iii /ii, 1aj 09,0 C	
Figura 4.51	Microscopia Eletrônica da Partícula de Uréia Recoberta com	
Figura 4.51	•	
Figura 4.51	Microscopia Eletrônica da Partícula de Uréia Recoberta com	
Figura 4.51	Microscopia Eletrônica da Partícula de Uréia Recoberta com Enxofre para o Experimento Número 3 e Tempo de Processo 18	
	Microscopia Eletrônica da Partícula de Uréia Recoberta com Enxofre para o Experimento Número 3 e Tempo de Processo 18 minutos. Ampliação de 1000x. Condições de Operação: W _S =26,8	
	Microscopia Eletrônica da Partícula de Uréia Recoberta com Enxofre para o Experimento Número 3 e Tempo de Processo 18 minutos. Ampliação de 1000x. Condições de Operação: W_s =26,8 g/min, W_{ac} =1,4 m³/h, T_{aj} =69,0 °C	
	Microscopia Eletrônica da Partícula de Uréia Recoberta com Enxofre para o Experimento Número 3 e Tempo de Processo 18 minutos. Ampliação de 1000x. Condições de Operação: W _S =26,8 g/min, W _{ac} =1,4 m³/h, T _{aj} =69,0 °C	
	Microscopia Eletrônica da Partícula de Uréia Recoberta com Enxofre para o Experimento Número 3 e Tempo de Processo 18 minutos. Ampliação de 1000x. Condições de Operação: W _S =26,8 g/min, W _{ac} =1,4 m³/h, T _{aj} =69,0 °C	3
Figura 4.52	Microscopia Eletrônica da Partícula de Uréia Recoberta com Enxofre para o Experimento Número 3 e Tempo de Processo 18 minutos. Ampliação de 1000x. Condições de Operação: W _S =26,8 g/min, W _{ac} =1,4 m³/h, T _{aj} =69,0 °C	3
Figura 4.52	Microscopia Eletrônica da Partícula de Uréia Recoberta com Enxofre para o Experimento Número 3 e Tempo de Processo 18 minutos. Ampliação de 1000x. Condições de Operação: W_s =26,8 g/min, W_{ac} =1,4 m³/h, T_{aj} =69,0 °C	3
Figura 4.52	Microscopia Eletrônica da Partícula de Uréia Recoberta com Enxofre para o Experimento Número 3 e Tempo de Processo 18 minutos. Ampliação de 1000x. Condições de Operação: W _S =26,8-g/min, W _{ac} =1,4 m³/h, T _{aj} =69,0 °C	3
Figura 4.52	Microscopia Eletrônica da Partícula de Uréia Recoberta com Enxofre para o Experimento Número 3 e Tempo de Processo 18 minutos. Ampliação de 1000x. Condições de Operação: W _S =26,8-g/min, W _{ac} =1,4 m³/h, T _{aj} =69,0 °C	3
Figura 4.52 Figura 4.53	Microscopia Eletrônica da Partícula de Uréia Recoberta com Enxofre para o Experimento Número 3 e Tempo de Processo 18 minutos. Ampliação de 1000x. Condições de Operação: W _S =26,8 g/min, W _{ac} =1,4 m³/h, T _{aj} =69,0 °C	3

	minutos. Ampliação de 1000x. Condições de Operação: W _S =26,8	
	g/min, W _{ac} =1,4 m ³ /h, T _{aj} =82,5 °C	54
Figura 4.55	Microscopia Eletrônica da Partícula de Uréia Recoberta com	
	Enxofre para o Experimento Número 7 e Tempo de Processo 12	
	minutos. Ampliação de 1000x. Condições de Operação: W_S =33,9	
	g/min, W _{ac} =1,0 m ³ /h, T _{aj} =82,5 °C	55
Figura 4.56	Microscopia Eletrônica da Partícula de Uréia Recoberta com	
	Enxofre para o Experimento Número 8 e Tempo de Processo 4	
	minutos. Ampliação de 1000x. Condições de Operação: W_S =33,9	
	g/min, W _{ac} =1,4 m ³ /h, T _{aj} =82,5 °C	55
Figura 4.57	Microscopia Eletrônica da Partícula de Uréia Recoberta com	
	Enxofre para o Experimento Número 8 e Tempo de Processo 8	
	minutos. Ampliação de 1000x. Condições de Operação: W_S =33,9	
	g/min, W _{ac} =1,4 m ³ /h, T _{aj} =82,5 °C	56
Figura 4.58	Microscopia Eletrônica da Partícula de Uréia Recoberta com	
	Enxofre para o Experimento Número 8 e Tempo de Processo 12	
	minutos. Ampliação de 1000x. Condições de Operação: W_S =33,9	
	g/min, W _{ac} =1,4 m ³ /h, T _{aj} =82,5 °C	56
Figura 4.59	Microscopia Eletrônica da Partícula de Uréia Recoberta com	
	Enxofre para o Experimento Número 8 e Tempo de Processo 16	
	minutos. Ampliação de 1000x. Condições de Operação: W_S =33,9	
	g/min, W _{ac} =1,4 m ³ /h, T _{aj} =82,5 °C1	57

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1 Composição de Alguns Fertilizantes Nitrogenados	6
Tabela 2.2 Higroscopicidade de Fertilizantes Isolados e Misturados com Uréia	
a 30°C1	9
Tabela 2.3 Principais Características dos Adubos Contendo Enxofre	
(Malavolta, 1979)2	6
Tabela 2.4 Correlações Indicadas por Kurcharski e Kmiéc (1983) para	
Recobrimento em Leito de Jorro Cônico3	0
Tabela 3.1 Propriedades Físicas do Enxofre Elementar (Sander, 1984)4	6
Tabela 3.2 Distribuição Granulométrica da Uréia4	.9
Tabela 3.3 Propriedades Físicas da Uréia (Perry e Chilton, 1973)4	.9
Tabela 3.4 Condições de Operação Utilizadas na Realização dos Ensaios8	9
Tabela 3.5 Especificação dos Experimentos Realizados a partir do	
Planejamento Fatorial 2 ³ Completo9	0
Tabela 4.1 Equações de Ajuste dos Experimentos Realizados	12
Tabela 4.2 Valores da Taxa de Crescimento, K_1 , e Eficiência do Processo, $\eta \dots 10^{-1}$	13
Tabela 4.3 Dissolução da Partícula de Uréia com 25% em peso de Enxofre,	
D _{25%} 10	8
Tabela 4.4 Codificação Utilizada para Identificação dos Níveis dos Fatores11	0
Tabela 4.5 Condições de Operação e Respostas Obtidas11	0
Tabela 4.6 Estimativas dos Efeitos Principais dos Fatores e dos Efeitos das	
Interações Obtidas no Planejamento Experimental 2 ³ 11	1
Tabela 4.7 Análise de Variância para um Planejamento 2 ^K	4
Tabela 4.8 Análise de Variância para a Cinética de Crescimento, K ₁ -	
Planejamento Experimental 2 ³ 11	5
Tabela 4.9 Análise de Variância para a Dissolução, D _{25%} - Planejamento	
Experimental 2 ³ 11	.5
Tabela 4.10 Análise de Variância para a Cinética de Crescimento, K ₁ -	
Planejamento Experimental 2 ²	8

Tabela 4.11 Análise de Variância para a Dissolução, D _{25%} - Planeja	mento
Experimental 2 ²	119
Tabela 4.12 Codificação Determinada para o Planejamento Experir	nental 2 ² 124
Tabela 4.13 Compêndio dos Resultados Obtidos a partir do Planejas	mento
Experimental 2 ² para a Cinética de Crescimento, K ₁	125
Tabela 4.14 Compêndio dos Resultados Obtidos a partir do Planejas	mento
Experimental 2 ² para a Dissolução, D _{25%}	125

RESUMO

Neste trabalho objetivou-se o desenvolvimento de uma unidade experimental para revestimento de uréia com enxofre. Verificou-se quantitativamente a relação entre a qualidade do produto e as principais variáveis de operação tais como: temperatura do ar de jorro, vazão de enxofre e vazão do ar de atomização. Avaliou-se a cinética de crescimento da uréia e a eficiência do processo. Analisou-se a qualidade do produto, em termos de $D_{25\%}$ e através de microscopia eletrônica.

As partículas recobertas foram grânulos de uréia, com formato quase esférico. Como material de recobrimento foi utilizado o enxofre elementar, de uso agronômico e encontrado no mercado. O leito de jorro bidimensional foi projetado e construído em acrílico, para que se pudesse visualizar o fenômeno. Os experimentos foram realizados com ângulo de base de 60°, nas seguintes condições de operação: temperatura de ar de jorro de 69,0°C e 82,5°C, vazão de enxofre de 26,8g/min. e 33,9g/min. e vazão de ar de atomização de 1,0m³/h e 1,4m³/h. Um atomizador de duplo fluido com mistura interna foi instalado na base do leito, e o enxofre liquefeito foi atomizado em concorrente com o ar de jorro.

Para a realização dos experimentos utilizou-se o planejamento fatorial completo em dois níveis. Determinou-se que a vazão de enxofre é significante estatisticamente para o crescimento cinético, já para D_{25%} a temperatura do ar de jorro e a vazão do ar de atomização, revelaram ser significantes estatisticamente. Os valores obtidos para a eficiência do processo foram satisfatórios, estando na faixa de 80,34% - 88,93%. A melhor qualidade do produto, em termos de D_{25%}, foi obtido no nível mais elevado de temperatura de ar de jorro, vazão de enxofre e de ar de atomização.

A microscopia revelou a presença de crateras nas partículas inertes, o que favoreceu a rápida difusão da uréia, pois estas aumentaram à medida que transcorria o recobrimento. Operando-se ao menor nível de temperatura não houve uma

diferença significativa na qualidade do produto para os dois níveis de vazão de enxofre e de ar de atomização. Observou-se, ainda, que a superfície das partículas recobertas são irregulares e a irregularidade se mantém e até aumenta ao longo do processo. Ao 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 consequente melhora na qualidade do produto.

Quanto aos cristais depositados nas partículas de uréia durante o recobrimento notou-se que para o menor nível de temperatura formaram-se cristais pequenos, grupamentos irregulares e defeitos na superfície. Já para o maior nível de temperatura os cristais formados são maiores, melhor agrupados e proporcionando um revestimento mais regular, oferecendo uma maior resistência à difusão da uréia.

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

Gishler e Mathur (1957), desenvolveram a técnica do leito de jorro como um método para secagem de trigo; eles estudaram as características do leito usando uma variedade de materiais sólidos e como meio de jorro usaram ar e água. Basicamente, o leito de jorro é formado por uma coluna cilíndrica de base cônica, denominada leito de jorro cônico, com um pequeno orifício na base.

As primeiras unidades de leito de jorro comerciais foram instaladas em 1962 no Canadá, para secagem de ervilhas, lentilhas e linho. Posteriormente foram construídas em vários outros países para secagem, assim como para mistura de sólidos, resfriamento, recobrimento e granulação.

A grande maioria dos trabalhos apresentados na literatura são referentes aos leitos de jorro cônicos e cone-cilíndricos, os quais apresentaram problemas de ampliação de escala, tornando-os inviáveis para produção em grande escala . Assim, modificações foram propostas na construção do leito, surgindo o leito tipo bidimensional. Passos (1991) estudou extensivamente esse leito e verificou ser particularmente vantajoso em relação aos leitos convencionais pela facilidade de ampliação de escala.

Uma das possibilidades de utilização do leito de jorro está na indústria de fertilizantes para recobrimento de partículas. Dos três macronutrientes essenciais (N, P, K), para as plantas, aplicados no solo como fertilizante, o nitrogênio é o que mais rapidamente se perde através de lixiviação. Grandes tentativas foram feitas para reduzir a perda de nitrogênio, incluindo a adição de inibidores no fertilizante, e portanto evitando repetidas e caras aplicações.

Capítulo 1 Introdução

Um material que tem a propriedade de ser impermeável à água, porém lentamente degradável no solo, é o enxofre. Tanto o enxofre quanto o nitrogênio possuem um papel fundamental para o desenvolvimento das plantas. A função mais importante do nitrogênio é o de ser um dos constituintes das moléculas das proteínas. Além disso, ele entra na formação de outros compostos indispensáveis às plantas, como purinas, pirimidinas, porfirinas e coenzimas. Já o enxofre tem como função mais evidente a de tomar parte na composição de certas proteínas, na forma de sulfo-amino ácidos, cistina e metionina. Entra, também, na composição química dos grupos sulfídricos, presentes em várias enzimas, e também nas vitaminas como biotina, tiamina e coenzima A. Um outro fator que torna o enxofre um material de revestimento atrativo, além de ser abundante por ser um resíduo industrial, é o seu baixo custo.

A uréia tem sido utilizada como uma das principais fontes de nitrogênio pelo alto teor que possui (45 % N). A uréia é sintetizada na indústria através da reação da amônia com o dióxido de carbono; é solúvel em água, higroscópica e quando misturada com sais, a mistura torna-se mais higroscópica do que qualquer um dos componentes (Gasser, 1964).

O uso da uréia como fertilizante nitrogenado tem aumentado, recentemente, face a uma série de fatores:

- 1 Alto teor de nitrogênio (45 %) o que diminui os custos com transportes, tanto para aplicação e armazenamento;
- 2 Alta solubilidade, sendo assim apropriada, tanto para aplicação no solo como foliar, e
- 3 Não é corrosiva e pode ser misturada com certos fertilizantes, inseticidas e fungicidas (Kolterman e Rennie, 1960).

Há entretanto, certas desvantagens no uso de uréia:

- Devido à higroscopicidade, exige acondicionamento especial para ser armazenada;
- 2 Quando aplicada ao solo podem ocorrer perdas de nitrogênio por volatilização de NH3 diminuindo assim sua eficiência, e

3 - O NH₃ formado pode prejudicar a germinação das sementes e o crescimento inicial das plantas.

Além desses aspectos também podem ocorrer perdas por lixiviação da própria uréia antes e durante a hidrólise.

Em decorrência das desvantagens acima citadas, uma possibilidade seria a de revestir a partícula de uréia com enxofre. Assim teríamos uma liberação lenta do nitrogênio, prolongando o período de disponibilidade para as plantas, e consequentemente obtendo-se um produto de alta eficiência.

Unindo-se a principal vantagem do leito bidimensional, a facilidade de ampliação de escala, com a necessidade de desenvolver-se fertilizantes com taxas de liberação de nutrientes controlados, de acordo com a necessidade da planta, desenvolveu-se um processo alternativo para o recobrimento da uréia com enxofre utilizando o leito de jorro bidimensional. Assim, os principais objetivos a serem alcançados com a realização deste trabalho são:

- 1 Efetuar o projeto e a montagem de um sistema experimental para o recobrimento de uréia com enxofre;
- 2 Verificar quantitativamente a relação entre a qualidade do produto, em termos de $D_{25\%}$, e as principais variáveis de operação tais como: temperatura do ar de jorro, T_{aj} , vazão de enxofre, W_S , e vazão do ar de atomização, W_{ac} ;
- 3 Analisar microscopicamente a partícula recoberta para avaliar a qualidade do recobrimento, e
- 4 Avaliar a cinética de crescimento da uréia e a eficiência do processo.

A qualidade da uréia recoberta com enxofre pode ser expressa em termos de $D_{25\%}$, isto é, a porcentagem de uréia que dissolve quando 50 gramas do produto contendo 25% em peso de enxofre são colocados em 250 ml de água a 38 °C por sete dias.

CAPÍTULO 2

Revisão Bibliográfica

2.1 O Leito de Jorro

O sistema que é denominado leito de jorro, e como citado no Capítulo 1 foi criado por Gishler e Mathur em 1957, é basicamente um recipiente cilíndrico aberto no topo e preenchido com partículas relativamente grossas. Na base há um pequeno orificio, centralizado, por onde o fluido é injetado, verticalmente, com velocidade suficiente para que uma corrente de partículas erga-se rapidamente ocorrendo a formação de um canal preferencial. Estas partículas atingem uma certa altura, onde caem de volta na região anular entre o canal preferencial e a parede da coluna, formando um leito poroso descendente, reencontrando o canal preferencial e iniciando o movimento cíclico como mostra a Figura 2.1.

O leito como um todo torna-se um composto de regiões distintas. O centro, região de jorro, é constituído por um canal preferencial que é uma região diluída onde ocorre o transporte pneumático das partículas devido à grande velocidade do fluido. A região acima do leito, onde as partículas advindas da região de jorro movimentam-se em regime desacelerado caindo na região anular, é denominada de fonte. A região entre a parede do recipiente e a região de jorro é chamada de região anular ou ânulo. A região anular é uma fase densa com percolação contracorrente de fluido, comportando-se como um leito deslizante.

Para realçar o movimento dos sólidos e eliminar os espaços mortos no fundo do recipiente, é comum usar base cônica divergente, com injeção de fluido no ápice truncado do cone.

Assim um padrão cíclico sistemático de movimento de sólidos é estabelecido, tornando um sistema hidrodinâmico único que é mais adequado para certas aplicações que as configurações sólido-fluido convencionais. A intensa mistura faz com que se produza um alto grau de contato fluido-partícula e que se obtenha elevada taxa de circulação de sólidos.

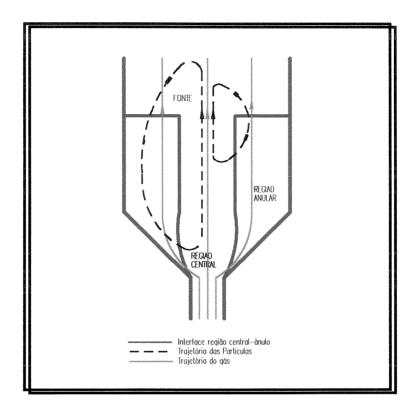


Figura 2.1 Diagrama Esquemático de um Leito de Jorro

2.2 Condições Necessárias para o Jorro

O jorro ocorre numa faixa definida de velocidade do fluido para uma dada combinação de fluido, sólido e configuração do leito. Pelo fato do jorro ser um fenômeno visível, pode-se observar a transição que ocorre no leito à medida que se aumenta a velocidade do fluido. Esta transição seria de um leito fixo para um leito de jorro, que com um aumento ainda maior da velocidade do fluido passaria para um leito borbulhante e posteriormente para o regime "slugging" como ilustra a Figura 2.2.

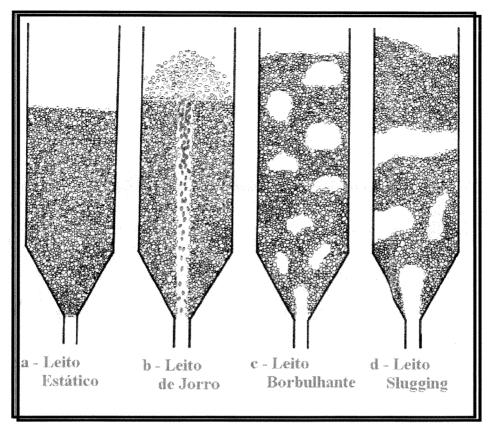


Figura 2.2 Transição de Fase com o Aumento da Velocidade do Fluido

As transições observadas na Figura 2.2, também podem ser representadas quantitativamente através do gráfico da altura do leito *versus* a velocidade do fluido ou diagrama de fase, exemplos dos quais são dados nas Figuras 2.3 a, b, c e d (Gishler e Mathur, 1957).

As Figuras mostram que, para um sólido em contato com um fluido em um leito geometricamente definido, há uma altura máxima de jorro, além da qual a ação do jorro não ocorre, sendo substituída por uma pobre qualidade de fluidização. Verifica-se, também, que para um dado sólido, fluido e diâmetro da coluna, há um diâmetro de entrada do fluido máximo além do qual o jorro não ocorre, fazendo com que o leito mude diretamente do estado estático para o estado agregativamente fluidizado.

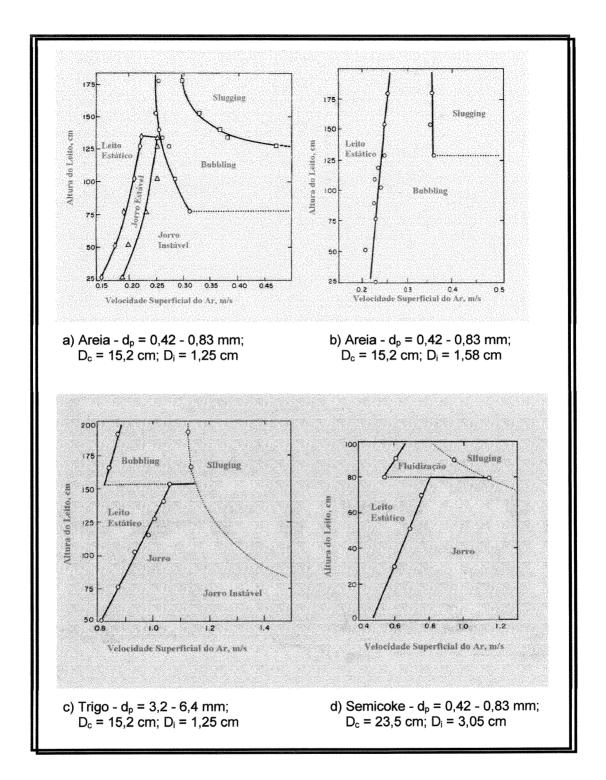


Figura 2.3 a, b, c e **d** Diagramas de Fase para Areia, Trigo e Semicoke, Gishler e Mathur, (1957)

2.3 Mecanismo de Transição

O mecanismo de transição de um leito estático a um leito de jorro é melhor descrito através de um gráfico de queda pressão no leito *versus* velocidade superficial do fluido na entrada do leito como mostra a Figura 2.4.

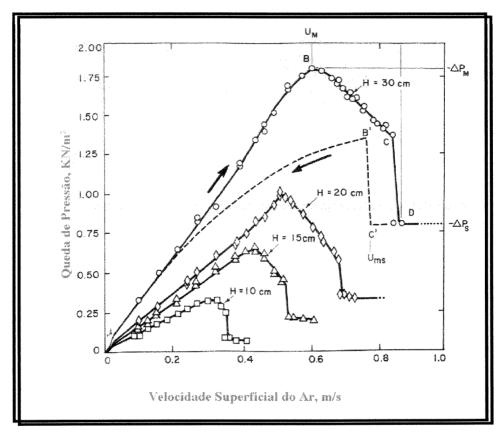


Figura 2.4 Curva Característica de Queda de Pressão no Leito *versus* Velocidade Superficial do fluido, Madonna et al (1991)

A Figura 2.4 ilustra dados experimentais de Madonna et al (1991), onde se pode observar a seguinte seqüência de eventos conforme o fluxo de fluido é aumentado:

1 - A baixas vazões, o fluido simplesmente percola as partículas sem perturbá-las, a queda de pressão aumenta com o aumento da vazão e o leito (ao longo de AB) comporta-se como um leito fixo.

2 - A uma certa vazão, a velocidade do fluido torna-se suficientemente alta para empurrar as partículas, deslocando-as para a vizinhança da entrada do fluido e ocasionando a formação de uma cavidade relativamente vazia logo acima da entrada. As partículas que circundam a cavidade são comprimidas contra o material acima formando um arco compacto e oferecendo uma maior resistência ao fluxo de fluido. Como conseqüência há um aumento na queda de pressão total do leito.

- 3 Com um leve aumento no fluxo de fluido, a cavidade alonga-se a um jorro interno. O arco de sólidos compactados ainda existe acima do jorro interno de tal forma que a queda de pressão através do leito aumente até que atinja um valor máximo (ΔP_m) no ponto B, cuja velocidade superficial correspondente é denominada U_m .
- 4 Assim que a vazão de fluido é levemente acrescida além do ponto B, a altura do jorro interno torna-se maior em comparação com os sólidos empacotados acima do jorro, fazendo com que a queda de pressão diminua ao longo de BC.
- 5 Aproximando-se do ponto C, que é denominado de jorro incipiente, sólidos suficientes são deslocados causando a expansão do leito. Essa expansão geralmente é acompanhada por expansão e contração alternada do jorro interno.
- 6 Com um leve aumento da vazão além do ponto C, o jorro interno rompe a superfície do leito provocando uma redução na queda de pressão até o ponto D (início do jorro), no qual o leito inteiro torna-se móvel e o jorro contínuo se instala.
- 7 Com o aumento da vazão, o fluido adicional simplesmente passa através da região do jorro, que é o caminho de menor resistência, tornando a fonte mais alta, porém sem afetar significativamente a queda de pressão total. Portanto a queda de pressão além do ponto D permanece constante.

A velocidade do jorro incipiente (C) e o início do jorro (D) não são exatamente reprodutíveis. A velocidade mais reprodutível é a velocidade mínima de jorro, U_{ms}, que é obtida diminuindo-se lentamente a vazão de fluido. O leito permanece no estado de jorro até o ponto C', que representa a condição de jorro mínimo. Uma leve redução na vazão faz com que o jorro sofra um colapso e que a queda de pressão se eleve subitamente ao ponto B'. Diminuindo-se a vazão, a queda de pressão decresce continuamente ao longo de B'A. Pode-se observar que agora a curva principal cai abaixo da curva de fluxo crescente, pois a energia requerida pelo fluido para penetrar nos sólidos não é mais consumida durante o colapso do jorro.

2.4 Modificações no Projeto do Leito de Jorro

Em razão dos problemas de ampliação de escala nos leitos de jorro cônico, cilíndrico e cone-cilíndrico, Mujundar (1984) propôs a geometria retangular com base inclinada, denominada leito de jorro bidimensional, onde o problema de ampliação de escala se reduz à simples extensão de uma dimensão do leito.

O leito de jorro bidimensional consiste basicamente de um leito retangular com paredes verticais planas e uma base inclinada, que permite melhor recirculação das partículas para dentro do jorro e evita a formação de zonas de estagnação (Mujundar, 1984).

As relações entre as dimensões do leito foram propostas por Kalwar et al. (1988) que utilizaram essa geometria de leito na secagem de milho, soja e trigo obtendo bons resultados quanto à circulação de sólidos e estabilidade do movimento para as massas de grãos utilizadas. De acordo com os autores, a espessura do orifício de entrada do ar deve ser igual à espessura do leito e a largura do orifício deve ficar compreendido entre 1/6 e 1/20 da largura do leito.

Alguns estudos já foram realizados em leito bidimensional. Kudra, Mujundar e Raghavan (1989) determinaram o coeficiente de transferência de calor fluido-partícula, através do método de secagem no período de taxa constante,

propondo uma equação empírica para o número de Nusselt em função do número de Reynolds e parâmetros geométricos relevantes, equação (2.1):

$$Nu = \frac{h_c d_p}{k_g} = 1,975 \text{ Re}_p^{0,64} \left(\frac{H_0}{d_p}\right)^{-1,20} \left(\frac{H_0}{L}\right)^{0,45} \left(\frac{s}{d_p}\right)^{0,26}$$
(2.1)

para seguinte faixa de aplicabilidade:

$$1670 \le \text{Re}_p \le 7400$$

 $56 \le \text{H}_0/\text{d}_p \le 247$
 $1,15 \le \text{H}_0/\text{L} \le 2,69$
 $4,20 \le \text{S/d}_p \le 17,6$

Passos (1991) estudou a fluidodinâmica de diferentes partículas no leito bidimensional com movimentos de jorro e jorro-fluidizado. Taranto (1992) estudou a fluidodinâmica de um leito de jorro bidimensional aplicado ao recobrimento de comprimidos. Ayub (1993) estudou a transferência de calor fluido-partícula, taxa de crescimento da partícula e eficiência do processo no recobrimento de comprimidos com solução polimérica, em um leito de jorro bidimensional.

2.5 Fertilizantes

Para constituir um fertilizante um material qualquer deve conter um ou mais nutrientes de plantas, em forma disponível ou que possa ser por elas absorvidas.

Os nutrientes das plantas, isto é, os elementos químicos considerados essenciais ao crescimento, desenvolvimento e produção das plantas dividem-se em macronutrientes primários para o nitrogênio (N), o fósforo (P) e o potássio (K); em macronutrientes secundários para o cálcio (Ca), magnésio (Mg) e enxofre (S); e de micronutrientes para o boro (B), cloro (Cl), cobre (Cu), Ferro (Fe), manganês (Mn), molibdênio (Mo) e zinco (Zn).

Ao produzir alimentos vegetais as plantas retiram do solo uma certa quantidade desses elementos químicos que são essenciais à produção dos alimentos. Parte desses elementos voltam ao solo quando da decomposição da planta e outra parte são retirados do solo, servindo então de alimento ao ser humano. Com a prática agrícola intensiva pode-se prever que, com o tempo, certos elementos vão se tornando limitantes à produção porque eles não vão existir mais no solo como o eram originalmente. Assim esses elementos, macronutrientes primários e secundários, e micronutrientes, devem ser recolocados ao solo para que a produtividade se mantenha em níveis desejáveis. A adição desses elementos normalmente é feita através de sais solúveis para que seja prontamente disponível, podendo assim, ser absorvido mais rapidamente pela planta (Gasser, 1964).

A maioria das culturas responde com um acréscimo compensador de produção, quando recebem adubação adequada. Ainda mais, os alimentos produzidos em culturas adubadas são, em geral, mais ricos em proteínas, hidratos de carbono, vitaminas e sais minerais (Braje, Zich e Fine, 1990).

2.5.1 Classificação dos Fertilizantes

São vários os critérios que podem ser seguidos para se classificar fertilizantes. Geralmente os autores o classificam, ora segundo a natureza química, ora segundo um critério qualquer adotado. Estes critérios podem ser:

- 1 Quanto a origem, que podem ser classificados em naturais, como salitre do Chile (Nitrato de Sódio); e em artificiais, como o sulfato de amônio.
- 2 Quanto à natureza, que são classificados em orgânicos, como uréia, farinha de tortas de sementes de oleaginosas, estercos; e em inorgânicos, como o nitrato de amônio.

Os fertilizantes podem ainda ser classificados segundo dois grandes grupos: fertilizantes simples e fertilizantes compostos ou mistos. O primeiro é formado por apenas um composto químico que contenha um ou dois macronutrientes primários, como o nitrato de potássio, sulfato de amônio, fosfato de amônio, entre outros; e o segundo são formados a partir de mistura de dois ou mais fertilizantes simples, ou ainda quando durante a sua fabricação, originam dois ou mais compostos contendo macronutrientes primários. No entanto, há autores que apresentam um conceito geral dos fertilizantes, diferente do exposto, apesar de reuni-los nos grupos de fertilizantes simples e compostos. Os fertilizantes simples seriam os materiais que contivessem apenas um dos macronutrientes primários (N, P, K); e os fertilizantes compostos, os que apresentassem dois ou os três macronutrientes primários. Assim, de acordo com este conceito, tanto a mistura de superfosfato com cloreto de potássio, como o composto fosfato de amônio seriam fertilizantes compostos.

Uma classificação prática, tal qual são manipulados pelas indústrias e usados na agricultura são:

- 1 Fertilizantes Simples que dividem-se em: Nitrogenados, Fosfatados e Potássicos; e
- 2 Fertilizantes Compostos que dividem-se em: Manipulados, Granulados, Misturas Concentradas e Líquidos.

Como se vê, o tema fertilizantes e sua classificação é um assunto um tanto vasto e complexo, não sendo o objetivo deste trabalho discuti-lo em toda sua extensão. Assim, nos deteremos aos fertilizantes nitrogenados de uma maneira superficial, porém objetiva, e posteriormente um estudo mais intenso sobre a uréia e fertilizantes contendo enxofre será apresentado. Com isso ter-se-á um conhecimento sucinto sobre o tema.

2.5.2 Fertilizantes Nitrogenados

O nitrogênio é, em geral, o elemento que as plantas necessitam em maior quantidade. Na sua maior proporção é absorvido, quando a fonte de nitrogênio é orgânica, pelas raízes na forma de nitrato, pois apenas as plantas da família das leguminosas (feijões, soja, etc.) têm a capacidade de se aproveitar do nitrogênio atmosférico. Essa fixação de nitrogênio é feita por bactérias que vivem em simbiose com as leguminosas e localizam-se nos nódulos das raízes; as plantas fornecem carbono e em troca as bactérias oferecem o nitrogênio. Quando um solo não possui bactérias fixadoras então a leguminosa necessita de adubação nitrogenada.

Em resumo, o nitrogênio:

- 1 Fornece a coloração esverdeada às plantas;
- 2 Promove rápido crescimento:
- 3 Aumenta a folhagem;
- 4 Melhora a qualidade das hortaliças de folhas comestíveis;
- 5 Aumenta o teor de proteínas das plantas alimentícias e das forrageiras;
- 6 Alimenta os microorganismos do solo que decompõem a matéria orgânica,
- 7 Quando fornecido de modo desequilibrado em relação a outros elementos pode atrasar o florescimento e a maturação, e predispor as plantas ao ataque de doenças.

Dada a fundamental importância do nitrogênio, verifica-se que a suplementação de fertilizantes nitrogenados é necessária.

O composto básico para a produção da matéria prima dos adubos nitrogenados é a amônia ou amoníaco anidro, NH₃. Além de constituir um adubo simples (82% de N), a amônia é também a matéria-prima para uma série de produtos, conforme a Figura 2.5.

Capítulo 2 Revisão Bibliográfica

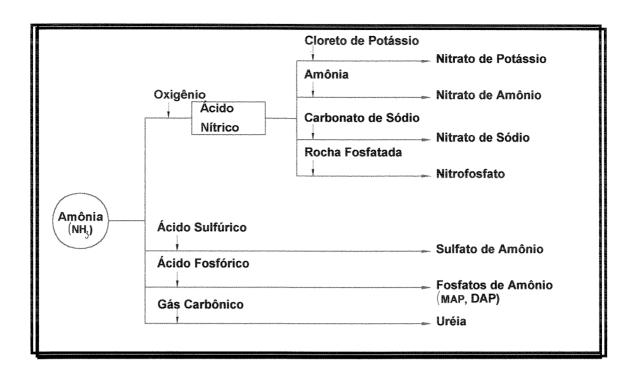


Figura 2.5 Conversão da Amônia em Diversos Tipos de Fertilizantes

Portanto, os adubos nitrogenados podem apresentar-se nas seguintes formas:

- 1 Adubos nitrogenados, cujo nitrogênio está na forma amoniacal: amônia ou amoníaco anidro ou em soluções; sulfato de amônio; cloreto de amônio, fosfato de amônio, e outros.
- 2 Adubos nitrogenados, cujo nitrogênio está na forma nítrica: nitrato de sódio natural (salitre do Chile) e sintético; nitrato de potássio; nitrato duplo de sódio e potássio; nitrato de cálcio, etc.
- 3 Adubos nitrogenados, cujo nitrogênio está na forma amoniacal e nítrica: nitrato de amônio, nitrocálcio e calnitro; sulfonitrato de amônio, etc.
- 4 Adubos nitrogenados, cujo nitrogênio está na forma amídica ou cianamídica: uréia e uréiaform; calciocianamida.
- 5 Adubos nitrogenados, cujo nitrogênio está na forma protéica: farinha de tortas de sementes de algodão, mamona, amendoim, etc. Estes possuem um teor variável de 4% a 7% de nitrogênio, insolúvel em água. Dado ao elevado custo da unidade de nitrogênio desses materiais, têm-se desviado

Capítulo 2 Revisão Bibliográfica

> o emprego dos mesmos para a alimentação animal (tortas de algodão, amendoim e outros). A composição de alguns adubos nitrogenados é apresentado na Tabela 2.1 abaixo.

PORCENTAGEM DE NITROGÊNIO											
	Total		97 (1979) 18 (1979)		Cianamidico		% P ₂ O ₅	% K₂O	% CaO	% MgO	% S
Sulfato de amônio	21,0		21,0								23,0
Cloreto de amônio	26,0	<u></u>	26,0								
Salitre do Chile	16,0	16,0									<u> </u>
Nitrato de sódio sintético	16,0	16,0			•••			<u>4</u>			
Nitrato de cálcio	13,0	13,0							26,0		
Nitrato de potássio	13,0	13,0	and the same	***	<u> 202</u>	emplosis soci	EDIS DOCT SOD	44,0	Mar toka (1900		
Salitre duplo potássico	15,0	15,0	<u> </u>				al-	14,0			
Nitrato de amônio	33,5	16,7	16,8		<u></u>		2-2	2 <u>11 2</u>			
Nitrocálcio	20,5	10,2	10,3						9,5	7,0	
Nitrocálcio concentrado	27,0	13,5	13,5						4,5	2,5	200
Sulfonitrato de amônio	26,0	7,0	19,0								15,0
Uréia	45,0			45,0			mar 100 ESS	and the second	per law suit		per cui les
Uréiaform	38,0			10,0							
Calciocianamida	20,0				20,0				41,0	See See St.	

Farinha de:							
torta de algodão	6,0	 	 	6,0	2,0	 	
torta de mamona	4,0	 	 	4,0	1,5	 	
torta de amendoim	7,0	 	 	7,0	2,0	 	
Sangue (seco)	12,0	 	 	12,0	2,0	 	

Tabela 2.1 - Composição de Alguns Fertilizantes Nitrogenados. Continuação.

2.5.3 Uréia

Conforme citação de Gasser (1964), Roulle (1773) cristalizou uma substância a partir da urina animal que, submetida à fermentação bacteriana, produziu NH₃ e CO₂. Prout (1882) separou da urina, uréia cristalina e pura e, Wohler (1928) sintetizou-a em laboratório a partir de cianato de amônio, tornando-se a primeira substância produzida por animais, obtida por via sintética.

Atualmente, a uréia é sintetizada na indústria a partir de NH₃ e CO₂; é solúvel em água, higroscópica e quando misturada com sais a mistura torna-se mais higroscópica do que qualquer um dos componentes (Gasser, 1964).

O uso da uréia como fertilizante nitrogenado tem aumentado, recentemente, face a uma série de fatores:

- 1 Alto teor de nitrogênio (45 %), diminuindo os custos com transportes, aplicação;
- 2 Elevada solubilidade, favorecendo tanto à aplicação foliar como no solo;
- 3 Não é corrosiva; e
- 4 Pode ser misturada com outros fertilizantes, inseticidas e fungicidas.

No entanto há algumas desvantagens, no uso da uréia, tais como:

 1 - Devido ao biureto, formado durante o processo de industrialização, pode estar presente em concentração tóxica para as plantas quando a uréia é aplicada ao solo e, sobretudo, em pulverização foliar (Braje, Zich e Fine, 1990; Wilkinson e Ohlrogge, 1960);

- 2 Dada à higroscopicidade, exige acondicionamento especial para ser armazenada (Kolterman e Rennie, 1960);
- 3 Quando aplicada ao solo podem ocorrer perdas de nitrogênio por volatização de NH₃, diminuindo assim sua eficiência (Gasser, 1964; Volk, 1959);
- 4 O NH₃ formado pode prejudicar a germinação das sementes (Pesek e Stanford, 1971), e
- 5 Além desses aspectos também podem ocorrer perdas por lixiviação da própria uréia antes e durante a hidrólise.

2.5.3.1 Obtenção da Uréia

A uréia é obtida a partir da amônia líquida, aquecida a 180-195°C, e dióxido de carbono, comprimido a 190-270 atm., de acordo com a reação de síntese:

$$CO_2 + 2NH_3 \rightarrow CO(NH_2)_2 + H_2O$$
 (2.2)

A solução a 85 - 90% de concentração é cristalizada, secada com ar quente a menos de 0,3% de umidade. Posteriormente os cristais são fundidos e granulados em uma torre convencional de granulação e, em seguida, resfriados; obtendo-se assim a uréia granulada, higroscópica e com teor de 45% de N amídico. Como impureza tóxica o produto contém biureto (NH₂ CONHCONH₂), que pela legislação brasileira permite um teor máximo de 0,25% (Pesek e Stanford, 1971; Tisdale e Nelson, 1975).

Há alguns derivados da uréia utilizados como fertilizantes nitrogenados tais como: uréia formaldeído ou "uréiaform", tiouréia, crotonilidenodiuréia, isobutilenodiuréia, e outros. Destes a uréia formaldeído é o primeiro adubo

nitrogenado orgânico produzido em escala comercial. Este produto resulta da combinação da uréia com o formaldeído e contém 28% de N insolúvel em água. Apresenta-se como um sólido branco, granulado, higroscópico e sem cheiro, sendo lentamente solúvel em água.

A uréia por ser muito higroscópica, limita o seu uso nas misturas com outros fertilizantes, pois os torna mais higroscópicos. A exceção, dá-se porém com nitrato de cálcio que, ao invés de aumentar sua higroscopicidade, a reduz quando em contato com a uréia. A Tabela 2.2 ilustra o comentário acima.

Tabela 2. 2 Higroscopicidade de Fertilizantes Isolados e Misturados com Uréia a 30°C

	Fórmula	Umidade Relativa do ar em equilíbrio com uma solução saturada do sal.				
		Isolado	Misturado com Uréia			
Uréia	CO(NH ₄) ₂	72	 -			
Nitrato de amônio	NH ₄ NO ₃	59	18			
Nitrato de sódio	NaNO ₃	74	46			
Nitrato de cálcio	Ca(NO ₃) ₂ .4H ₂ O	47	67			
Sulfato de amônio	(NH ₄) ₂ SO ₄	79	56			
Cloreto de amônio	(NH ₄)Cl	77	58			
Fosfato de monocálcico	Ca(H ₂ PO ₄).H ₂ O	94	65			
Fosfato de monoamônico	NH ₄ H ₂ PO ₄	92	65			
Fosfato de potássio	KH ₂ PO ₄	93	70			
Sulfato de potássio	K ₂ SO ₄	96	72			
Nitrato de potássio	KNO ₃	90	65			
Cloreto de potássio	KCl	84	60			

2.5.3.2 Comportamento da Uréia no Solo

No solo a uréia é hidrolisada pela ação de uma enzima, denominada urease, produzida por bactérias e actinomicetos, obtendo como produto o carbonato de amônio, que é prontamente hidrolisado, tornando o meio alcalino, propício para perdas de nitrogênio por volatização, como NH₃ (Mitsui e Moriyama, 1954; Volk, 1959; Wahhab, Mahmud e Ishaq, 1960).

A hidrólise da uréia no solo pode ser representada pelas equações:

$$CO(NH_2)_2 \xrightarrow{2H_2O} (NH_4)_2 CO_3$$
Urease (2.3)

$$(NH_4)_2CO_3 \rightarrow 2NH_3 + CO_2 + H_2O$$
 (2.4)

$$NH_3 + H_2O \rightarrow NH_4^+ + OH^-$$
 (2.5)

A reação (2.5) provoca uma forte elevação do pH do solo, podendo haver perda de nitrogênio por volatilização como NH₃, sobretudo se o adubo estiver localizado na superfície, ou próximo a ela. A velocidade com que ocorre a hidrólise da uréia e as reações posteriores são controladas por vários fatores, que agem isoladamente ou combinados, como temperatura, textura, teor de matéria orgânica, quantidade aplicada, população microbiológica, umidade e temperatura do solo (Fischer e Parks, 1958; Overrein e Moe, 1967; Musa, 1968).

2.5.3.3 Hidrólise e Nitrificação

A atividade hidrolítica da urease está associada à população de bactérias. Loyd e Sheaffe (1973), constataram, na Austrália, que de 17 a 23% da população total de bactérias era capaz de hidrolisar a uréia e que qualquer flutuação na população total desses microorganismos refletia de maneira proporcional, na população de bactérias ureolíticas.

A hidrólise da uréia, sendo um processo enzimático, aumenta significativamente com a temperatura. Isso, entretanto, até certo ponto, pois a atividade da urease é diminuída, ou até mesmo destruída, quando o solo atinge temperaturas muito elevadas (Gasser, 1964; Chin e Kroonije, 1963).

Após a hidrólise da uréia e decomposições subsequentes (reações 2.3, 2.4 e 2.5), o íon NH₄⁺ é oxidado a NO₂⁻ por bactérias dos gêneros nitrosomonas e nitrosoccocus e depois a NO₃⁻ pelas bactérias do gênero Nitrobacter. Essas reações podem ser demonstradas por meio das seguintes equações:

$$2NH_4^+ + 3O_2 \rightarrow 2NO_2^- + 2H_2O + 4H^+$$
 (2.6)

$$2NO_2^- + O^2 \to 2NO_3^-$$
 (2.7)

A velocidade com que essas reações ocorrem (2.6 e 2.7) depende de vários fatores ambientais como pH, suprimento de oxigênio, umidade e temperatura do solo, concentração de amônio no meio e a fonte do nitrogênio aplicado (Morril e Dawson, 1967; Low e Piper, 1970; Dancer, Peterson e Chesters, 1973; Pereira, Cavalcante e Filho, 1976). Esses fatores, isoladamente ou em combinação, determinam a taxa com que o N – NH₄⁺ é convertido a N – NO₃⁻ através da oxidação biológica.

2.5.3.4 Lixiviação e Volatilização da Amônia

As perdas de uréia podem ocorrer por lixiviação do nitrato, após as reações de nitrificação, e também da própria uréia, estando esses processos na dependência do sistema, solo-água (Wang, Tseng e Puh, 1970).

A uréia, antes de ser hidrolisada, é retida por fracas forças de adsorção pelas partículas no solo, podendo assim ocorrer perdas por lixiviação. Após a hidrólise, o nitrogênio amoniacal, NH₄⁺, é atraído pelas partículas coloidais do solo, estando sujeito à retenção com o cátion trocável e, em alguns casos, à fixação. Após a nitrificação o nitrogênio está sujeito à forte lavagem na forma de nitrato.

Segundo Chin e Kroontje (1963), a uréia, além da adsorção física, também pode ser adsorvida químicamente pela formação de complexos e de compostos orgânicos. Com isso, a adsorção da uréia é maior em solos com alto teor de matéria orgânica, resultando então numa maior eficiência da uréia. No entanto, quando aplicada em solos arenosos, com baixo teor de matéria orgânica, a eficiência da uréia é diminuída em função da baixa adsorção, especialmente sob condições de irrigação e em regiões de alta pluviosidade.

A volatilização do NH_3 , que ocorre tanto em solos ácidos como em solos alcalinos, se dá devido à elevação do pH após a hidrólise a carbonato de amônio, como ilustrado nas reações (2.3), (2.4) e (2.5).

Chin e Kroontje (1963) verificaram que a volatilização do $\mathrm{NH_3}$ da uréia aumenta com a temperatura e que isso é, em grande parte, devido a um aumento da taxa de hidrólise, proporcionando uma maior quantidade de $\mathrm{NH_3}$ que se perde por volatilização.

Ernest e Massey (1960) observaram que o aumento de temperatura de 7 °C para 32 °C em um solo de pH 6,5, provocou um aumento na perda de nitrogênio da uréia de 5 para 25% em apenas 11 dias em conseqüência do efeito da temperatura sobre a atividade da urease.

A matéria orgânica também tem efeito considerável na perda de nitrogênio devido à volatilização quando a uréia é aplicada ao solo contendo resíduos de culturas. Mello et al (1978 e 1979) explicam essa situação pelo aumento da atividade da urease nestes solos e pela elevação do pH durante a decomposição dos resíduos.

Segundo Young (1978), as perdas de uréia por volatilização através de uma superfície difusora (solo, por exemplo) é reduzida combinando-se a uréia com um componente que acidifique o meio. Para o autor essas substâncias podem ser: enxofre elementar, sais ácidos e ácidos orgânicos. As concentrações dos aditivos devem ser suficientes para manter o meio neutro ou levemente ácido, nas adjacências das partículas de uréia.

Baseado em dados da literatura, verifica-se que os fatores que mais afetam as perdas de NH₃ por volatilização devido à aplicação de uréia são: pH (quanto mais elevadas, maiores as perdas); temperatura (quanto mais altas, maiores as perdas); capacidade de retenção de amônia (quanto maior, menor a perda); conteúdo de umidade do solo (variável); velocidade de secagem da terra (quanto maior, maior a perda); atividade da urease (quanto maior , maior a perda); movimentação de ar na superfície (quanto maior, maior a perda); presença e tipo de cobertura vegetal e adição de matéria orgânica.

Além desses fatores, a quantidade de uréia e o modo de aplicação desempenham acentuada influência nas perdas por volatilização. De um modo geral, as perdas aumentam com as quantidades aplicadas e são maiores quando postas na superfície do solo ou em camada superficial.

Inúmeros são os trabalhos que relacionam essas variáveis com perdas por volatilização, não sendo, porém, a meta deste trabalho aprofundar-se tendo em vista sua complexidade, e não ser este o objetivo central do trabalho.

2.5.4 Enxofre

O enxofre é um sólido amarelo, à temperatura ambiente, também conhecido como enxofre ortorrômbico, ou S_{α} , que consiste de anéis de oito membros de átomos de enxofre (moléculas S_8) e é a forma termodinamicamente estável até 95,5 °C. Acima desta temperatura a forma estável, até o seu ponto de fusão, é a do enxofre monoclínico, ou S_{β} , que também é constituído de moléculas S_8 , mas com um arranjo diferente. A estrutura da molécula S_8 é apresentado na Figura 2.6. Esses cristais monoclínicos são transparentes e de uma coloração amarelo âmbar.

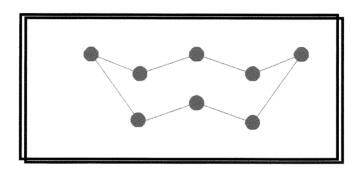


Figura 2.6 A Configuração em Forma de "Coroa" do Anel de Oito Membros de Átomos de Enxofre Ortorrômbico e Monoclínico.

Quando se eleva a temperatura do enxofre ortorrômbico, S_{α} , uma outra variedade cristalina se revela a partir de 95,5 °C com brusco aumento de volume acompanhada de uma sensível absorção de calor e se transforma em uma outra variedade, aparentemente em um sistema cristalino bem diferente: o enxofre monoclínico S_{β} . Essa transformação alotrópica é reversível, isto é, se o enxofre é resfriado a partir de uma dada temperatura ele se transforma, a 95,5 °C, em enxofre ortorrômico; fenômeno que será acompanhado de uma notável contração e de um sensível desprendimento de calor. Essa sensível variação de volume é provocada pela diferença de densidade, e por conseqüência dos volumes específicos, de S_{α} em

 S_{β} . A faixa de temperatura em que o S_{β} é estável compreende-se entre 95,5 °C e 119,3 °C à pressão atmosférica.

O elemento estrutural dessas modificações de enxofre é um anel S_8 não planar, como visto na Figura 2.6. Outras modificações são também conhecidas, mas eles são instáveis em todas as temperaturas e não foram ainda minuciosamente estudados, como também não é o objetivo deste trabalho.

O enxofre é insolúvel em água; no entanto, é facilmente solúvel em um número de compostos orgânicos, especialmente em CS₂ e naftalenos hidratados. Possui uma condutividade térmica e elétrica extremamente baixa e adquire uma forte carga elétrica negativa por fricção. Essas propriedades são de considerável importância no transporte comercial em larga escala e manipulação do mesmo.

2.5.4.1 Importância do Enxofre nas Plantas

O enxofre, que é absorvido pelas plantas principalmente na forma de sulfato (SO₄⁻²), é um dos elementos importantes para as plantas pelas suas múltiplas funções. Ele participa da síntese dos aminoácidos sulfurados, cistina, cisteína e metionina; e formação das proteínas. Ativa certas enzimas proteolíticas como as papainases - papaína, bromelina e ficina. Entra na composição da coenzima A e da glutationa e está presente nos óleos vegetais das liliáceas crucíferas. O enxofre aumenta o teor de óleos em plantas cultivadas como o linho e a soja (Silva, 1982).

Além disso, o enxofre é fundamental na conversão do nitrogênio atmosférico fixado pelas bactérias dos nódulos das leguminosas em N protéico. No entanto a deficiência de enxofre ocasiona às folhas novas uma coloração amarelada com nervuras ainda mais claras; colmos e caules mais curtos e amarelos, e também crescimento diminuído (Malavolta, 1979).

2.5.4.2 Fertilizantes Contendo Enxofre

A importância do enxofre como nutriente de plantas tem se acentuado nos últimos anos, em virtude do aumento do consumo de fertilizantes concentrados, desprovidos de enxofre. Esse aumento de concentrados, desprovidos ou com pouco enxofre, em muitos países, está associado com a frequência do aparecimento de sintomas de deficiências de enxofre em muitas culturas.

Essa carência de enxofre no solo, fez com que alguns adubos comuns que encerram enxofre na sua composição fossem mais utilizados. A Tabela 2.3 ilustra as principais características dos fertilizantes contendo enxofre. A Figura 2.7 mostra a resposta de gramíneas e algodoeiros ao enxofre.

Tabela 2.3 Principais Características dos Adubos Contendo Enxofre (Malavolta, 1979)

		Porce	entagem de			
Adubo	S	N	P ₂ O ₅	K ₂ O	CaO	MgO
			Nitrogenados			
Nitrofosfatos	0,2-0,6	14-22	10-22	-	8-10	
Nitrossulfocálcio	4	27	-	-	8	-
Sulfatode amônio	24	21	-		-	-
Sulfonitrato de amô- nio	15	26		-	-	-
			Fosfatados			
Superfosfato simples	12	_	18	_	25-28	_
Superfosfato 30	8	_	28	-	28	_
			Potássicos			
Sulfato de potássio	17	-	-	50	-	-
			Magnesianos			
Sulfato de Magnésio	14	-	-	-	-	17
Sulfato de potássio e manganês.	22	-	-	22-30	-	9-18
The state of the s			Sulfúricos			
Enxofre elementar	39-99		-	-	_	<u>-</u>
Gesso	17	_	_	•	30	-

Capítulo 2 Revisão Bibliográfica

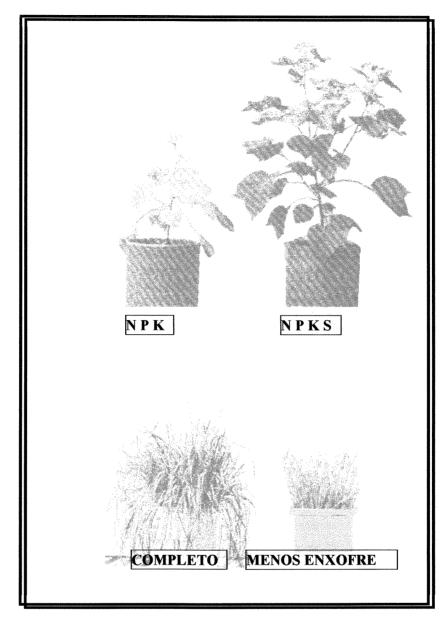


Figura 2.7 Resposta de Gramíneas e Algodoeiro ao Enxofre quanto Cultivados em Vaso com Terra de Arenito (Malavolta, 1979)

Além dos materiais apresentados na Tabela 2.3, outros têm sido empregados com o objetivo de fornecer enxofre às plantas, como: o sulfato de ferro, o sulfato de alumínio e mesmo o ácido sulfúrico tem sido usados em solos alcalinos. O enxofre elementar tem sido adicionado às misturas granulados NPK, com resultados agronômicos favoráveis, como ilustrado na Figura 2.7.

2.6 Recobrimento de Partículas

O recobrimento de partículas é basicamente uma operação unitária que visa aplicar uma solução de revestimento, no caso o enxofre fundido, em um substrato, no caso a uréia, recobrindo-o completamente.

Esse mecanismo de revestimento é utilizado no processamento de uma variedade de produtos em diversos segmentos industriais, tais como: na indústria alimentícia, no recobrimento de balas e confeitos; na indústria agronômica, no recobrimento de sementes, fertilizantes e pesticidas; na indústria farmacêutica, no recobrimento de comprimidos.

2.6.1 Recobrimento de Partículas em Leito de Jorro

A aplicação do leito de jorro no recobrimento de partículas é justificada por possuir certas vantagens tais como: pequeno tempo de contato do material úmido com a placa distribuidora ou suporte do leito: a adesão das partículas úmidas com a parede é evitado; o movimento cíclico das partículas produz uma rápida mistura axial dos sólidos no leito; o eficiente contato fluido-partícula proporciona elevadas taxas de transferência de calor e massa; produto final homogêneo; possibilidade de automação do processo e utilização do mesmo equipamento para granulação, secagem e recobrimento de produtos farmacêuticos, agronômicos e alimentícios.

Basicamente o recobrimento de partículas no leito de jorro consiste na injeção de ar aquecido no leito para que ocorra o jorro e atomização da solução de recobrimento, que pode estar localizada na base ou topo do leito. A vazão da solução é regulada de modo que o jorro não seja prejudicado pela aderência provocada por excessiva umidade superficial nos sólidos. Após a alimentação desejada de solução de recobrimento, ocorre um período de secagem para remoção

de solvente residual, ou solidificação do mesmo. Maiores informações referentes ao leito de jorro foram apresentadas nos itens 2.1 e 2.2.

Uma ampla revisão sobre o leito de jorro e todos os fundamentos que envolvem a técnica e suas aplicações, incluindo o recobrimento de partículas, foi apresentado por Epstein e Mathur (1974). Logo após esse trabalho diversos estudos envolvendo o recobrimento de partículas foram publicados.

O estudo básico referente ao recobrimento de comprimidos foi apresentado por Kurcharski e Kmiéc (1983), onde verificaram a fluidodinâmica e transferência de calor e massa durante o recobrimento de comprimidos em leito de jorro. O leito de jorro consistia numa parte cilíndrica de 30 cm de diâmetro e uma base cônica, com diâmetro de orifício de entrada de 8,2 cm. A solução de recobrimento utilizada foi a solução de açúcar (43,5%) em água que era jateada por um atomizador localizado na base do leito. Os experimentos foram efetuados na parte cônica do leito e foram utilizados placebos com duas dimensões: 4,0 x 7,0 mm e 4,3 x 9,0 mm com esfericidades 0,978 e 0,866, respectivamente. Os ensaios fluidodinâmicos foram realizados com e sem a presença do atomizador, já os ensaios relativos aos fenômenos de transferência de calor e massa foram realizados na condição de atomização contínua da solução de recobrimento.

As principais conclusões obtidas foram: a queda de pressão máxima determinada experimentalmente apresentou boa concordância com as correlações da literatura; os coeficientes médios de transferência de calor e massa experimentais foram comparados com os valores estimados por correlações, apresentando uma boa concordância; as correlações desenvolvidas para o processamento de partículas em leito de jorro cônico sem recobrimento podem ser usadas para estimar a ordem de grandeza para a queda de pressão máxima e números de Nusselt e Sherwood quando ocorre o recobrimento sobre as partículas. As correlações indicadas são mostradas na Tabela 2.4.

Tabela 2. 4 Correlações Indicadas por Kurcharski e Kmièc (1983) para Recobrimento em Leito de Jorro Cônico

Correlação		Autor(es)
$\frac{\Delta p_{\text{max.}}}{\Delta p_{\text{jorro}}} = 1 + 6.65 \left[\frac{H_o}{D_o} \right]^{1.2} \left[tg(\gamma/2) \right]^{0.5} Ar^{-0.2}$	(2.8)	Muklenov e Gorshtein, (1965)
$\frac{\Delta p_{\text{max.}}}{H_o \rho_b g} = 1 + 0.206 \exp \left[0.62 \left(\frac{H_o}{r_o} \right) \right]$	(2.9)	Kmiéc, (1980)
$\frac{\Delta p_{\text{max.}}}{H_o \rho_b g} = 1 + 0.062 \left(\frac{D_c}{D_o}\right)^{2.56} \left(\frac{D_c}{D_o} - 1\right) \left[tg(\gamma/2)\right]^{-0.18}$	(2.10)	Gelperin et al, (1961)
$Nu = 0.0451 Re_p^{0.644} Pr^{0.333} Ar^{0.226}$		Kurcharski e Kmiéc, (1983)
$ \left[tg(\gamma/20) \right]^{-0.852} \left(\frac{H_o}{dp} \right)^{1.47} \left(\frac{D_o}{dp} \right)^{1.036} \Phi^{-1.922} $	(2.11)	(1763)
$Sh = 0.01173 Re_p^{0.800} Pr^{0.333} Ar^{0.229}$		Kurcharski e Kmiéc, (1983)
	(2.12)	(/

Outros trabalhos foram apresentados pelos mesmos autores. Kurcharski e Kmiéc (1986), apresentaram um modelo matemático que descreve o processo simultâneo de recobrimento e secagem em Leito de Jorro.

O modelo baseou-se na existência de duas regiões distintas do leito, a zona central e anular. Na região central, onde ocorre o recobrimento e secagem das partículas, consideraram a existência da fase gasosa e de três fases sólidas: a fase inerte, a camada de recobrimento e a fase spray. Nessa região ocorre a interação entre a fase inerte e a fase spray. Na região anular, onde ocorre a secagem da umidade residual e o transporte dos sólidos para a região de recobrimento na parte inferior do centro do leito, consideraram a fase gasosa e duas fases sólidas: a fase inerte e a camada de recobrimento.

Os valores obtidos através da modelagem foram comparados com os resultados experimentais e mostraram boas possibilidades do modelo em predizer a

fluidodinâmica, assim como as distribuições de temperatura e umidade no equipamento. O modelo ainda possibilita mostrar os efeitos das condições iniciais tais como: geometria do leito, altura do leito estático, diâmetro da partícula inerte e vazão de ar das respectivas fases no processo de recobrimento. No entanto, as correlações utilizadas limitam-se às condições experimentais.

As investigações sobre o recobrimento de comprimidos em leito de jorro cônico continuaram. Kurcharski e Kmiéc (1988) enfocaram o efeito dos parâmetros do processo na distribuição de massa e eficiência do recobrimento. Definiram a eficiência de recobrimento, também denominada coeficiente de granulação, η, como a razão entre a massa de sólidos aderida às partículas e a massa total de sólidos adicionada ao leito. Os autores concluíram que com o aumento da vazão da solução de recobrimento, ou com o aumento da massa total do leito, obtinha-se um produto recoberto bem mais uniforme. No entanto, com o aumento da velocidade superficial do ar uma menor uniformidade foi obtida, implicando na diminuição do coeficiente de granulação. Com o estudo dos dados experimentais por meio de uma análise dimensional e tratamento estatístico, os autores propuseram uma correlação empírica descrevendo o efeito de parâmetros do processo sobre o coeficiente de granulação, descrito a seguir.

$$\frac{\eta}{\eta_{in}} = 0.3253 \,\text{Re}_{p}^{1.0887} \left(\frac{H_0}{d_{ps}^t}\right)^{-0.0646} \left(\frac{W_s}{W_g}\right)^{0.0393} \left(1 - C_s\right)^{1.0074} \phi^{-5.5280} \tag{2.13}$$

onde η_{in} é definido como eficiência de fixação das gotas de solução atomizada, isto é a eficiência de deposição das gotas da suspensão atomizada sobre a superfície das partículas, sendo representada pela seguinte equação:

$$\eta_{\rm in} = \frac{\text{Stk}^2}{\left(\text{Stk} + 0.25\right)^{1.012}} \tag{2.14}$$

Capítulo 2 Revisão Bibliográfica

Calcula-se o número de Stokes, Stk, da seguinte forma:

$$Stk = \frac{(d_{ps}^{s})^{2} \rho^{s} U_{g,c}}{36\mu_{g,c} d_{ps}^{t}}$$
 (2.15)

onde ρ^S é a densidade da suspensão de recobrimento em kg/m³, d $_{ps}^s$ é o diâmetro médio de Sauter das gotas atomizadas e foi estimado pela correlação de Nukiyama e Tanasawa (1939), e a velocidade do gás na zona central do leito de jorro, $U_{g,c}$, foi descrita por Kmiéc (1980).

Kurcharski e Kmiéc (1989), apresentaram estudos referentes à cinética de crescimento no processo de recobrimento de comprimidos. Os autores analisaram o efeito da altura estática do leito, H_o , velocidade média do gás, U_g , e o diâmetro médio de Sauter das partículas inertes, d_{ps}^t , no aumento ou diminuição dos parâmetros estáticos e dinâmicos do leito de jorro via solução numérica do modelo matemático proposto anteriormente (Kurcharski e Kmiéc, 1986). Observaram que o aumento em qualquer desses parâmetros (H_o , U_g , d_{ps}^t) provoca um aumento no diâmetro da zona central, o que implica, segundo esses pesquisadores, na diminuição do número de partículas que entrarão em contato com as gotas da solução de recobrimento atomizadas.

Verificaram que como resultado do tempo de processo no recobrimento e naturalmente do aumento de massa no leito, 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.

Kurcharski e Kmiéc (1991) utilizaram os dados experimentais de estudos anteriores (1983 e 1986) e fizeram um ajuste para o número de Nusselt visando melhorar os resultados obtidos anteriormente (Kurcharski e Kmiéc, 1986). A nova

correlação mostrou um desvio médio absoluto de 18,7% e máximo 30% e tem a seguinte forma:

$$Nu = 9,472 \operatorname{Re}_{p}^{0,613} \operatorname{Pr}^{1/3} \operatorname{Ar}^{0,23} \left[\frac{H_0}{d_p} \right]^{-1,031} \left[\frac{W_s}{W_g} \right]^{0,814} (1 - C_s)^{0,795} \phi^{0,833}(2.16)$$

Deve-se lembrar que todos os trabalhos feitos por Kurcharski e Kmiéc (1983, 1986, 1988, 1989 e 1991) foram efetuados em leito de jorro cone-cilíndrico, porém os experimentos foram realizados apenas na região cônica do leito.

Oliveira (1992) estudou o recobrimento de partículas de alumina porosa quase esféricas, $d_p = 3.9$ mm e $\phi = 0.92$, com suspensão de sacarose (39.8%), talco (29,9%) e água destilada (30,3%), com densidade igual a 1,43 g/cm³ em um leito de jorro cone-cilíndrico. O leito construído consistiu de uma base cônica de inox, com ângulo interno de 60° acoplado a uma coluna cilíndrica de 140 mm de diâmetro. O diâmetro do orifício de ar de entrada é de 39 mm e o atomizador foi instalado na base do leito. O autor, baseado em estudos anteriores, Kurcharski e Kmiéc (1989), avaliou a influência da temperatura do ar de entrada, T_{g1}, a razão da vazão mássica de suspensão pela vazão mássica total de ar, W_s/W_g, e a razão da vazão volumétrica de ar pela vazão volumétrica de ar na condição de jorro mínimo, Q/Q_{im}, na taxa de aumento de massa das partículas, K₁, e na fração mássica de sólidos incorporadas pelas partículas, n. Foi realizado um planejamento fatorial completo e utilizado para o estudo paramétrico. A temperatura do ar variou de 67 a 83 °C, W_s/W_g de 2,65 x 10^{-3} a 4,71 x 10^{-3} e Q/Q_{im} de 1,5 a 1,7. O autor concluiu que, para as condições estudadas, a temperatura não apresentou influência em K_1 e η e que K_1 e η aumentam com W_s/W_g . Entretanto, K_l aumenta com Q/Q_{jm} e η diminui com o mesmo.

Levando-se em conta os problemas de ampliação de escala nos projetos de secadores leito de jorro cônicos e cone-cilíndricos e a proposta de geometria retangular com base inclinada, como discutido no item 2.4, Taranto (1992) efetuou

Capítulo 2 Revisão Bibliográfica

o estudo da fluidodinâmica de um leito de jorro bidimensional aplicado ao recobrimento de comprimidos. Foram efetuados o projeto e a montagem experimental do leito em acrílico e com a possibilidade de variação do ângulo da base inclinada de 30, 45 e 60°, com os quais efetuaram-se seus experimentos. As partículas utilizadas foram núcleos inertes com formato de comprimidos reais, lenticular, com diâmetros de 0,649 e 0,747 cm e com esfericidades de 0,8567 e 0,77, respectivamente. A solução de recobrimento utilizada foi uma solução polimérica tendo como polímero base o Cellocize QP 300H e como solvente uma mistura de água, etanol e acetona.

O autor analisou a fluidodinâmica sem e com o recobrimento das partículas, estudando a queda de pressão máxima no leito, a vazão de jorro mínimo e a altura máxima de jorro estável. Verificou-se que há uma carga máxima de comprimidos que leva a um movimento de jorro estável, sem formação de canais ou bolhas de gás. Essa altura varia com o ângulo da base do leito e com o tamanho da partícula. Para cargas menores que a carga máxima, o movimento obtido foi característico de um leito de jorro, o que pôde ser visualizado e obtido pelos gráficos da queda de pressão em função da vazão do ar. Através dos dados experimentais e do ajuste dos mesmos pelo método dos mínimos quadrados foram propostas as seguintes correlações empíricas:

$$\frac{\Delta P_{\text{max}}}{H_0 \rho_b g} = 1 + 0,0006 \left[\frac{(D_c)_{\text{eq}}}{(D_0)_{\text{eq}}} \right]^{5,04} \left[\frac{dp}{\phi (D_c)_{\text{eq}}} - 1 \right]^{-1,92} \left[tg \left(\frac{\gamma}{2} \right) \right]^{0,70}$$
(2.17)

$$W_{jm} = 5.92.10^{-5} \left[\frac{dp}{\phi(D_c)_{eq}} \right]^{0.05} \left[\frac{(D_0)_{eq}}{(D_c)_{eq}} \right]^{-2.6} \left[tg \left(\frac{\gamma}{2} \right) \right]^{0.06} \left[\frac{2gH_0(\rho_s - \rho_g)}{\rho_g} \right]^{1/2} (2.18)$$

A equação (2.18) não é adimensional e, para valores das variáveis envolvidas no sistema CGS de unidades, o ajuste leva ao valor de W_{jm} em kg/min. As correlações são válidas para o leito bidimensional dentro das seguintes faixas: $250 < M_o < 2650$ g e $30^\circ < \gamma < 60^\circ$.

Para verificar se o recobrimento com a atomização superior da solução altera a fluidodinâmica do processo, o autor efetuou medidas de queda de pressão e vazão de ar, para as mesmas cargas dos experimentos sem recobrimento. A conclusão obtida foi a de que a baixas vazões de ar de jorro, o recobrimento não altera o jorro estável e que a queda de pressão de jorro é a mesma com e sem recobrimento, como ilustram as Figuras 2.8 e 2.9.

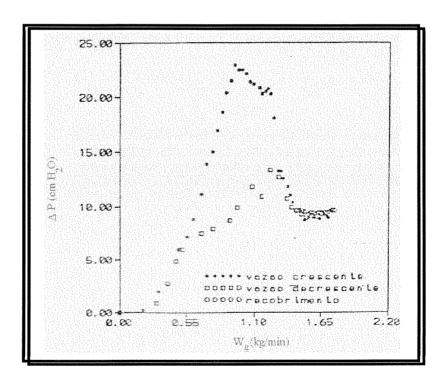


Figura 2.8 Queda de Pressão no Leito *versus* a Vazão de Ar durante o Recobrimento de Comprimidos para uma Carga de 1600 g e Inclinação da Base Cônica de 45°, Taranto (1992)

Capítulo 2 Revisão Bibliográfica

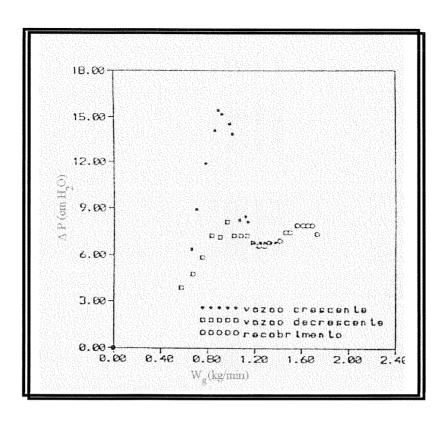


Figura 2.9 Queda de Pressão no Leito *versus* a Vazão de Ar durante o Recobrimento de Comprimidos para uma Carga de 1200 g e Inclinação da Base Cônica de 30°, Taranto (1992)

Ayub (1993) estudou a transferência de calor fluido-partícula, taxa de crescimento da partícula, K_1 , e eficiência do processo, η_1 , no recobrimento de comprimidos com solução polimérica no leito de jorro bidimensional.

As partículas utilizadas foram placebos no formato lenticular, de comprimidos reais, com $d_p = 7,2117.10^{-3}$ m e $d_p = 7,8039.10^{-3}$ m e esfericidades de 0,9510 e 0,9673, respectivamente.

O autor determinou o coeficiente médio de transferência de calor, que foi expresso através do número de Nusselt, Nu, verificando que o mesmo aumenta quando Re e W_s/W_g aumentam e quando $H_o/\phi d_p$ e tg $(\gamma/2)$ diminuem.

Os dados experimentais foram ajustados e correlacionados, obtendo-se a seguinte equação:

Nu = 0,9892 Pr^{1/3} Re^{1,6421}
$$\left(\frac{w_s}{w_g}\right)^{0,7808} \left(\frac{H_o}{\phi dp}\right)^{-1,3363} \left(tg\frac{\gamma}{2}\right)^{0,1806}$$
 (2.19)

válida para a seguinte faixa de valores:

$$70.0~^{\circ}\text{C} \leq T_{g1} \leq 85.0~^{\circ}\text{C}$$

$$575 \leq \text{Re} \leq 844$$

$$7.0~\text{ml/min} \leq W_{s} \leq 13.0~\text{ml/min}$$

$$0.1065~\text{m} \leq H_{o} \leq 0.2456~\text{m}$$

$$7.2117.10^{-3}~\text{m} \leq d_{p} \leq 7.8039.10^{-3}~\text{m}$$

$$30^{\circ} \leq \gamma \leq 60^{\circ}$$

Verificou-se uma relação linear de crescimento da partícula com o tempo, sendo esse crescimento função de W_s/W_g ; e ainda a dependência da eficiência do processo, η , com os grupos W_s/W_g e W_g/W_{jm} , cujo valor aumenta com o aumento de W_s/W_g e diminui com o aumento de W_g/W_{jm} .

2.6.2 Recobrimento de Uréia

Como visto anteriormente, há um grande número de fertilizantes nitrogenados, dos quais a uréia é a mais utilizada, apesar da existência de algumas desvantagens, pelo seu alto teor de nitrogênio (45%).

Infelizmente a uréia é altamente solúvel em água e suscetível à perda por lixiviação, antes mesmo de poder ser assimilada durante o crescimento da planta.

Uma alternativa é desenvolver um fertilizante com taxa de liberação de nutrientes controlada de acordo com a necessidade da planta. Isso pode ser obtido através do recobrimento do fertilizante granulado com uma fina camada de material insolúvel em água.

O enxofre é um material de recobrimento atrativo; pois tem um baixo custo, é abundante, é insolúvel em água e biodegradável. Além disso, é um macroelemento de fundamental importância ao solo que apresenta deficiência no mencionado elemento.

Assim, como fertilizante, a uréia recoberta com enxofre, teria algumas vantagens sobre a uréia não recoberta; dentre tantas estas seriam as principais:

- 1 Visto que o enxofre é insolúvel em água, a uréia recoberta reduz significativamente a taxa de liberação da uréia dentro do solo, aumentando a eficiência de absorção pela planta e minimizando a perda por lixiviação. Em razão da baixa taxa de dissolução, o número de aplicações do fertilizante nitrogenado pode ser reduzido significativamente, resultando em considerável economia;
- 2 As regiões em que ocorre deficiência de enxofre no solo podem, ser sanadas, senão minimizadas, elevando a produtividade da cultura,
- 3 E, finalmente, a uréia recoberta com enxofre é mais resistente à quebra do que a uréia original, sob as mesmas condições de temperatura, umidade e pressão do solo.

2.6.2.1 Processo Convencional de Recobrimento de Uréia com Enxofre

Rindt, Blouin e Getsinger (1968); Blouin, Rindt e Moore (1971), e Mc. Clellan e Scheib (1973) do Tennessee Valley Authority (TVA) foram os primeiros a considerar, em alguns detalhes, as características agronômicas dos fertilizantes revestidos. Estudaram várias combinações de custo-fertilizante, mas somente a uréia recoberta com enxofre demonstrou ser suficientemente promissora para a comercialização em grande escala.

A TVA desenvolveu o primeiro processo de recobrimento de uréia com enxofre em grande escala, o qual foi posteriormente comercializado pela Canadian Industries Ltd. (CIL) em Ontario, Canadá e Ag Industries Manufacturing Corp., Alabama, USA.

O processo TVA consiste basicamente, de cinco estágios: um préaquecimento para o aumento da temperatura da uréia (60 a 80 °C); um tambor rotatório no qual o enxofre fundido é atomizado sobre as partículas de uréia; um estágio para o recobrimento com cera para selar as imperfeições no recobrimento com enxofre; uma unidade de resfriamento do produto, e finalmente uma unidade de condicionamento para inibir a aglomeração das partículas revestidas com cera. O fluxograma do processo TVA é ilustrado na Figura 2.10.

As diversas etapas do processo são necessárias, uma vez que o recobrimento tende a ter fendas e recessos através dos quais a uréia pode ser lixiviada. Por isso, então, o recobrimento com a cera é necessário, mas que, por sua vez, introduz-se a necessidade de agentes anti-endurecedores e, possivelmente, um bactericida para prevenir a deterioração da cera.

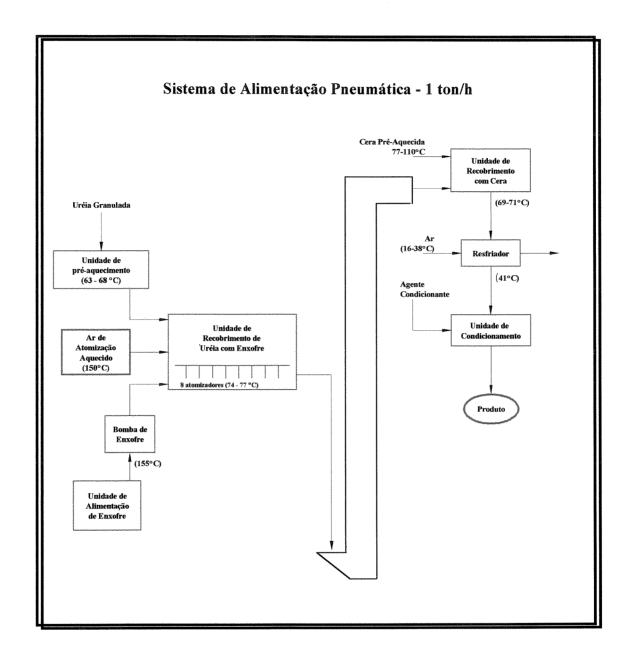


Figura 2.10 Fluxograma do Processo TVA para Recobrimento de Uréia com Enxofre e Cera Selante

2.6.2.2 Processo Alternativo: Recobrimento de Uréia com Enxofre em Leito de Jorro

O processo TVA é mecanicamente complexo, custos de capital e manutenção elevados, fazendo com que o produto se torne oneroso e conseqüentemente não tenha uma ampla aceitação no mercado.

Com o intuito de vencer algumas das desvantagens associados ao processo TVA, uma equipe de pesquisadores da University of British Columbia (UBC), em Vancouver, Canadá, apresentaram um método alternativo de recobrimento de uréia com enxofre usando o leito de jorro convencional, ou cone-cilíndrico.

Meisen e Mathur (1978), estudaram a possibilidade do uso do leito de jorro no recobrimento da uréia com enxofre. Os autores desenvolveram e testaram uma unidade piloto, em operação batelada, de um leito de jorro cone-cilíndrico (DI = 0.15 m, H = 0.9 m e $\alpha = 60^{\circ}$).

A qualidade do produto final foi determinada pelo teste padrão de dissolução de sete dias desenvolvido pela TVA a ser descrito no próximo capítulo. Verificaram que a qualidade do produto é uma forte função da temperatura de recobrimento, e que aditivos como: CO₂, SO₂, NH₃, H₂S e N₂ (g) dissolvidos no enxofre líquido não apresentaram nenhuma melhora significativa na qualidade do produto. Na realidade, o CO₂ e H₂S tiveram efeito prejudicial. Os autores concluíram, também, que o processo em leito de jorro foi capaz de produzir um produto que foi comparável, se não superior, com aquele obtido pelo tambor rotatório no processo TVA.

Weiss e Meisen (1983), utilizaram a técnica de recobrimento em leito de jorro para recobrir a uréia com enxofre. O objetivo foi otimizar o equipamento e estudar a relação entre a qualidade do produto e as principais variáveis de operação.

O leito utilizado possui 0,154 m de diâmetro, 0,91 m de altura e ângulo da base cônica de 60°. O teste padrão de dissolução de sete dias, desenvolvido pela TVA, foi utilizado para determinar a qualidade do produto; apresentando maior qualidade o produto que apresentou menor taxa de dissolução.

Capítulo 2 Revisão Bibliográfica

As variáveis estudadas foram: temperatura do leito (48 a 86 °C); vazão da solução de enxofre, W_s , (34 a 260 g/min); vazão do ar de atomização, W_{at} , (0,402 a 0,785 m³/h) e altura do leito estático, H_o , (0,28 a 0,47 m).

Os principais resultados obtidos indicaram que a temperatura do leito teve o maior efeito na qualidade do produto, com uma melhor qualidade em, aproximadamente, 80 °C e então diminuindo novamente. Concluíram, também, que a qualidade aumenta com a vazão de enxofre, W_s, e diminui com a vazão do ar de atomização, W_{at}, e não sofre influência da altura do leito estático. Segundo os autores o produto obtido por este processo apresenta qualidade no mínimo idêntica ao obtido pelo tambor rotatório.

Nomenclatura

- C_s fração mássica de sólidos na solução, kg/kg.
- C_p capacidade calorífica, J/kg·K.
- D_{25%} porcentagem de uréia que dissolve quando 50 g de produto contendo
 25% em peso de enxofre são colocados em 250 ml de água a 38°C por
 7 dias.
- D_c diâmetro da coluna do leito, m.
- **D**₀ diâmetro da entrada do leito, m.
- d diâmetro, m.
- g aceleração da gravidade, m/s².
- **h**_e coeficiente de transferência de calor convectivo, W/m²·K.
- H altura, m.
- H_o altura estática do leito, m.
- $\mathbf{k_g}$ condutividade térmica do gás, W/m·K.
- $\mathbf{K_1}$ taxa de crescimento, min.
- L largura do leito, m.
- P pressão, N/m².
- r_c raio correspondente à carga de partículas, m.
- s largura da fenda, m.
- tg tangente,--.
- U velocidade, m/s.
- V volume, m³.
- W_g vazão mássica de ar, kg/min.
- W_s vazão mássica da solução de recobrimento, kg/min.

Símbolos Gregos

- γ ângulo da base cônica, graus.
- ∆ variação, --.
- φ esfericidade, --.
- μ viscosidade, k/m·s.
- η fração mássica de sólidos incorporada pelas partículas, kg/kg.
- $\eta_{in}~$ eficiência de fixação inercial das gotas atomizadas, kg/kg.
- ρ massa específica, kg/m³.
- ρ_b massa específica do leito expandido, kg/m³.

Subscritos

- b leito.
- g gás.
- g,c gás na zona central do leito de jorro.
- J jorro.
- mj condições de jorro mínimo.
- máx. valor máximo.
- p partícula.
- ps Sauter.
- s sólido.
- o inicial.

Números Adimensionais

 $\mbox{\bf Ar} \qquad \mbox{n\'umero de Arquimedes, } \mbox{gd}_p^3 (\rho_p - \rho_g) \rho_g \ / \ \mu_g^2 \, .$

 ${f Nu}$ número de Nusselt, $\,{f h_c d_p}\,/\,{f K_g}\,.$

 ${f Pr}$ número de Prandtl, $\,{f c}_{pg}{f U}_g\,/\,{f K}_g\,.$

 $\label{eq:Repolarized_phi_g} \boldsymbol{Re_p} \quad \text{n\'umero de Reynolds, } \boldsymbol{U_g} \boldsymbol{d_p} \boldsymbol{\rho_g} \, / \, \boldsymbol{\mu_g} \, .$

 ${f Sh}$ número de Sherwood, ${f K_g d_p} \, / \, {f D_v} \, .$

CAPÍTULO 3

Materiais, Equipamentos e Métodos Experimentais

3.1 Materiais

Como material de recobrimento foi utilizado o enxofre elementar, de uso agronômico e encontrado no mercado. Nenhuma análise físico-química foi realizada. Algumas de suas propriedades físicas (Sander, 1984) são ilustradas na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 Propriedades Físicas do Enxofre Elementar (Sander, 1984)

de Fusão, (°C)			
Ideal	Natural		
112,8	110,2		
119,3	114,5		
Sólido a 20 °C, (g/cm³)		
2,07			
1,96			
do Líquido, (g/cı	n ³)		
125,0 °C 1,7988			
1,7	947		
1,7	865		
1,7	784		
	Ideal 112,8 119,3 Sólido a 20 °C, (g 2,07 1,96 do Líquido, (g/cr 1,7 1,7		

Viscosidade Dinâmica do Líquido - μ, (cp)			
120,0 °C	17		
140,0 °C	8		
158,0 °C	6,4		
160,0 °C	5952		
180,0 °C	86304		
187,8 °C	93000		
200,0 °C	78864		
300,0 °C	3720		

Tabela 3.1 Propriedades Físicas do Enxofre Elementar (Sander, 1984), Continuação

A explicação quanto ao ponto de fusão e a viscosidade do enxofre como mostra a Tabela 3.1 é dada a seguir.

Quando o enxofre fundido é instantaneamente resfriado a partir de altas temperaturas, parte do enxofre é obtido em uma forma amorfa (S_{μ}) que é insolúvel em dissulfeto de carbono. A concentração de enxofre S_{μ} depende da temperatura na qual foi fundido, pois a sua formação é favorecida por elevadas temperaturas, e é constituído de átomos de enxofre de diferentes comprimentos, alguns deles são extremamente longos.

Uma vez aquecido, o enxofre monoclínico S_{β} ao atingir 119,3°C, denominado ponto de fusão "ideal", transforma-se em um fluido, amarelo âmbar, no qual as moléculas ainda são anéis S_{8} . Porém se a temperatura for mantida por algum tempo levemente acima do chamado ponto de fusão "ideal", o ponto de solidificação cai para 114,5°C, que é denominado ponto de fusão "natural". Isso ocorre porque aparentemente, sob a influência do calor, há a formação de unidades menores de enxofre, constituídas de quatro ou seis átomos de enxofre.

Se elevarmos a temperatura de fusão , a viscosidade inicialmente decresce, como ocorre na maioria dos líquidos, de 17 cp por volta de 120°C até um valor mínimo de 6,4 cp em torno de 158°C. No entanto, acima desta temperatura a viscosidade eleva-se rapidamente até uma valor máximo em 187,8°C, ponto no qual a substância fundida é extremamente viscosa e vermelho escuro. Quando aquecido além deste ponto, a viscosidade diminui novamente. Este fenômeno extraordinário é explicado da seguinte maneira. A medida que eleva-se a temperatura, os anéis S_8 são progressivamente quebrados em birradicais, atingindo assim concentração suficiente para se polimerizarem espontaneamente em cadeias de enxofre S_μ . Quando a temperatura torna-se maior, as cadeias longas são craqueadas, de tal modo que a viscosidade volta a cair.

A formação de enxofre S_{μ} está fortemente ligada à presença de até mesmo pequenas quantidades de impurezas. Paradoxalmente, entretanto, a viscosidade de um enxofre fundido impuro diminui para um valor muito menor do que quando enxofre puro é aquecido. A explicação para esta aparente anomalia é que as impurezas favorecem a formação de cadeias mais curtas no enxofre S_{μ} .

Como partículas a serem recobertas foram utilizados grânulos de uréia, com formato quase esférico, cujas propriedades relevantes, como: distribuição granulométrica e propriedades físicas (Perry e Chilton, 1973) encontram-se na Tabela 3.2 e 3.3 respectivamente.

A análise granulométrica das partículas sólidas de uréia foram obtidas classicamente através da utilização de um conjunto de peneiras padronizadas.

A uréia é encontrada comercialmente, e de uso agronômico, e é produzida pela Ultrafertil S/A. Nenhuma análise química da uréia foi realizada.

ar i	D** . I D ./	
Tyler	Diâmetro da Partíc	ula Fração N
(Mesh, #)	(mm)	

Tabela 3.2 Distribuição Granulométrica da Uréia

Tyler	Diâmetro da Partícula	Fração Mássica Retida	
(Mesh, #)	(mm)	(%)	
06	-	-	
-06 +08	2,870	14,9	
-08 +10	2,030	74,6	
-10 +14	1,435	07,2	
-14 +20	1,016	02,8	
-20 +28	0,718	00,5	

A partir da distribuição granulométrica, calculou-se o diâmetro médio da partícula utilizando a equação do diâmetro médio de Sauter, dada por:

$$\bar{\mathbf{d}}_{s} = \left(\sum \frac{\mathbf{x}_{i}}{\mathbf{d}_{i}}\right)^{-1} \tag{3.1}$$

O diâmetro médio encontrado foi de 1,9837 mm.

Tabela 3.3 Propriedades Físicas da Uréia (Perry e Chilton, 1973)

Fórmula Molecular	H ₂ N CO NH ₂	
Peso Molecular, (g/gmol.)	60,06	
Ponto de Fusão, (°C)	132,7	
Densidade do Sólido a 20 °C, (g/cm³)	1,335	
Solubilidade, (gramas de uréia/100 gramas de água)	100	

3.1.1 Classificação da Partícula de Uréia

Utilizou-se o diagrama de Geldart (1973), como mostra a Figura 3.1, para classificação da partícula de uréia. O autor enfatizou as características das partículas como massa específica e tamanho das mesmas como propriedades indicativas do tipo de regime gás-sólido a ser adotado.

A partir de observações cuidadosas da fluidização de sólidos de diferentes massas específicas e tamanhos, à temperatura ambiente e pressão atmosférica, este pesquisador dividiu os sólidos em quatro grupos a seguir.

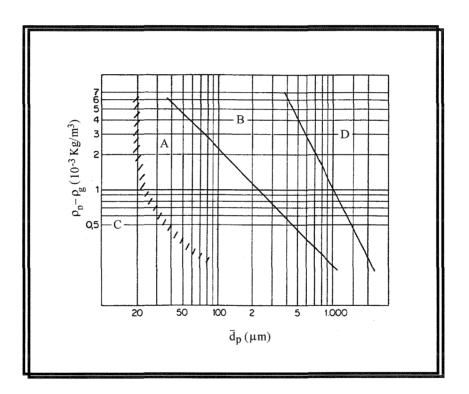


Figura 3.1 Classificação das Partículas Segundo Geldart (1973)

1 - <u>Grupo A</u>: Neste grupo os sólidos caracterizam-se por apresentarem uma moderada força interpartículas. Os leitos compostos por esse tipo de partículas expandem-se consideravelmente para velocidades entre a velocidade de mínima fluidização, U_{mb}, e a mínima de borbulhamento, U_{mb}, devido as características levemente coesivas das partículas. Os sólidos possuem um pequeno diâmetro

- médio, dp<60 μ m, e baixa massa específica, ρ_p <1400 kg/m³. Os catalisadores são exemplos de sólidos deste grupo.
- 2 <u>Grupo B</u>: Este grupo representa os sólidos cujo diâmetro médio varia entre 40 e 500μm e massa específica entre 1400 e 4000 kg/m³, e possuem forças interpartículas desprezíveis. As bolhas começam a surgir no leito quando a velocidade de operação é um pouco maior que a velocidade de mínima fluidização. Esses sólidos fluidizam bem, com uma forte ação de borbulhamento. Areia é um exemplo típico de partículas pertencentes a esse grupo.
- 3 <u>Grupo C</u>: Os sólidos pertencentes a esse grupo caracterizam-se por possuírem um diâmetro médio menor que 20μm e por serem coesivos. A fluidização destes sólidos é extremamente difícil, pois as forças interpartículas são maiores que as forças exercidas pelo fluido sobre estes. A fécula de amido e cimento são exemplos característicos.
- 4 <u>Grupo D</u>: Neste grupo os sólidos caracterizam-se por possuírem um diâmetro médio maior que 1,0mm e elevada massa específica. Observa-se próximo ao distribuidor a formação de bolhas grandes, horizontais, e cruzam o leito como pistões. Se o fluido for injetado através de um orifício central, os sólidos são jorrados. Cita-se como exemplo os grãos de arroz.

Para a partícula em questão temos: \overline{d}_p = 1983,7µm, determinado através da equação 3.1, ρ_p = 1,335.10⁻³ kg/m³, como ilustra a Tabela 3.3, e considerando a densidade do ar, ρ_g , desprezível em relação à densidade da partícula de uréia observamos através da Figura 3.1 que os grânulos de uréia pertencem ao grupo D, portanto jorrável.

3.2 Equipamentos

Tendo-se como objetivo obter um produto, uréia recoberta com enxofre, de qualidade comparável com os da TVA e os obtidos por Weiss e Meisen (1983), foi desenvolvido um projeto e posteriormente a montagem do mesmo, que será descrito a seguir.

O projeto consiste, basicamente, de um leito de jorro bidimensional; de um compressor de ar para fornecer ar comprimido ao bico atomizador; de um soprador para fornecer ar ao leito de jorro para a movimentação das partículas; de um sistema de aquecimento elétrico tanto para o ar de jorro quanto para o ar de atomização; de um tanque para fusão do enxofre; de uma bomba peristáltica; de um bico atomizador para aplicação do enxofre liqüefeito; de um medidor de placa de orifício para as medidas de vazão de ar; de transdutores de pressão para a leitura da queda de pressão no leito de jorro e na placa de orifício, bem como da pressão estática na linha; de termopares para medidas de temperatura; de um sistema de exaustão; de um ciclone e de um sistema de aquisição de dados para monitoramento e armazenamento das informações durante o processo. O esquema será ilustrado posteriormente.

3.2.1 Projeto e Montagem do Leito de Jorro Bidimensional

O leito de jorro bidimensional foi projetado e construído em acrílico, para que se possa visualizar o fenômeno. O equipamento consiste, basicamente, de um leito retangular de paredes verticais planas e de uma base inclinada, com uma determinada angulação, que permite uma melhor recirculação das partículas para dentro do jorro, evitando a formação de zonas de estagnação como ilustra a Figura 3.2.

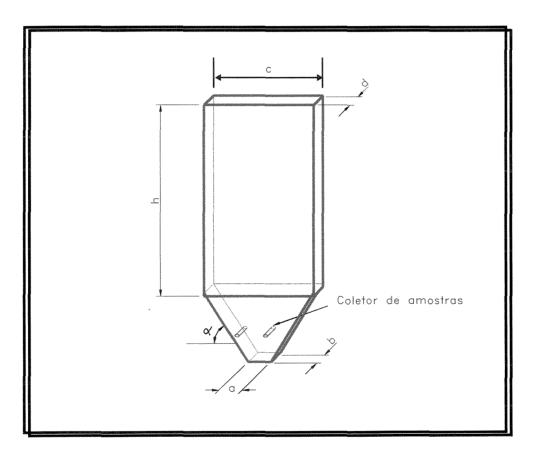


Figura 3.2 Esquema do Leito Bidimensional

No projeto, as dimensões do leito seguiram as relações entre as dimensões propostas por Kalwar et. al. (1988): a espessura do orifício de entrada do ar deve ser igual à espessura do leito e a largura do orifício deve ficar compreendido entre 1/6 e 1/20 da largura do leito. Este tipo de geometria supera o problema de ampliação de

escala, pois este se reduz à simples extensão de uma dimensão do leito, e consequentemente a capacidade maior de carga daqueles encontrados nos leitos cone-cilíndricos convencionais. Segundo o autor, a relação entre as dimensões utilizadas permite uma circulação adequada dos sólidos.

As dimensões do leito foram definidas como: a = b = d = 4,0 cm, c = 40,0 cm e h = 80,0 cm. Dessa forma, fica estabelecida a relação de 1/10 da largura do orifício de entrada do ar com a largura do leito. A base inclinada do leito foi construída de forma a poder ser separada da parte retangular, com uma angulação, a princípio, de 50° e posteriormente de 60° ; o que está de acordo com a literatura que estabelece uma faixa de 30 a 60° . As diferentes inclinações do leito possibilitam estudar a sua influência no movimento e recobrimento das partículas.

O suporte da base inclinada, no qual é acoplado o atomizador, também foi construído de tal forma que possa ser removido para uma posterior limpeza do atomizador. A Figura 3.3 mostra em detalhes o leito bidimensional.

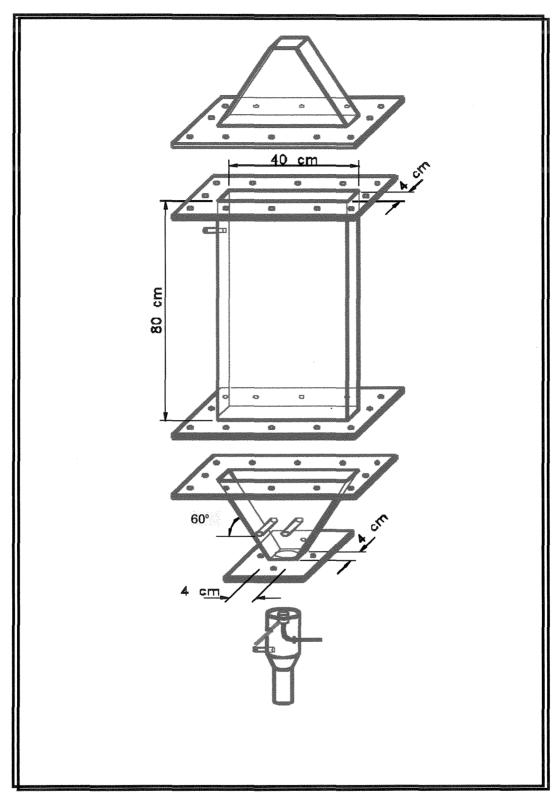


Figura 3.3 Esquema em Detalhe do Leito Bidimensional

3.2.2 Sistema de Alimentação e Controle da Vazão de Ar de Jorro

A alimentação do ar de jorro é gerada por um compressor radial, marca IBRAM e modelo CR-8, de 7,5 cv com deslocamento de 8 m³/min e pressão máxima de 3.700 mmca.

O controle da vazão de ar é obtido através de uma válvula globo instalada próxima à descarga do compressor.

A vazão é determinada através de uma placa de orifício em aço inox, concêntrico com arestas quadradas e tomada de pressão de canto, confeccionada segundo norma DIN, com diâmetro igual a 39 mm, localizado à saída do compressor. A vazão de ar é determinada a partir da leitura de transdutores de pressão, que fornecem a queda de pressão na placa de orifício e o valor da pressão estática na linha.

A tubulação da linha de ar de jorro é de ferro galvanizado com diâmetro interno e externo de 2 e 2,25 polegadas, respectivamente.

3.2.2.1 Sistema e Controle do Aquecimento do Ar de Jorro

O ar de jorro é aquecido por um sistema de resistências elétricas e filtrado por um filtro de ar. Basicamente, o sistema é constituído de quatro resistências no formato cônico, refratário de porcelana, de marca LORENZETTI com entrada de 0 a 220 Volts, como mostra a Figura 3.4. A 220 Volts, cada resistência fornece uma corrente de 1,7 Ampére, resistência de 129,4 ohms e potência de 374,0 Watts. Esses valores foram obtidos experimentalmente.



Figura 3.4 Resistência de Porcelana

As quatro resistências foram dispostas em paralelo numa caixa metálica, como ilustra a Figura 3.5, fornecendo uma potência máxima de 1496,0 Watts.

A regulagem da potência do aquecedor é feita por um VARIAC, transformador variador de voltagem, marca STP e modelo ATV - 215 / M, que fornece uma tensão de saída de 0 até 240 Volts e potência máxima de 1.500 Watts. Este, por sua vez, está conectado a um Indicador/Controlador de temperatura, que através de um termopar, tipo T - Cu/Co, introduzido na linha de ar de jorro, indica e controla diretamente o valor da grandeza que está sendo medida.

O Indicador/Controlador de temperatura é da marca ENGRO, modelo 2200, com tempo de resposta menor que 1 segundo. Este aparelho foi calibrado, juntamente com o termopar, por meio de um termômetro de mercúrio em um banho de silicone na faixa de 50 a 90 °C. A equação (3.2) representa a calibração do equipamento, cujo coeficiente de correlação é de 0,9999.

$$T_{Hg}$$
 (°C) = -11,1832 + 1,0619 $T_{I/C}$ (°C) (3.2)

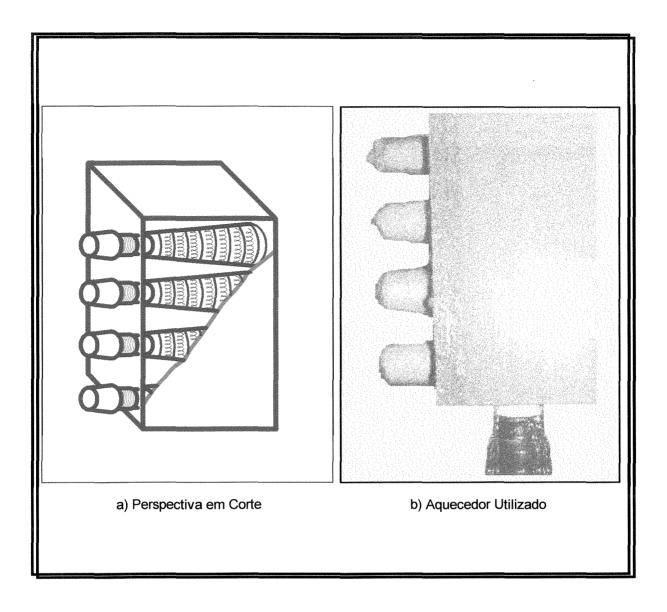


Figura 3.5 Aquecedor do Ar de Jorro

3.2.2.2 Calibração dos Transdutores de Pressão e da Placa de Orifício do Ar de Jorro

O equipamento utilizado para calibração da placa de orifício foi o Meriam LFE, "Laminar Flow Element", modelo 50MC2 - 2 para tubulações de 2 polegadas, como apresenta a Figura 3.6.

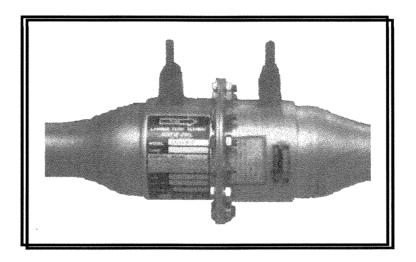


Figura 3.6 Meriam LFE

O aparelho é constituído de milhares de minúsculos capilares, dutos triangulares, em aço, com poucos milésimos de polegadas em diâmetro efetivo e algumas polegadas de comprimento, dispostos em paralelo. A dimensão do capilar é suficientemente reduzida para produzir um fluxo laminar. À medida que o gás passa através da matriz, o atrito criado provoca uma queda de pressão. O valor dessa queda de pressão é determinado pelo diferencial de pressão ao longo do aparelho.

A matriz é calibrada com ar nas condições padrão de 76 cmHg de pressão absoluta e 21,3 °C de temperatura. Assim, para operarmos em outra temperatura e pressão, o fabricante inclui fatores de correção para uma faixa de variação de pressão absoluta de 66 a 91 cmHg e de 10 a 65,5 °C de temperatura de entrada.

Portanto, a curva de calibração do Meriam LFE, nas condições padrão é:

$$Q_{M}^{*}(m^{3}/min.) = 0 + 0.9627P_{M}(c.c.a)$$
 (3.3)

Utilizando o fator de correção para pressão e temperatura diferentes das condições padrão, para obtermos a vazão de ar real, usamos a seguinte equação:

$$Q_{C}(m^{3} / min.) = Q_{M}^{*} \left(\frac{29.92}{P_{g}}\right) \left(\frac{T_{g}}{530}\right) \left(\frac{\mu_{g}}{181,87}\right)$$
 (3.4)

$$P_{abs} = P_b + P_M^{est.} (3.5)$$

sendo:

 μ_g viscosidade do ar em micropoise;

T_g temperatura do ar em °R;

P_M pressão diferencial da matriz em centímetro de mercúrio;

P_{abs} pressão absoluta do ar em centímetro de mercúrio;

P_b pressão barométrica do local, da cidade de Campinas, e

 $P_{M}^{\text{est.}}$ pressão estática na matriz do Meriam LFE em centímetro de mercúrio.

A calibração dos transdutores de pressão utilizados, marca Cole Parmer e modelo 7352 - 16, com limite máximo de pressão de 15 psi, foi obtida da seguinte maneira: a tomada de pressão diferencial da placa de orifício e da pressão estática da linha de ar de jorro, foi feita por meio de um manômetro em U e ligados em série com os transdutores de pressão; e a jusante da placa de orifício conectou-se o Meriam LFE. A Figura 3.7 mostra o esquema utilizado para calibração simultânea da placa de orifício e dos transdutores de pressão.

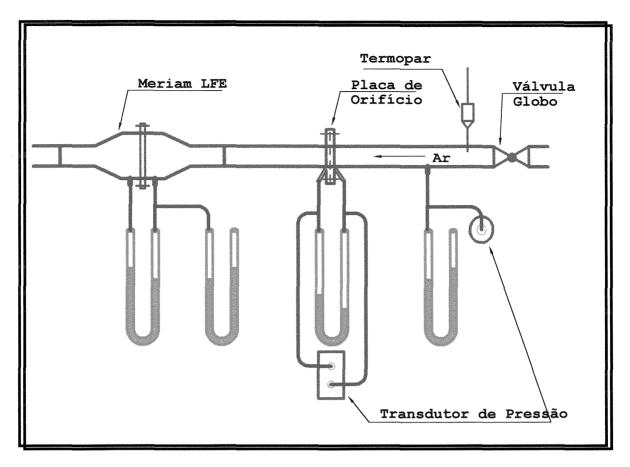


Figura 3.7 Sistema Utilizado para Calibração da Placa de Orifício e dos Transdutores de Pressão

Variou-se a vazão de ar através da válvula globo em 15 pontos dentro da faixa de utilização do equipamento. Para cada abertura da válvula, leu-se: a queda de pressão no manômetro em U, da placa de orifício; a pressão estática na linha de circulação de ar; o valor correspondente em milivolts do respectivo transdutor de pressão; o diferencial de pressão do Meriam LFE e a sua pressão estática de entrada. A calibração foi feita a 62,0 °C, com variação de ± 1,0 °C, uma vez que a temperatura do ar atinge esse valor sem a utilização de aquecimento elétrico, apenas pela compressão do ar ocorrida no compressor.

A partir desses dados, foi ajustada uma curva para cada transdutor de pressão. A relação entre a queda de pressão e a pressão estática da linha, da placa de orifício com a do Meriam LFE também foram obtidas, sendo:

 Curva para o transdutor de leitura da queda de pressão na placa de orifício da linha de circulação do ar de jorro,

$$P_o(c.c.a.) = -12,7399 + 12,2929Tr(mV)$$
 (3.6)

 Curva para o transdutor de leitura de pressão estática da linha de circulação do ar de jorro,

$$P_{\text{est.}}(\text{c.c.a.}) = -1205,86 + 220,91\text{Tr}(\text{mV})$$
 (3.7)

- Relação entre a queda de pressão da placa de orifício e do Meriam LFE,

$$P_{M}$$
 (c.c.a.) = 0.5714 + 3.3181 P_{o} - 0.4737 P_{o} ² + 0.0412 P_{o} ³ - 0.0013 P_{o} ⁴ (3.8)

- Relação entre a pressão estática da placa de orifício e do Meriam LFE,

$$P_{M}^{\text{est.}}(\text{c.c.a.}) = 0.1317 + 0.4665 \left(P_{o}^{\text{est.}}\right) - 7.94 \times 10^{-3} \left(P_{o}^{\text{est.}}\right)^{2} + 9.7196 \times 10^{-5} \left(P_{o}^{\text{est.}}\right)^{3} - 4.3791 \times 10^{-7} \left(P_{o}^{\text{est.}}\right)^{4}$$
(3.9)

sendo P dado em centímetro de coluna de água (c.c.a.). O coeficiente de correlação e o desvio padrão das equações (3.8) e (3.9), respectivamente, são: 0,9976, 0,3189 e 0,9993, 0,2073.

A metodologia de cálculo é a seguinte: para cada abertura da válvula leu-se o valor do transdutor de pressão, em milivolts, da placa de orifício e da pressão estática da linha de ar de jorro, e através das equações (3.6) e (3.7) determinou-se o seu correspondente valor em centímetro de coluna de água. Substituindo esses

resultados nas equações (3.8), (3.9) e (3.5), pode-se então obter, por meio das equações (3.3) e (3.4), respectivamente, a vazão corrigida do ar de jorro utilizado em cada experimento.

3.2.3 Sistema de Alimentação e Controle do Ar de Atomização

O ar comprimido é fornecido por um compressor da marca PRIMAX, modelo 40V10, de 10 cv, com deslocamento de 1,1 m³/min e pressão máxima de 12,3kg/cm².

A vazão é controlada por uma válvula reguladora de pressão, marca SCHRADER BELLOWS e modelo 3564 - 2000 S, permitindo pressão máxima de entrada de 300 psig e faixa de regulagem de pressão de saída de 5 a 125 psig; e é medida por uma placa de orifício instalada à saída do compressor.

O ar é filtrado por meio de um filtro compacto, de marca SCHRADER BELLOWS e modelo 3534 - 1000, localizado a montante da válvula.

A Figura 3.8 expõe os equipamentos supra citados.



Figura 3.8 Equipamentos para Controle do Ar de Atomização

A tubulação da linha de ar de atomização é de ferro galvanizado com diâmetro interno e externo de 1 e 1,25 polegadas, respectivamente. Após a placa de orifício há uma expansão para 2 polegadas, para instalação do sistema de aquecimento, e posteriormente uma redução para 0,5 polegada, entrada para o atomizador.

3.2.3.1 Sistema e Monitoramento do Aquecimento do Ar de Atomização

O ar de atomização é aquecido por um sistema de resistências elétricas. Esse sistema é constituído, basicamente, de quatro pequenos tambores de cerâmica, com diâmetro e comprimento de 1,8 e 2 polegadas, respectivamente, conectados em série. Na extremidade radial há pequenos orifícios longitudinais de 0,25 polegada de diâmetro, que pelo seu interior passam fios de resistência espiralados, fornecendo uma potência máxima de 1.600 Watts. Esse conjunto é envolto com uma tela de amianto e inserido em um tubo, de ferro galvanizado, de 2 polegadas de diâmetro interno e 11 polegadas de comprimento. As Figuras 3.9 e 3.10 ilustram o sistema acima mencionado.

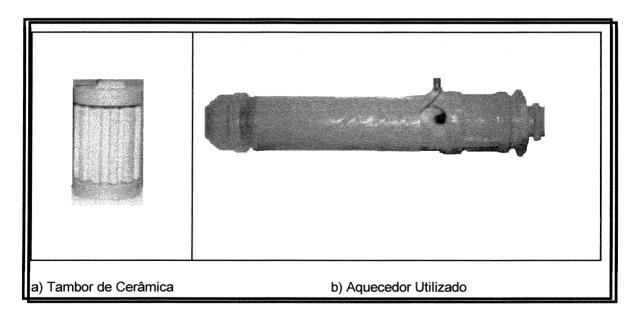


Figura 3.9 Sistema Experimental de Aquecimento Empregado

A regulagem e controle da potência do aquecedor é feito por um VARIAC, transformador variador de voltagem, marca STP e modelo ATV - 215 / M, que fornece uma tensão de saída de 0 até 240 volts e potência máxima de 1500 Watts.

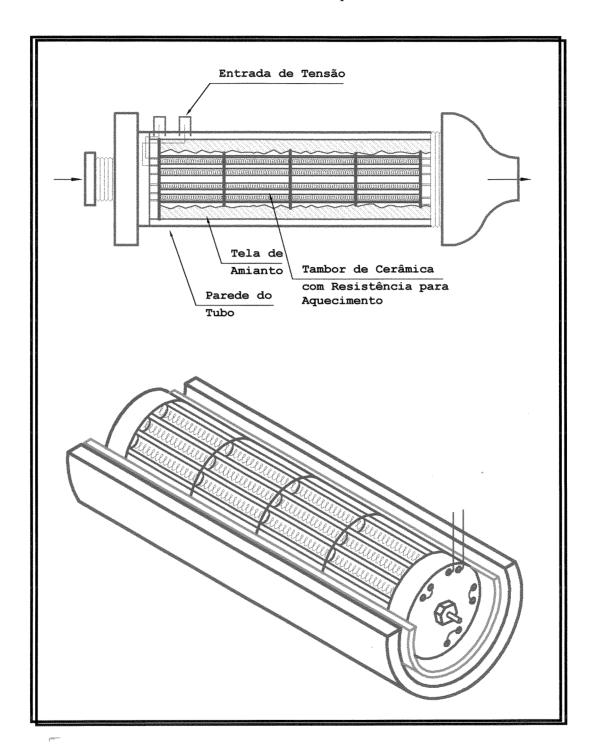


Figura 3.10 Sistema de Aquecimento do Ar de Atomização Vista em corte e perspectiva

3.2.3.2 Calibração da Placa de Orifício de Ar de Atomização

A vazão de ar de atomização foi determinada através de uma placa de orifício em aço inox, com borda esquadrinhada e tomada de pressão de canto, confeccionada segundo norma DIN, instalada à saída do compressor.

A placa de orifício foi previamente calibrada por meio de uma equação obtida seguindo a metodologia desenvolvida por Ower e Pankhurst (1977) baseada na equação de Bernoulli. A equação original é apresentada da seguinte forma:

$$W_{ac} = K \epsilon \alpha a_2 \left[\frac{1}{1 - m^2} (h_1 - h_2) \frac{b}{Z + T_{ac}} \right]^{1/2}$$
 (3.10)

sendo:

W_{ac} a vazão de ar de atomização em kg/min;

ε o fator de compressibilidade;

α o coeficiente de descarga;

a₂ a área do orifício em cm²;

m a área do orifício/área da tubulação;

 T_{ac} a temperatura do ar comprimido;

 h_1 - h_2 a variação de pressão na placa em c.c.a., e

b a altura barométrica.

Se $[T_{ac}] = {}^{\circ}C$ e [b] = mmHg, temos: K = 0.0573 e Z = 273.0.

Portanto, ajustando a equação para o sistema experimental utilizado, tem-se:

$$W_{ac}(kg/min) = (1,5419 \times 10^{-2})\sqrt{(h_1 - h_2)}$$
(3.11)

3.2.4 Sistema de Fusão do Enxofre

O enxofre foi mantido num reservatório em aço inox, com capacidade de 650 g, e fundido a uma temperatura de aproximadamente 140°C por meio de resistências elétricas, externas à parede do mesmo, como apresenta a Figura 3.11.

O tanque de fusão (Figura 3.11 a) possui 15 e 9 cm de altura e diâmetro, respectivamente, é revestido por uma cinta de resistência (Figura 3.11 b) que, por sua vez, é envolto por uma lã de rocha, com 3 cm de espessura, e alumínio corrugado, como revestimento térmico (Figura 3.11 c).

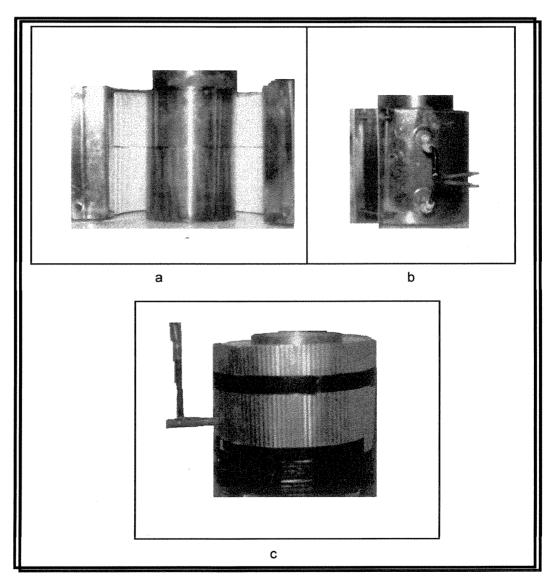


Figura 3.11 Sistema de Fusão do Enxofre

A cinta ou coleira de resistências é constituída de placas de porcelana com pequenos orifícios, pelos quais passam os fios de resistência, como mostra a Figura 3.12. Externamente há uma placa de alumínio que dá sustentação, rigidez e mantém as placas de porcelana enfileiradas e unidas.

A potência máxima fornecida pela resistência é de 1.600 Watts, com entrada de 220 Volts.

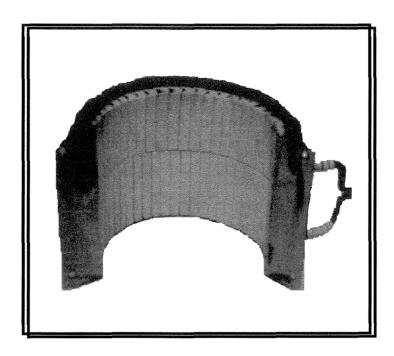


Figura 3.12 Coleira de Resistências

O aquecimento é controlado por um regulador de aquecedores resistivo da marca QUIMIS, modelo 407, e sua temperatura determinada através de um termopar, previamente calibrado, tipo T, Cu-Ct, e a leitura feita por meio de um seletor de temperatura da marca IOPE, modelo SP - G22AC8. A Figura 3.13 ilustra estes equipamentos.

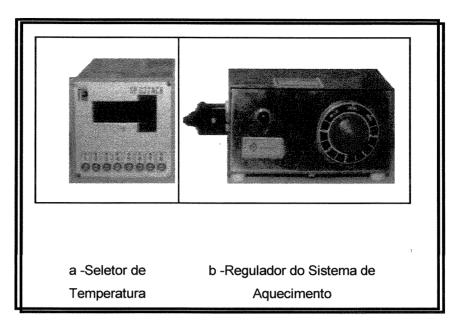


Figura 3.13 Controlador e Indicador de Temperatura

3.2.5 Sistema de Alimentação do Enxofre

Uma vez liqüefeito, o enxofre é mantido à temperatura constante de 140°C. O transporte do reservatório até o atomizador, localizado na base do leito, é feito através de uma bomba peristáltica Masterflex, marca Cole Parmer e modelo H - 07523-20, como indica a Figura 3.14.

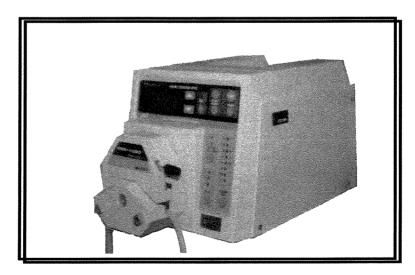


Figura 3.14 Bomba Peristáltica

O controle e manutenção da temperatura, ao longo do deslocamento do enxofre fundido, foi um dos problemas encontrados, uma vez que ocorria a solidificação do mesmo no cabeçote da bomba. Cabe ressaltar que a bomba utilizada é inadequada a este tipo de processo, porém era a única ferramenta disponível, pois não é revestida termicamente e as que se encontraram no mercado não operam a baixas vazões. A perda de calor no cabeçote é por volta de 20 °C, e por esse motivo o controle e manutenção da temperatura ao longo do deslocamento do enxofre é fundamental.

Para contornar-se esse obstáculo, inicialmente foram colocados dois trocadores de calor, um entre o reservatório e a bomba e o outro entre a bomba e o atomizador. O fluido de aquecimento utilizado foi o silicone, que era bombeado por uma bomba peristáltica Masterflex, marca Cole Parmer e modelo H - 07553-70. O sistema de aquecimento e o reservatório do silicone é idêntico ao descrito no item 3.2.4. As Figuras 3.15 e 3.16 exibem a bomba peristáltica e o esquema supra citado, respectivamente.

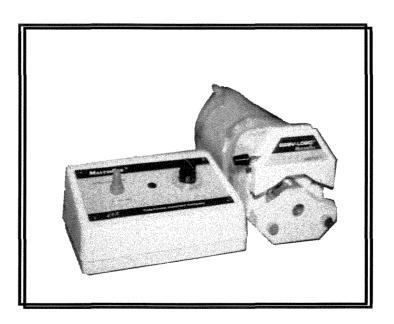


Figura 3.15 Bomba Peristática Utilizada para o Bombeamento do Fluido de Aquecimento
- Silicone

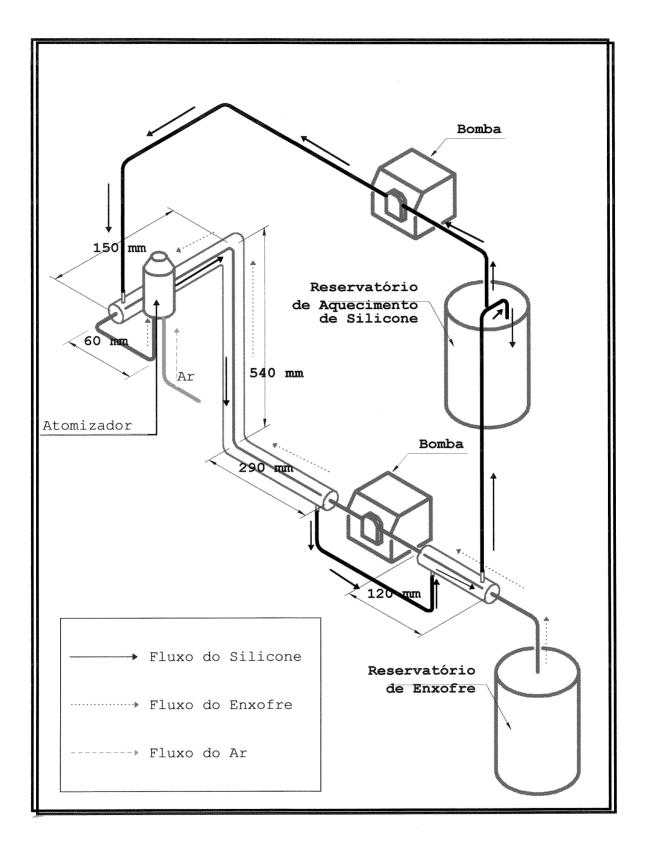


Figura 3.16 Sistema Experimental Utilizado para Manutenção do Enxofre Liqüefeito

No entanto, deparamo-nos com dois problemas: primeiro o tempo necessário, e relativamente longo, para atingir o equilíbrio térmico que foi de aproximadamente três horas; segundo a perda de calor ocorrida no cabeçote não foi compensada no segundo trocador de calor, ocasionando a solidificação do enxofre no cabeçote da bomba e na linha do trocador. Para que isso não ocorresse se deveria aumentar o comprimento do trocador, e/ou diminuir a vazão de enxofre, ou ainda aumentar a temperatura do fluido de aquecimento do trocador. As três hipóteses foram inviáveis. O aumento no comprimento do trocador implicaria num maior espaço físico, espaço este não disponível, e num maior volume de fluido de aquecimento, sem considerar o aumento do tempo para atingir-se o equilíbrio térmico; a diminuição da vazão de enxofre aumentaria o tempo de residência deste no cabeçote, aumentando-se a troca de calor com o meio, ocasionando a solidificação; e, por fim, o aumento na temperatura do silicone diminuiria significativamente o tempo de vida da mangueira no cabeçote, fazendo com que durante o processo ocorresse a ruptura da mesma.

A solução encontrada foi a utilização de fios de resistência elétrica. Para isso utilizaram-se "espaguetes", pequenos canudos de tela de fibra de vidro com revestimento de silicone, como isolante elétrico. O fio de resistência, uma vez revestido, foi espiralado na tubulação de enxofre, de 0,25 polegada de diâmetro interno, da saída do reservatório à bomba e desta à entrada do atomizador, onde a regulagem e controle da potência fornecida para atingir a temperatura desejada é feito por dois VARIAC, transformador variador de voltagem, marca STP e modelo ATV - 215 / M, que fornece uma tensão de saída de 0 até 240 volts e potência máxima de 1.500 Watts, respectivamente para cada intervalo, como expõem a Figura 3.17

Os sensores de temperatura, termopares tipo T - Cu/Ct, estão fixados um logo após à saída do tanque e outro após a bomba peristáltica. Estes sensores estão ligados ao sistema de aquisição de dados, por onde é feito o monitoramento do processo.

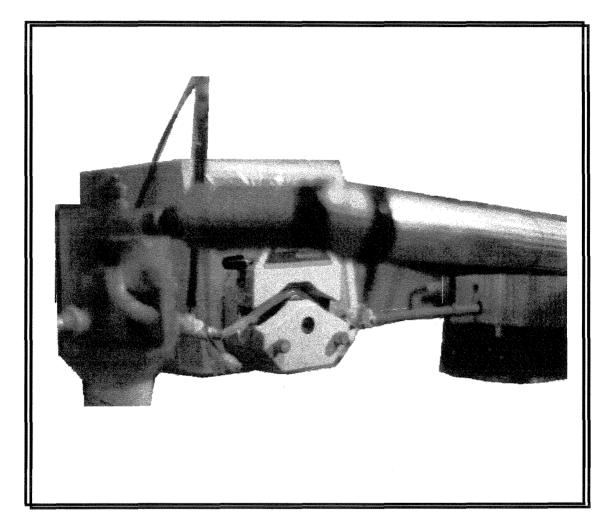


Figura 3.17 Sistema de Manutenção do Enxofre Fundido Utilizando Resistência Elétrica

3.2.6 Sistema de Exaustão

Os gases liberados durante a fusão do enxofre foram exauridos através de um exaustor, com potência de 1 Hp.

Verificou-se que o exaustor era suficiente para suprimir os gases oriundos da fusão, impedindo a permanência de qualquer odor durante a operação.

A Figura 3.18 ilustra o sistema de exaustão utilizado.

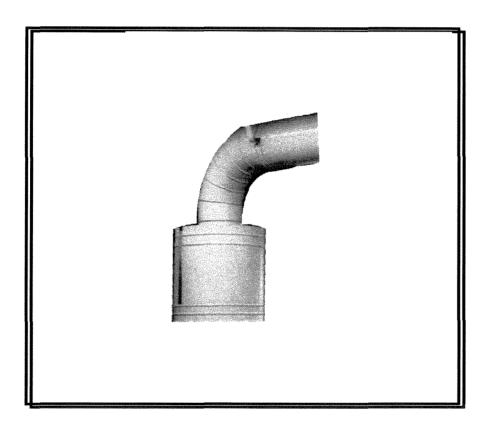


Figura 3.18 Sistema de Exaustão

3.2.7 Ciclone

Na saída de ar, do leito de jorro bidimensional, foi conectado um ciclone para coleta de finos elutriados, sejam partículas de uréia ou enxofre atomizado.

A Figura 3.19 apresenta o ciclone utilizado.

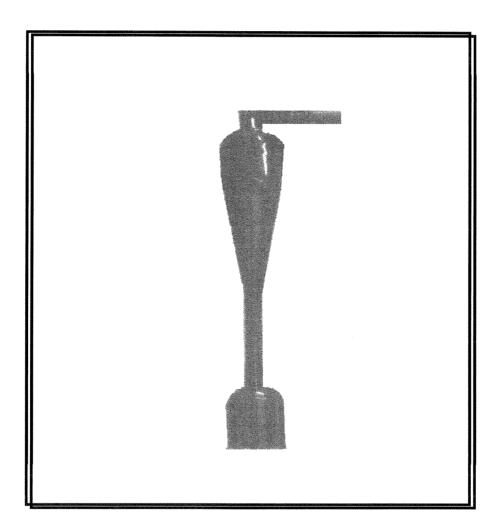


Figura 3.19 Ciclone

3.2.8 Atomizador

O atomizador inicialmente utilizado, é do tipo duplo fluido com mistura interna, como exibe a Figura 3.20, o líquido e o ar são misturados internamente para produzir um jato totalmente atomizado.

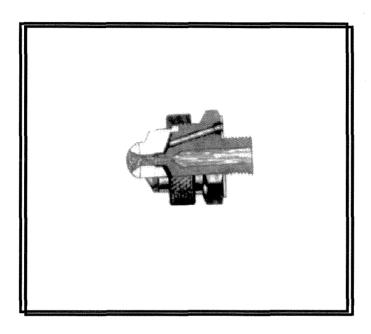


Figura 3.20 Vista Interna do Atomizador

É produzido pela Spraying Systems Co e é constituído de três partes, como mostra a Figura 3.21:

- 1 O corpo do bico atomizador, modelo 1/8 JBC SS. Este possui as linhas centrais de entrada de ar e líquido na parte posterior do bico e paralelas ao eixo de proteção do jato. A conexão de entrada é de 1/8 de polegada (Figura 3.21 a);
- 2 A capa de fluido, modelo 2050 SS, (Figura 3.21 b); e

3 - A capa de ar, modelo 73823 - SS (Figura 3.21 c). Esta capa produz um padrão de pulverização jato leque. O padrão jato leque distribui o líquido sob a forma de um jato do tipo leque ou lâmina, que é formado pelo uso de um orificio redondo tangente à superfície defletora. A superfície defletora desvia o padrão de pulverização em relação ao eixo da conexão da entrada do tubo.

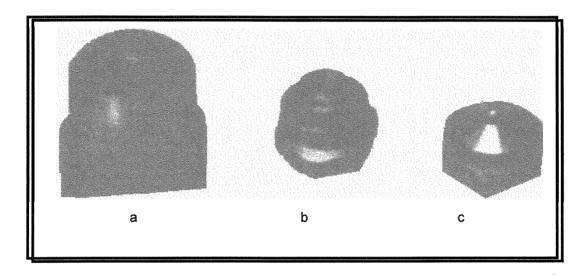


Figura 3.21 Atomizador Inicialmente Utilizado

Na linha central de entrada do líquido do corpo do atomizador, peça maciça em aço inox, ocorria a solidificação do enxofre, uma vez que o gradiente de temperatura do enxofre e do metal era relativamente grande, além de seu formato provocar uma instabilidade na fluidodinâmica das partículas de uréia.

Para contornar este problema, substituiu-se o corpo do atomizador por um cilindro em aço inox, com entrada lateral de ar de atomização, agindo também como isolante térmico à linha de enxofre que passa pelo seu centro. Assim conseguiu-se evitar a solidificação e melhorar, significativamente, a fluidodinâmica.

A Figura 3.22 apresenta a modificação realizada.

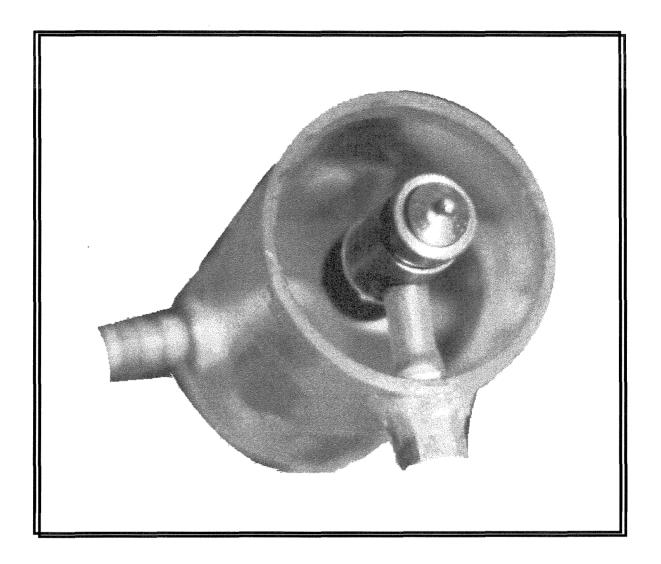


Figura 3.22 Atomizador Modificado

3.2.9 Sistema de Retirada de Amostras

As amostras foram retiradas por meio de coletores localizados na base cônica do leito, como mostra a Figura 3.23 e 3.26, respectivamente, em tempos préestabelecidos.

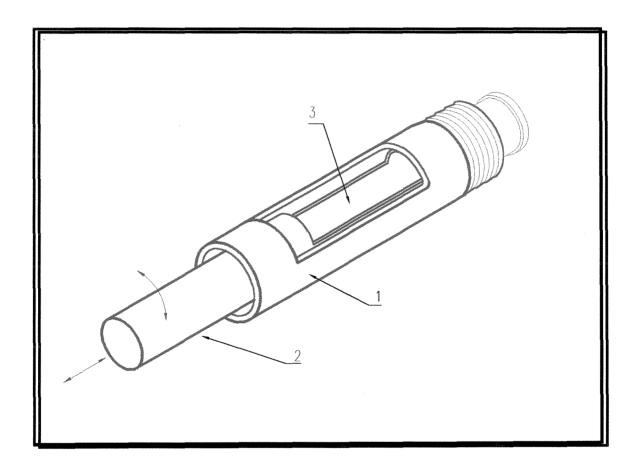


Figura 3.23 Esquema do Coletor de Amostras:

1 -cilindro fixo; 2 - cilindro móvel, e 3 - câmara de coleta de amostra

O cilindro 1, fixo à parede do leito, possui uma abertura voltada para baixo, enquanto o cilindro 2, que contém a câmara de coleta das amostras (3), fica com sua abertura voltada para cima, onde é levado para dentro do leito que após a coleta das partículas volta-se o cilindro 2 para fora do leito e inverte-se sua posição para coincidir com a abertura do cilindro 1, coletando-se assim a amostra do leito.

3.2.10 Sistema de Aquisição de Dados

O sistema de aquisição de dados é constituído de um microcomputador 486 DX2-66, uma placa de conversor analógico-digital, A/D, modelo CAD 12/32-32; um condicionador de sinais modelo MCS 1000 - 16, e um programa de aquisição de dados. Com exceção do microcomputador, os demais foram produzidos pela LYNX Tecnologia Eletrônica Ltda. A Figura 3.24 expõe o sistema acima citado.

A CAD 12/32 é composta, entre outros, dos seguintes elementos funcionais:

- 1 Multiplexador Analógico permite a seleção do canal de entrada analógica a ser processada pelo amplificador programável;
- 2 Amplificador Programável o sinal selecionado pelo multiplexador analógico é aplicado a um amplificador diferencial com ganho programável;
- 3 Conversor A/D a saída do amplificador programável é aplicada na entrada do conversor A/D, onde este converte um sinal analógico em digital. O sinal digitalizado pode então ser manipulado pelo microcomputador.

O módulo condicionador de sinais é composto de duas placas PCX - 0802, acondicionadas em caixa metálica com cabo para interligação com a placa A/D. A placa PCX - 0802 tem a função de prover amplificação e filtragem adequada para até oito sinais de um sistema de aquisição de dados baseado em microcomputador.

As oito entradas da PCX - 0802 foram configuradas individualmente de modo a receber sinais provenientes de fontes de sinal analógico, como tensão, dos transdutores de pressão, e termopares tipo T.

Para a medição de temperaturas através de termopares, a placa possui um sensor de temperatura para compensação de junta fria via "software". A placa possui ainda saídas de sinais para calibração e alimentação de sensores.

O programa de aquisição de dados da LYNX, AqDados, realiza toda a parte de coleta de dados do ensaio. Permite a aquisição de até 32 canais analógicos, freqüência de amostragem programável, 0,01 Hz a 100.000 Hz, entre outros recursos.

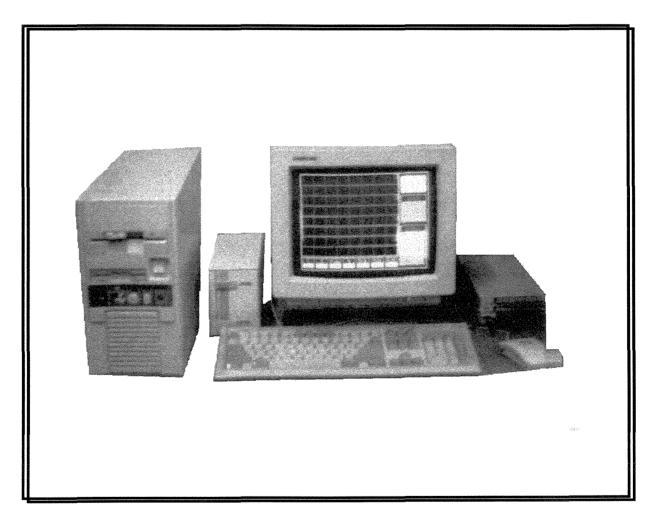


Figura 3.24 Sistema de Aquisição de Dados

3.2.11 Painel de Controle

Além de conter os acessórios citados anteriormente, possui também o recurso de aquisição manual. Na indisponibilidade de um sistema de aquisição de dados o painel de controle é composto de:

- 1 Um multímetro digital, marca ECB e modelo MD 045, cuja função é exibir os valores de tensão fornecidos pelos termopares, de acordo com a seleção dos mesmos;
- 2 Uma caixa seletora de termopares, marca IOPE modelo CSE 16, com 16 entradas, cuja seleção do canal ativo é por meio digital. Sua função é selecionar o termopar cuja tensão é enviada ao multímetro digital (1);
- 3 Um multímetro digital, marca Cole Parmer Instrument Company e modelo 7350 - 40, cuja função é mostrar a tensão de saída dos transdutores de pressão de acordo com a seleção feita na caixa seletora;
- 4 Uma caixa seletora, confeccionada na oficina da FEQ Unicamp, com até
 5 canais de entrada, correspondentes aos transdutores de pressão, e 1
 canal de saída que fornece a tensão do canal de entrada selecionado
- 5 Uma caixa seletora para o sistema de aquisição manual ou automático de dados dos transdutores de pressão. Tem como função selecionar se o sistema de aquisição manual de dados, (3) e (4), é acionado ou se envia os sinais dos transdutores para o sistema automático de aquisição de dados, e
- 6 Um filtro de linha, marca LARK e modelo FL 03, para redução de ruídos da rede de alimentação, minimizando as interferências nas leituras, que acionam os demais aparelhos.

A montagem do painel foi realizada conforme está exposto na Figura 3.25

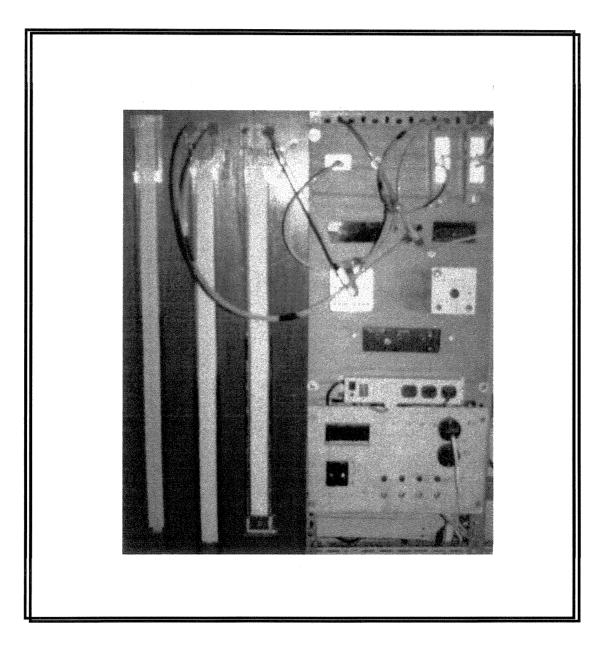


Figura 3.25 Painel de Controle

3.2.12 Equipamentos Auxiliares

A seguir serão descritos outros aparelhos utilizados durante a realização deste trabalho:

- Banho Termostático com Bomba de Demanda marca FANEM e modelo
 116/1. Utilizado para o teste de dissolução da uréia recoberta com enxofre
 e para o controle e manutenção da temperatura no refratômetro;
- **Refratômetro** marca PZO e modelo RL2. Utilizado para determinação da concentração de sólidos, uréia, solúveis difundidos da partícula recoberta;
- Estufa marca FANEM e modelo 315- SE. Utilizada para secagem do enxofre para determinação da concentração em peso do mesmo na partícula recoberta;
- Balança Eletrônica marca OHAUS e modelo GT 4000. Utilizada para pesagem dos grãos de uréia, e
- Balança Analítica Digital fabricado pela Denver Instrument Company e modelo AA 200. Utilizada para a análise gravimétrica da uréia recoberta.

3.3 Descrição do Sistema Experimental

A Figura 3.26 ilustra o projeto do sistema experimental construído, com a seguinte sequência de medidas: o ar insuflado pelo compressor (01) é aquecido pelas resistências (02); a vazão de gás é controlada por uma válvula globo (03) e medida no transdutor de pressão (04) que fornece a variação de pressão na placa de orificio (05) e na mesma linha de ar é medida a pressão estática pelo transdutor de pressão (06); o ar chega então ao leito (07), onde o transdutor de pressão (08) determina a queda de pressão no leito devido a carga de uréia; a temperatura do ar de entrada no leito é medida através do termopar (09); o enxofre é fundido e mantido a 140 °C num reservatório de aço inox (10), que sob continua agitação, por meio de um agitador mecânico (11), é transportado até o bico atomizador (12) por uma bomba peristáltica (13) que permite medidas de vazão e volume acumulado; a temperatura do enxofre fundido é determinada pelo termopar (14) no reservatório e pelo termopar (15) na linha de alimentação do enxofre; o ar sob pressão que alimenta o bico atomizador é comprimido pelo compressor (16), cuja vazão é determinada pela placa de orifício (17), e a variação manométrica (h₁ e h₂) é lida no manômetro (18) e a pressão estática no manômetro (19), o ar é aquecido pelas resistências (20) e a vazão é controlada por uma válvula reguladora de pressão (21); o material não aderido é descarregado através de uma mangueira de 2 polegadas de diâmetro (22) e coletado por um ciclone (23); as partículas de uréia recobertas com enxofre são recolhidas para análise por coletor de amostras (24) e, no final de cada experimento, as partículas recobertas são descarregadas (25) do leito. Os transdutores e termopares estão conectados, e os valores registrados, na unidade de monitoramento e aquisição de dados (27), na sua indisponibilidade o painel de controle (26) oferece o recurso de aquisição de dados manual.

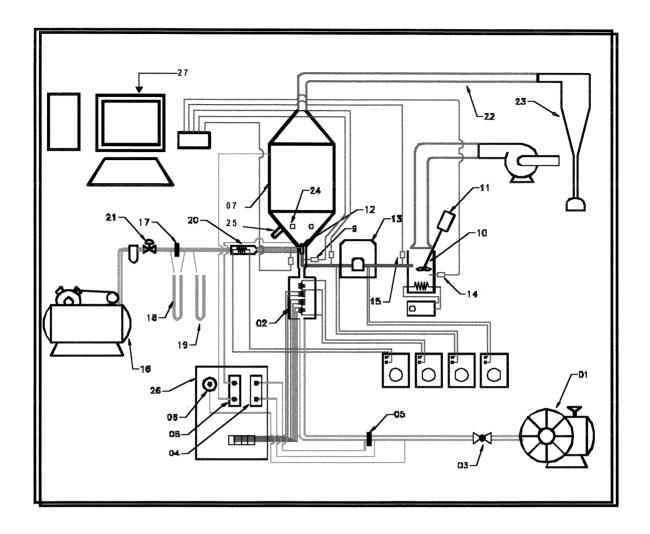


Figura 3.26 Esquema do Sistema Experimental Utilizado

(01) compressor de ar; (02) resistências elétricas para aquecimento do ar de jorro; (03) válvula globo; (04) transdutor de pressão da placa de orifício; (05) placa de orifício; (06) transdutor de pressão estática; (07) leito de jorro bidimensional; (08) transdutor de pressão do leito de jorro; (09) termopar; (10) reservatório em aço inox; (11) agitador mecânico; (12) bico atomizador; (13) bomba peristáltica; (14) termopar; (15) termopar; (16) compressor de ar; (17) placa de orifício; (18) manômetro; (19) manômetro; (20) resistências elétricas para aquecimento; (21) válvula reguladora de pressão; (22) mangueira de 2 polegadas de diâmetro; (23) ciclone; (24) coletor de amostras; (25) descarga das partículas do leito; (26) painel de controle, e (27) unidade de monitoramento e aquisição de dados.

3.4 Métodos Experimentais

3.4.1 Determinação da Vazão de Jorro Mínimo

A vazão de jorro mínimo foi determinada, experimentalmente, a partir do diagrama da vazão de ar introduzido no leito *versus* queda de pressão. A medida foi realizada com a presença do atomizador instalado na base do leito, e a altura estática do leito foi mantida em 22,0 cm.

Tanto para a verificação da fluidodinâmica quanto para a realização dos experimentos de recobrimento, foram utilizadas placas paralelas para um melhor direcionamento do fluxo de partículas na região de jorro.

O procedimento deu-se da seguinte forma: inicialmente uma determinada massa de uréia foi introduzida no leito e partindo-se de uma vazão nula a seguir injetava-se ar pelo orifício de entrada, variando-se de forma crescente a sua vazão até instalar-se o jorro estável. Em seguida iniciava-se a operação inversa, com o decréscimo da vazão, até o seu valor zero, sendo que nesse intervalo notava-se o colapso do jorro, tendo-se nesse ponto o valor da vazão de jorro mínimo. A cada vazão de ar medida pela placa de orifício, descrita no item 3.2.2 e cujo valor era determinado pela equação (3.4), media-se a diferença de pressão entre a entrada e a saída do leito.

3.4.2 Operação do Leito

A operação inicia-se com a fusão do enxofre e com o aquecimento do ar de atomização, simultaneamente, por aproximadamente 40 minutos, até que atinjam a temperatura desejada, 140 °C, e entrem em equilíbrio térmico.

No entanto, 20 minutos antes do término da etapa anterior, inicia-se o aquecimento da linha do ar de jorro de entrada, do equipamento, leito, e das resistências da linha de enxofre por aproximadamente 25 minutos.

Após esse tempo, adiciona-se uma carga de partículas de uréia previamente pesadas e estabelece-se o jorro estável pouco acima do jorro mínimo; deixa-se transcorrer cerca de 10 minutos para aquecimento dos grânulos introduzidos. Assim, aos 55 minutos, tem-se todo o equipamento em equilíbrio térmico e regime permanente.

Transcorrido este tempo, só então inicia-se o jateamento do enxofre liquefeito. A vazão de enxofre, de ar de atomização e ar de jorro mantêm-se constantes durante o tempo de processo.

Cabe salientar que desde o início da operação todas as variáveis envolvidas são monitoradas via sistema de aquisição de dados, cujos valores são registrados, e por meio deste faz-se o controle e manutenção das mesmas.

Durante o processo de recobrimento são retiradas amostras de partículas, aproximadamente 20 g, em intervalos de tempo regulares, através dos amostradores (24) localizados na base cônica do leito como mostra a Figura 3.3. As amostras são coletadas e retiradas, a cada 4,0 minutos, para uma posterior análise de concentração em peso de enxofre, cinética de crescimento, análise microscópica e dissolução ($D_{25\%}$).

3.4.3 Condições de Operação

Diversos ensaios preliminares foram realizados para a elaboração de uma sistemática a ser utilizada para obtenção de um revestimento adequado, assim como o tempo de operação de cada batelada. Um outro objetivo foi também a seleção das faixas operacionais nas quais o processo desenvolvido apresentasse uma operação estável. Portanto, como condições de processo, ficaram estabelecidas as seguintes faixas de operação como ilustrado na Tabela 3.4.

T _{aj} (°C)	69,0	82,5
W _S (g/min.)	26,8	33,9
W _{ac} (m ³ / hr.)	1,0	1,4
Θ _p (min.)	15,0	20,0

Tabela 3.4 Condições de Operação Utilizadas na Realização dos Ensaios

Todos os experimentos foram realizados na parte cônica do leito, $\gamma = 60^{\circ}$, pois o fator limitante era a capacidade do reservatório de enxofre, que é de aproximadamente 650,0 g, com isso limitou-se a massa de uréia, M_{o} , em 1.300,0g e, consequentemente, o tempo de processo.

3.4.4 Variáveis do Processo - Planejamento Fatorial

Investigou-se a influência da temperatura do ar de jorro, T_{aj} , da vazão de enxofre, W_S , e da vazão de ar comprimido, W_{ac} , no processo de recobrimento.

Com o objetivo de se estudar o efeito dessas três variáveis utilizou-se do planejamento fatorial completo em dois níveis, planejamento 2^3 , totalizando 8 experimentos. As respostas de interesse foram a qualidade do produto em termos de D_{25} , a taxa do crescimento da partícula de uréia, K_1 , e a eficiência do processo, η . A Tabela 3.5 apresenta os resultados do planejamento fatorial 2^3 completo realizado para estudo do efeito das três variáveis nas respostas de interesse.

A qualidade do produto pode ser expressa em termos de $D_{25\%}$, isto é, a porcentagem de uréia que dissolve quando 50 gramas do produto contendo 25% em peso de enxofre são colocados em 250 ml de água a 38 °C por sete dias.

Tabela 3.5 Especificação dos Experimentos Realizados a partir do Planejamento Fatorial 2³ Completo

Experimento	T_{aj}	W_{S}	W_{ac}
N°	(°C)	(g / min.)	(m ³ /hr)
1	69,0	26,8	1,0
2	69,0	33,9	1,0
3	69,0	26,8	1,4
4	69,0	33,9	1,4
5	82,5	26,8	1,0
6	82,5	33,9	1,0
7	82,5	26,8	1,4
8	82,5	33,9	1,4

3.4.5 Determinação do Crescimento da Partícula e Eficiência do Recobrimento

Baseado nos estudos de Kurcharski e Kmiéc (1988), Oliveira (1992) e Ayub (1993) e em alguns ensaios preliminares desenvolveu-se uma metodologia a ser utilizada para a análise do recobrimento.

Os experimentos realizados nesta etapa tiveram como objetivo principal iniciar o estudo do crescimento da partícula e da eficiência do processo, verificando-se também a influência da temperatura do ar de entrada de jorro, T_{aj} ; da vazão mássica de enxofre, W_{s} , e da vazão mássica do ar de atomização, W_{ac} , no processo de recobrimento.

A sistemática utilizada consistiu primeiramente em colocar uma determinada carga de uréia, M_o , a ser recoberta no leito. Uma vez iniciado o processo de recobrimento, as amostras foram retiradas em tempos pré-determinados.

Utilizou-se um modelo para o crescimento das partículas de uréia em função do tempo de processo a partir do balanço de massa de sólidos no leito, como ilustra a Figura 3.27

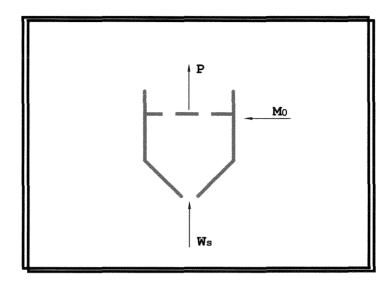


Figura 3.27 Balanço de Massa de Sólidos no Leito

$$\mathbf{M}_{f} = \mathbf{M}_{o} + \mathbf{W}_{s} \boldsymbol{\Theta}_{p} - \mathbf{P} \boldsymbol{\Theta}_{p} \tag{3.12}$$

sendo:

M_f - massa final do leito (g);

M_o - massa inicial do leito (g);

W_s - vazão mássica de enxofre (g/min);

P - perdas ocorridas durante o processo (g/min), e

 Θ_p - tempo de processo (min).

Rearranjando a equação (3.12), temos:

$$(M_f - M_o) = (W_s - P) \cdot \Theta_p$$
 (3.13)

Utilizando a definição de Kurcharski e Kmiéc (1988), para o coeficiente de granulação, o qual denominaremos eficiência do processo, η, temos:

$$\eta = \frac{Massa \ de \ s\'olidos \ aderida \ \grave{as} \ part\'iculas}{Massa \ total \ de \ s\'olidos \ adicionada \ ao \ leito}$$

portanto,

$$\eta = \frac{(M_f - M_o)}{W_s \Theta_p} \tag{3.14}$$

Substituindo a equação (3.13) na equação (3.14), tem-se:

$$\eta = \frac{(W_s - P)}{W_s} \tag{3.15}$$

que rearranjada, torna-se:

$$P = (1 - \eta) W_s$$
 (3.16)

Assim a equação (3.12) pode ser reescrita da seguinte maneira:

$$M_{f} = M_{o} + \eta W_{s}\Theta_{p} \tag{3.17}$$

Dividindo a equação (3.17) pela massa inicial de partículas, M_o , e como: $M_i = n_b \stackrel{-}{m}_{p,i} \text{ para qualquer } \Theta_{p,i}, \text{ temos:}$

$$\frac{\overline{m}_{p,f}}{\overline{m}_{p,o}} = 1 + \frac{W_s \eta}{M_o} \Theta_p$$
 (3.18)

onde n_b é o número de partículas no leito, e $\overline{m}_{p,i}$ é a média da massa das partículas.

Considerando-se as seguintes hipóteses ao modelo proposto:

- não ocorre quebra das partículas de uréia;
- o número de partículas permanece constante no leito para cada batelada, e
- a eficiência do processo, η, permanece constante durante o processo

Pode-se escrever a equação (3.18) como:

$$\frac{\overline{m}_{p,f}}{\overline{m}_{p,o}} = 1 + K_1 \Theta_p \tag{3.19}$$

que, de uma forma generalizada, para cada tempo de coleta $\Theta_{p,i}$, pode ser escrita da seguinte forma:

$$\frac{\overline{m}_{p,i}}{\overline{m}_{p,o}} = 1 + K_1 \Theta_{p,i}$$
 (3.20)

A equação (3.20) representa o modelo para a taxa de crescimento das partículas de uréia recobertas com enxofre, sendo:

$$\overline{m}_{p,i} = \frac{1}{n_p} \sum_{J=1}^{K} m_{p,i,J}$$
 (3.21)

para cada $\Theta_{p,i}$ correspondente.

Dessa maneira pode-se utilizar a equação (3.20) para verificar-se a linearidade do crescimento das partículas e a eficiência do recobrimento, durante o processo, através do coeficiente angular, K₁, do crescimento linear, pois:

$$K_1 = \frac{W_s \eta}{M_0} \tag{3.22}$$

ou

$$\eta = \frac{M_0 K_1}{W_s} \tag{3.23}$$

Na inviabilidade de pesar as partículas de uréia individualmente para a determinação da massa média e o número de grânulos, estipulou-se uma base de cálculo de 5g de uréia; uma vez que a massa coletada durante o processo foi de aproximadamente 20g das quais 10g foram utilizadas para o teste de dissolução e 10g para a obtenção da concentração de enxofre na partícula.

A retirada das amostras ao longo da operação não influencia no processo e nem na fluidodinâmica, estabilidade do jorro, uma vez que a amostra coletada não excedeu a 6,4% em peso da massa total no leito para as vazão de alimentação de enxofre utilizadas.

3.4.6 Metodologia para a Determinação da Qualidade do Produto

As amostras coletadas durante o processo de recobrimento e após completada a operação, foram analisadas para a determinação do conteúdo de enxofre e a dissolução de sete dias.

O teste padrão da TVA, utilizado para determinação da dissolução de 7 dias da amostra, é feito da seguinte maneira: um peso conhecido (10g) é introduzido dentro de um tubo teste contendo 50ml de água e mantido a 38°C por 7 dias. Após esse período, aplica-se uma leve agitação no tubo teste, uma amostra da solução é então retirada e o conteúdo de uréia é determinado por refratometria. A dissolução de 7 dias é então dada por:

$$D = 100 \times \frac{\text{massa de ur\'eia dissolvida em 7 dias}}{\text{massa total de ur\'eia na amostra}}$$
(3.24)

Como a dissolução de sete dias é uma forte função do conteúdo de enxofre do material recoberto, esta é a maneira mais fácil e viável para se comparar a qualidade do produto feita sob diferentes condições de operação, em termos de dissolução de 7 dias, para um dado conteúdo de enxofre.

O conteúdo de enxofre que é usualmente especificado é o de 25%. Assim o valor de D_{25%} é facilmente encontrado ajustando-se uma curva de D *versus* medidas de conteúdo de enxofre e interpolando.

Deve ser ressaltado que o teste de dissolução de 7 dias da TVA, fornece uma medida da dissolução média da amostra, pois não é destinado para determinação da dissolução de partículas individuais.

Assim a metodologia experimental é feita da seguinte maneira:

 1 - Obtém-se uma curva de calibração de concentração de uréia versus índice de refração;

- 2 Em um cadinho adicionam-se 10g da amostra e 50ml de água, e com o auxílio de um pestilo tritura-se a amostra e, posteriormente, o cadinho permanece sob agitação por aproximadamente 20 minutos;
- 3 Após esse tempo de agitação, espera-se precipitar o enxofre e em seguida filtra-se o mesmo. Uma gota da solução é então coletada e determinado o índice de refração e posteriormente a concentração de uréia com o auxílio da curva de calibração determinada no item 1;
- 4 Com a concentração de uréia, determinada no item anterior, e com a massa inicial da amostra, 10g, obtém-se então a massa de enxofre, S₁, da amostra;
- 5 O enxofre filtrado, etapa 3, é lavado com água destilada e filtrado novamente e, em seguida, é colocado na estufa a 65°C, determinando-se a massa de enxofre, S₂;
- 6 Os valores de S_1 e S_2 deverão ser próximos, e o valor real será a média aritmética entre S_1 e S_2 ;
- 7 Subtraindo-se a massa de enxofre da massa inicial de amostras, determinase então a massa real de uréia presente na amostra, o qual é utilizado na equação (3.24).
- 8 Finalmente realiza-se o teste padrão da TVA de dissolução de 7 dias, descrito anteriormente. Com a massa de uréia dissolvida em 7 dias e com a massa total de uréia na amostra determinada no item 7, calcula-se, então, a dissolução através da equação (3.24).

Para cada intervalo de tempo, no qual é retirada uma amostra, esta possui uma dada massa de enxofre com a sua dissolução correspondente. Portanto, para cada experimento há uma curva, que por interpolação fornece o valor de $D_{25\%}$.

Nomenclatura

- $\overline{d}_{\scriptscriptstyle S}$ diâmetro médio de Sauter, mm.
- D dissolução, --.
- d_i abertura da peneira, mm.
- M massa, g.
- P pressão, c.c.a.
- P_o pressão da placa de orifício, c.c.a.
- Q vazão volumétrica, m³/min.
- T temperatura, °C.
- U velocidade, m/s²
- W vazão mássica, kg/min.
- x_i fração de massa retida, --.

Símbolos Gregos

- Θ tempo, min.
- K_1 taxa de crescimento das partículas, min⁻¹.
- η eficiência do processo, --.
- ρ massa específica, kg/m³
- μ viscosidade, micropoise.

Superscrito

- condições padrão.
- est. estática

Subscrito

abs absoluta.

ac ar comprimido.

aj ar de jorro.

b barométrica.

C corrigido.

f final.

g gás.

Hg correspondente à temperatura do termômetro de mercúrio.

I/C correspondente ao Indicador/Controlador.

mb mínima fluidização

mf mínima de borbulhamento

M Meriam LFE.

o inicial.

p partícula

P processo.

s sólido

S enxofre.

CAPÍTULO 4

Resultados e Discussão

4.1 Determinação da Vazão de Jorro Mínimo

Inicialmente obteve-se os dados de queda de pressão versus vazão de ar para o leito de jorro vazio, sem partículas, porém com a presença do atomizador instalado na base do leito, como ilustra a Figura 4.1, os quais foram considerados na elaboração do gráfico para o leito com grânulos de uréia.

A Figura 4.2 apresenta o diagrama característico da fluidodinâmica do leito de jorro determinado experimentalmente. Para a condição estudada observou-se um comportamento similar ao obtido na literatura, ou seja, com o aumento da vazão de ar de expansão a queda de pressão através do leito aumenta até alcançar um valor máximo, a partir do qual com um leve acréscimo da vazão a diferença de pressão diminui bruscamente até manter-se num valor relativamente constante.

Os valores das grandezas dinâmicas: queda de pressão máxima, $\Delta P_{máx.}$, e vazão de jorro mínimo, $W_{Jm.}$, revelados através do gráfico são de grande importância prática para o projeto de leito de jorro bidimensional, pois representam a situação de máxima potência para o soprador e a menor vazão que torna possível o jorro no leito, respectivamente.

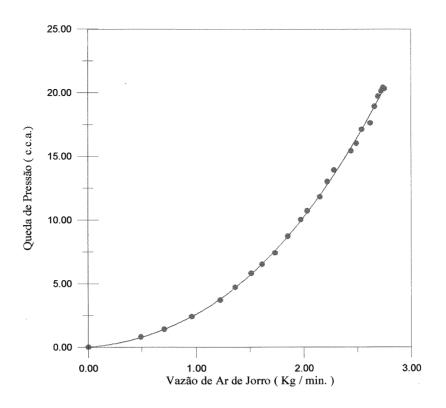


Figura 4.1 Vazão de Ar versus Queda de Pressão para o Leito Vazio

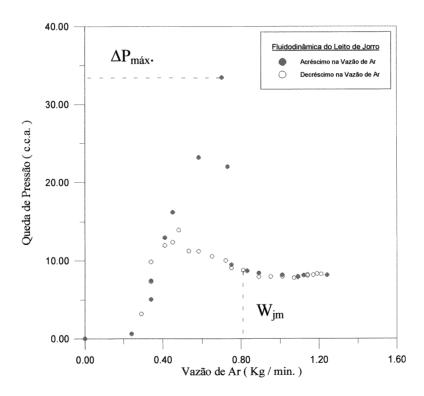


Figura 4.2 Vazão de Ar *versus* Queda de Pressão para o Leito com Partículas de Uréia, $M_{\rm O}$ = 1.300 g

4.2 Análise do Processo de Recobrimento

4.2.1 Taxa de Crescimento da Partícula de Uréia, K_1 , e Eficiência do Recobrimento, η

Através dos resultados experimentais obtidos de massa média, $\overline{m}_{p,i}$, tendo-se como base de cálculo 5 gramas de uréia, no tempo correspondente, $\theta_{p,i}$, foram construídos diagramas de $\frac{\overline{m}_{p,i}}{\overline{m}_{p,o}}$ versus $\theta_{p,i}$ como mostram as Figuras 4.3 a 4.10, para os ensaios realizados.

Observa-se pelos gráficos obtidos e pelo ajuste efetuado pelo método dos mínimos quadrados, que a equação de uma reta concorda com os dados experimentais graficados e que a equação (3.20) é satisfeita.

Dessa forma, foram adquiridos os valores da constante K_1 , taxa de crescimento, para cada corrida experimental e esses valores estão colocados nas Tabelas 4.1 e 4.2. Nestas Tabelas também são apresentados os resultados experimentais para a eficiência do recobrimento, η , determinados a partir da equação (3.23). Os valores indicados entre parênteses na primeira coluna da Tabela 4.2 indicam a ordem aleatória de realização dos experimentos.

A Tabela 4.1 ilustra as equações de ajuste para cada experimento realizado, assim como os respectivos coeficientes de correlação e as inclinações das retas, correspondentes aos valores da constante K_1 segundo a equação (3.20) e os valores de η calculados a partir da equação (3.23).

Todos os experimentos foram realizados a uma vazão de 85% acima da vazão de jorro mínimo, visto que há um aumento de 50% da massa no leito ao final do ensaio.

Tabela 4.1 Equações de Ajuste dos Experimentos Realizados

Experimento	EQUAÇÃO	COR.	$K_1 \cdot 10^{+3}$	η
Processor and Control of Control			(min ⁻¹)	(%)
1	$\frac{\overline{m}_{p,i}}{\overline{m}_{p,o}} = 1,0020 + 17,4385 \cdot 10^{-3} \Theta_{p,i}$	0,9994	17,44	84,64
2	$\frac{\overline{m}_{p,o}}{\overline{m}_{p,o}} = 1,0009 + 21,5764 \cdot 10^{-3} \Theta_{p,i}$	0,9984	21,58	82,67
3	$\frac{\overline{m}_{p,i}}{\overline{m}_{p,o}} = 1,0059 + 18,3234 \cdot 10^{-3}\Theta_{p,i}$	0,9988	18,32	88,93
4	$\frac{\overline{m}_{p,i}}{\overline{m}_{p,o}} = 1,0037 + 22,0191 \cdot 10^{-3}\Theta_{p,i}$	0,9994	22,02	84,37
5	$\frac{\overline{m}_{p,i}}{\overline{m}_{p,o}} = 1,0035 + 18,1484 \cdot 10^{-3} \Theta_{p,i}$	0,9993	18,15	88,08
6	$\frac{\overline{m}_{p,i}}{\overline{m}_{p,o}} = 1,0042 + 17,2181 \cdot 10^{-3} \Theta_{p,i}$	0,9984	17,22	83,57
7	$\frac{\overline{m}_{p,i}}{\overline{m}_{p,o}} = 1,0068 + 22,2421 \cdot 10^{-3} \Theta_{p,i}$	0,9977	22,24	85,22
8	$\frac{\overline{m}_{p,i}}{\overline{m}_{p,o}} = 1,0047 + 20,9664 \cdot 10^{-3} \Theta_{p,i}$	0,9990	20,97	80,34

Tabela 4.2 Valores da Taxa de Crescimento, K_1 , e Eficiência do Processo, η

Experimento	T_{aj}	W_{S}	Wac	$K_1 \bullet 10^{+3}$	η
No	(°C)	(g/min.)	(m^3/h)	(min. ⁻¹)	(%)
1 (3)	69,0	26,8	1,0	17,44	84,64
2 (7)	69,0	33,9	1,0	21,58	82,67
3 (5)	69,0	26,8	1,4	18,32	88,93
4 (8)	69,0	33,9	1,4	22,02	84,37
5 (2)	82,5	26,8	1,0	18,15	88,08
6 (1)	82,5	26,8	1,4	17,22	83,57
7 (6)	82,5	33,9	1,0	22,24	85,22
8 (4)	82,5	33,9	1,4	20,97	80,34
$W_{aj} = 1.5 \text{ kg/m}$	in				
$H_0 = 22,0 \text{ cm}$					
$M_{\rm O} = 1.300,0$ g	•				

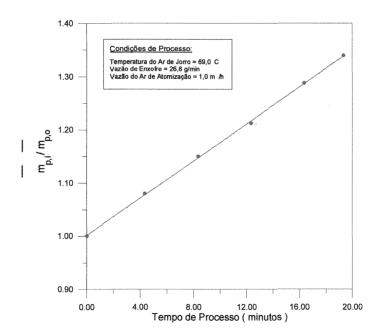


Figura 4.3 Crescimento das Partículas de Uréia em Função do Tempo de Processo - Experimento 1

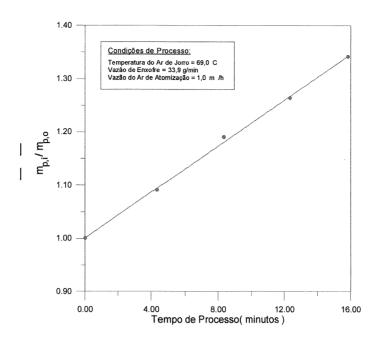


Figura 4.4 Crescimento das Partículas de Uréia em Função do Tempo de Processo - Experimento 2

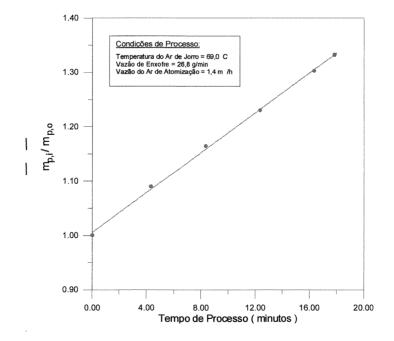


Figura 4.5 Crescimento das Partículas de Uréia em Função do Tempo de Processo - Experimento 3

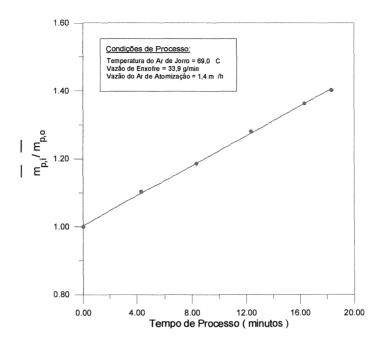


Figura 4.6 Crescimento das Partículas de Uréia em Função do Tempo de Processo - Experimento 4

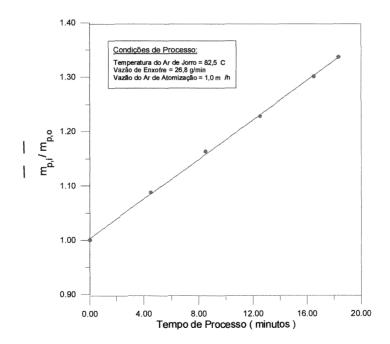


Figura 4.7 Crescimento das Partículas de Uréia em Função do Tempo de Processo - Experimento 5

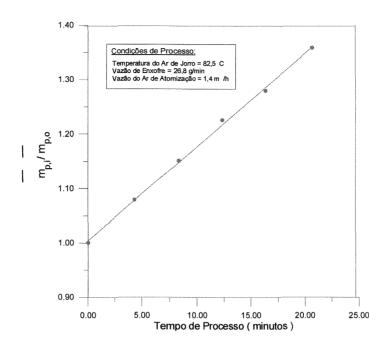


Figura 4.8 Crescimento das Partículas de Uréia em Função do Tempo de Processo - Experimento 6

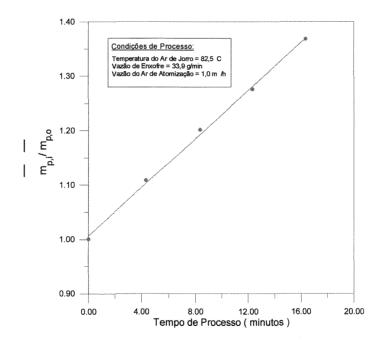


Figura 4.9 Crescimento das Partículas de Uréia em Função do Tempo de Processo - Experimento 7

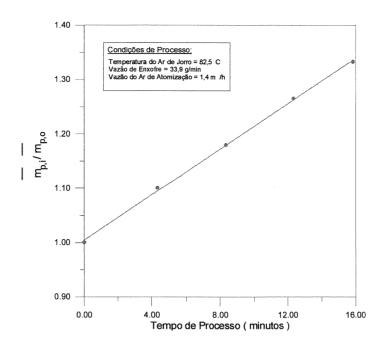


Figura 4.10 Crescimento das Partículas de Uréia em Função do Tempo de Processo - Experimento 8

4.2.2 Determinação da Qualidade do Produto, D_{25%}

O valor da dissolução $D_{25\%}$ é uma maneira de se avaliar a qualidade do produto, ou seja, a qualidade do revestimento, como colocado no Capítulo anterior. A metodologia descrita anteriormente no item 3.4.6 foi utilizada para determinação da dissolução de sete dias.

Com o objetivo de verificar o comportamento da dissolução da uréia através da camada de enxofre decidiu-se determinar o seu valor a cada 24 horas até o sétimo dia. A Tabela 4.3 apresenta os resultados obtidos para a dissolução de sete dias do grânulo de uréia com 25% em peso de enxofre.

A Figura 4.11 expõe a curva de calibração de Concentração de Uréia *versus* Índice de Refração utilizada para determinação da dissolução a cada 24 horas.

74,61

59,89

34,64

6

7

8

87,95

83,43

66,64

Experimento	D _{25%} ^{1° dia}	D _{25%} ^{2° dia}	D _{25%} ^{3° dia}	D _{25%} ^{4° dia}	D 5° dia 25%	D _{25%} ^{6° dia}	D _{25%} ^{7° dia}
	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
1	65,08	91,85	98,85	99,96	100,00	100,00	100,00
2	99,96	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
3	92,39	96,52	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
4	89,86	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
5	70,90	88,73	95,90	97,03	97,56	98,09	98,09

94,99

93,43

84,01

96,59

97,71

90,36

96,58

98,15

93,27

96,99

98,53

94,44

96,58

98,53

95,61

Tabela 4.3 Dissolução da Partícula de Uréia com 25% em peso de Enxofre, D_{25%}

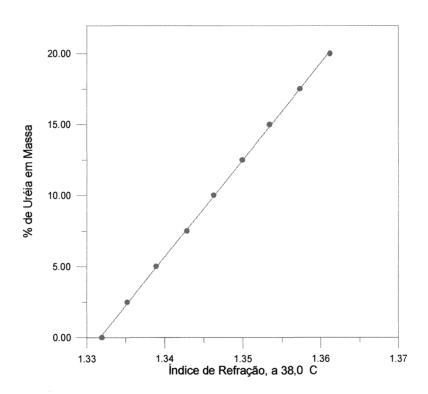


Figura 4.11 Curva de Calibração para Determinação do Índice de Refração da Solução Aquosa de Uréia

4.3 Análise dos Resultados Segundo o Planejamento Fatorial

4.3.1 Considerações Preliminares

O planejamento experimental é uma metodologia adequada para estudar, de forma eficiente e econômica, o efeito conjunto de vários fatores sobre uma variável resposta de interesse. Neste tipo de planejamento estão envolvidos K fatores, cada um deles presentes em dois níveis.

Em uma réplica completa do experimento com K fatores em dois níveis, são realizados $2 \times 2 \times ... \times 2$ (K vezes) = 2^K observações da variável resposta, e por este motivo denomina-se *Experimento Fatorial* 2^K .

Os experimentos fatoriais 2^K são amplamente utilizados principalmente pelos seguintes motivos:

- 1 A interpretação de seus resultados é bastante intuitiva;
- 2 O número de ensaios envolvidos na realização desses experimentos, por fator estudado, é relativamente pequeno;
- 3 Esses experimentos podem ser aumentados, com a inclusão de novos níveis e/ou fatores, quando for necessário realizar uma avaliação mais detalhada do fenômeno que está sendo estudado, e
- 4 Esses experimentos formam a base dos chamados Experimentos Fatoriais Fracionados em Dois Níveis, os quais são muito empregados nos estágios iniciais de experimentação, quando há um número grande de fatores a serem investigados.

Nos experimentos fatoriais 2^K os níveis dos fatores são geralmente identificados por meio do emprego de uma codificação. Uma das formas de codificação utilizadas consiste em identificar como "baixo" e "alto" os dois níveis do fator. Quando o fator é qualitativo, os níveis baixo e alto são escolhidos

arbitrariamente. Já para fatores quantitativos, o nível baixo é aquele de menor valor e consequentemente o nível alto é o de maior valor. A codificação utilizada neste trabalho é apresentada na Tabela 4.4, e será discutida novamente no item 4.3.4.

Tabela 4.4 Codificação Utilizada para	Identificação dos Níveis dos Fatores
---------------------------------------	--------------------------------------

Fatores	Níveis		
	(-1)	(+1)	
Vazão de Enxofre, W _S (g/min.)	26,8	33,9	
Vazão de Ar Comprimido, W _{AC} (m³/hr)	1,0	1,4	
Temperatura do Ar de Jorro, T _{AJ} (°C)	69,0	82,5	

Para nosso estudo, e para facilidade ao leitor, o número de experimentos realizados segundo o planejamento experimental, as variáveis escolhidas assim como os seus respectivos níveis, como mencionado no item 3.4.4, serão aqui ilustrados novamente, através da Tabela 4.5, juntamente com as respostas obtidas.

Tabela 4.5 Condições de Operação e Respostas Obtidas

Experimento	$\mathbf{W}_{\mathbf{S}}$	W _{AC}	T_{AJ}	K ₁ •10 ⁺³	η	D _{25%} ^{7° dia}
	(g/min.)	(m^3/hr)	(°C)	(min ⁻¹)	(%)	(%)
1	26,8	1,0	69,0	17,44	84,64	100,00
2	33,9	1,0	69,0	21,58	82,67	100,00
3	26,8	1,4	69,0	18,32	88,93	100,00
4	33,9	1,4	69,0	22,02	84,37	100,00
5	26,8	1,0	82,5	18,15	88,08	98,09
6	26,8	1,4	82,5	17,22	83,57	96,58
7	33,9	1,0	82,5	22,24	85,22	98,53
8	33,9	1,4	82,5	20,97	80,34	95,61

4.3.2 Determinação dos Efeitos Principais e de suas Interações

O efeito de um fator pode ser definido como a mudança sofrida pela variável resposta quando passamos do nível baixo (-1) para o nível alto (+1). Os efeitos principais quantificam a influência de cada uma das variáveis na resposta de interesse. Já os efeitos da interação entre dois ou mais fatores, denominados de efeito de segunda, terceira, Nésima ordem, mostram se há interação entre essas variáveis, ou seja, se um fator infuencia um outro fator.

A Tabela 4.6 apresenta os resultados dos efeitos obtidos através do "Software" Estatístico MATLAB.

Tabela 4.6 Estimativas dos Efeitos Principais dos Fatores e dos Efeitos das Interações Obtidas no Planejamento Experimental 2³

Efeito	Estimativa do Efeito para K (min ⁻¹ .)	Estimativa do Efeito para D _{25%} (%)	
Ws	3,9189 • 10 ⁻³	-0,1325	
W _{AC}	-0,2196 • 10 ⁻³	-1,1075	
T_{AJ}	-0,1956 • 10 ⁻³	-2,7975	
$W_S \cdot W_{AC}$	-0,1969 • 10 ⁻³	-0,3525	
$W_S \cdot T_{AJ}$	0,0021 • 10 ⁻³	-0,1325	
$W_{AC} \cdot T_{AJ}$	-0,8834 • 10 ⁻³	-1,1075	
$W_S \cdot W_{AC} \cdot T_{AJ}$	0,0242 • 10 ⁻³	-0,3525	

4.3.3 Análise de Variância

A análise de variância é utilizada para verificar se os efeitos principais dos fatores e os efeitos das interações são de fato significativos.

A primeira etapa a ser realizada durante a análise de variância para os experimentos fatoriais 2³ consiste no cálculo das somas de quadrados devidas aos fatores principais e às interações das mesmas.

Estas equações podem ser escritas de forma mais abreviada como:

$$SQT = SQE + SQR \tag{4.1}$$

Onde

SQT é a soma de quadrados total;

SQE é a soma de quadrados entre tratamentos, e

SQR é a soma de quadrados residual

A soma de quadrados entre tratamentos, **SQE**, mede a variação devida ao acaso quando as médias dos tratamentos forem iguais. Quando estas médias forem diferentes, **SQE** refletirá a variação entre as médias populacionais, além da variação devida ao acaso.

A soma de quadrados residual também mede a variação ao acaso, isto é, a variação entre as observações dentro da amostra. Em outras palavras, **SQR** capta a variação do processo sem levar em conta o efeito da possível diferença entre as médias dos tratamentos.

É importante observar que uma soma de quadrados tem associada a ela uma quantidade denominada graus de liberdade, que representa o número de termos independentes na soma de quadrados. O quociente de uma soma de quadrados pelo seu número de graus de liberdade é denominado quadrado médio, logo teremos o quadrado médio entre tratamentos, SME, e o quadrado médio residual, SMR.

Para avaliar se as médias dos tratamentos ou, o que é equivalente, se as médias das populações associadas a cada tratamento, são diferentes ou não, se deve

squara as magnitudes de QME e QMR. De acordo com a interpretação dada para SQE e SQR, se QME for grande em relação à QMR, provavelmente será devido a diferença entre as médias dos tratamentos. Portanto, por meio desta comparação, pode-se avaliar qual porção da variabilidade total dos dados é provocada por mudanças nos níveis do fator e o quanto é explicado pelo acaso. Esta comparação é feita por meio do quociente entre QME e QMR, o qual é utilizado para avaliar se as médias dos tratamentos são iguais ou se existe diferença entre elas, e é representada pelo símbolo F_0 .

O procedimento supra citado é sintetizado e apresentado na Tabela 4.7 para planejamento 2^K , onde **n** representa o número de réplicas do experimento e **K** o número de fatores envolvidos no experimento.

Consideramos que QME é significativamente maior que QMR, se F_o for superior a F_α (ν_1, ν_2), onde ν_1 é o número de graus de liberdade para o numerador, ν_2 é o número de graus de liberdade para o denominador e α é o nível de significância. Esta consideração implica na conclusão, ao nível de significância α , que as médias dos tratamentos são diferentes, isto é o fator em questão é significante estatisticamente. Deve-se lembrar que este último valor é o ponto que determina na curva da distribuição F, com (ν_1, ν_2) graus de liberdade, uma curva à direita com área (probabilidade) α . Portanto deve-se concluir, ao nível de significância α , que existem diferenças entre as médias de K populações se $F_o > F_\alpha$ (ν_1, ν_2).

A análise de variância para os experimentos 2^3 são ilustrados nas Tabelas 4.8 e 4.9 tendo-se como resposta a cinética de crescimento, K_1 , e a dissolução, $D_{25\%}$, respectivamente.

Cabe lembrar que o valor α indicado acima representa a probabilidade de os dados coletados nos levarem à conclusão incorreta de que as médias dos tratamentos são diferentes, quando de fato não existe diferença. Com base na gravidade das implicações da ocorrência deste erro, preestabelecemos no início dos experimentos um valor de 5% para α .

Tabela 4.7 Análise de Variância para um Planejamento 2^K

Fonte de	Soma de	Graus de	Quadrado	Fo
Variação	Quadrados	Liberdade	Médio	
K efeitos	Principais			
A	SQA	1	QMA	$F_{o/A} = \frac{QMA}{QMR}$
В	SQB	1	QMB	$F_{o/B} = \frac{QMB}{QMR}$
•	•	٠	•	
•	•	•	•	•
•	•	•	•	•
K	SQK	1	QMK	$F_{o/K} = \frac{QMK}{QMR}$
interações	entre 2 fatores			
AB	SQAB	1	QMAB	$F_{o/AB} = \frac{QMAB}{QMR}$
AC	SQAC	1	QMAC	$F_{o/AC} = \frac{QMAC}{QMR}$
•	•	•	•	• .
•	•	•	•	•
•	•	٠	•	•
JK	SQJK	1	QMJK	$F_{o/AJ} = \frac{QMJK}{QMR}$
•	•	٠	•	•
•	•	•	•	•
interação entre	K fatores			
ABCK	SQABCK	1	QMABCK	$F_{o/ABCK} = \frac{QMABCK}{QMR}$
Residual	SQR	$2^{K} \cdot (n-1)$	QMR	
Total	SQT	n • 2 ^K - 1		

Tabela 4.8 Análise de Variância para a Cinética de Crescimento, K₁ - Planejamento Experimental 2³

Fonte de	Graus de	Soma de	Quadrado	Fo
Variação	Liberdade	Quadrados	Médio	
Ws	1	3,0716 •10 ⁻⁵	3,0716 •10 ⁻⁵	-
W _{AC}	1	9,6449 •10 ⁻⁸	9,6449 •10-8	-
T_{AJ}	1	7,6518 •10-8	7,6518 •10 ⁻⁸	
$W_S \cdot W_{AC}$	1	7,7540 •10 ⁻⁸	7,7540 •10-8	-
$W_S \cdot T_{AJ}$	1	8,8172 •10 ⁻¹²	8,8172 •10 ⁻¹²	_
$W_{AC} \cdot T_{AJ}$	1	1,5608 •10-6	1,5608 •10-6	<u> </u>
$W_S \cdot W_{AC} \cdot T_{AJ}$	1	1,1713 •10 ⁻⁹	1,1713 •10-9	-
Residuo	0	0,0000	0,0000	
Total	7	3,2528 •10-5		

Tabela 4.9 Análise de Variância para a Dissolução, $D_{25\%}$ - Planejamento Experimental 2^3

Fonte de	Graus de	Soma de	Quadrado	Fo
Variação	Liberdade	Quadrados	Médio	
Ws	1	0,0351	0,0351	-
W _{AC}	1	2,4531	2,4531	-
T_{AJ}	1	15,6520	15,6520	en illia illia E
$W_{S} \cdot W_{AC}$	1	0,2485	0,2485	+
$W_S \cdot T_{AJ}$	1	0,0351	0,0351	+
$W_{AC} \cdot T_{AJ}$	1	2,4531	2,4531	-
$W_S \cdot W_{AC} \cdot T_{AJ}$	1	0,2485	0,2485	-
Resíduo	0	0,0000	0,0000	
Total	7	21,1255		17

Pode-se observar nas Tabelas 4.8 e 4.9 que não foi possível obter uma estimativa da variabilidade devida ao erro experimental, ou resíduo, pois nesta situação o número de graus de liberdade é nulo.

Um dos procedimentos utilizados para analisar este tipo de experimento que envolve apenas uma réplica consiste em assumir que algumas interações de ordem mais elevada não são significativas e então combinar as somas de quadrados associadas a estas interações para se obter uma estimativa da variabilidade devida ao erro. A justificativa para este procedimento é o fato de que, para a maioria dos fenômenos, apenas alguns efeitos principais dos fatores considerados e alguns efeitos de interações de ordem mais baixa são significativos. Contudo, em alguns casos, interações de ordem mais elevada podem ser significativas e então o emprego do procedimento descrito acima resultará em conclusões incorretas.

Para evitar este tipo de problema, vários autores sugerem a construção de um gráfico de probabilidade normal para os efeitos, o qual permite a identificação dos efeitos que podem ser considerados não significativos. Este procedimento, para avaliação da significância dos efeitos em um planejamento 2^K , foi proposto por Daniel (1959). O autor deduz que os efeitos de pequena magnitude, se forem não significativos, deverão ter distribuição normal com média zero e variância constante e tenderão a estar distribuídos ao longo de uma reta. Já os efeitos significativos terão médias diferentes de zero e portanto deverão estar afastados desta reta.

Assim, embasado nesses fundamentos construiu-se o gráfico de probabilidade normal para as estimativas dos efeitos para a cinética de crescimento, K_1 , e para a Dissolução, $D_{25\%}$, cujos resultados obtidos são expostos através das Figuras 4.12 e 4.13 respectivamente.

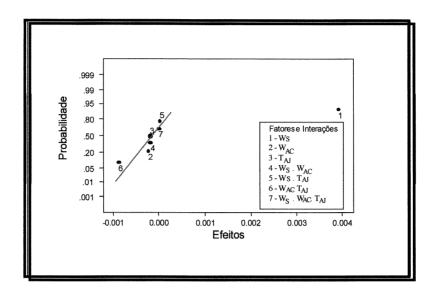


Figura 4.12 Gráfico de Probabilidade Normal para as Estimativas dos Efeitos no Planejamento 2³ sem Réplica, Realizado para a cinética de crescimento, K₁

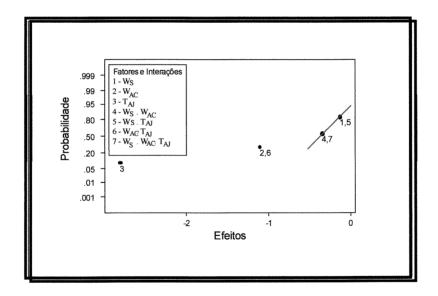


Figura 4.13 Gráfico de Probabilidade Normal para as Estimativas dos Efeitos no Planejamento 2³ sem Réplica, Realizado para a Dissolução, D_{25%}

Verifica-se na Figura 4.12 que todos os efeitos distribuídos ao longo da reta tem distribuição normal, isto é possuem média zero e variância constante, e são considerados não significantes e que apenas o efeito W_S é significativo. Tem-se a

certeza da significância do efeito W_S, dado a este fator estar muito distante da curva normal, isto é, possuir uma média diferente de zero e sua variabilidade não ser constante. Isso já era esperado pois através da Tabela 4.6 observa-se que o valor do efeito tem uma grande magnitude em relação aos demais. Já na Figura 4.13 os efeitos significantes são T_{AJ}, W_{AC} e a interação W_{AC}·T_{AJ} pois estes pontos distam da reta normal dos efeitos, e os demais estão em torno da mesma. Na Tabela 4.6 observa-se também que as grandezas desses efeitos são maiores comparados aos demais.

Como o objetivo do gráfico de probabilidade normal, neste caso, é determinar os efeitos que certamente não são significativos, isto é, estão em torno da reta, decidiu-se desconsiderar o efeito T_{AJ} e suas interações e também o efeito W_S e suas interações das Figuras 4.12 e 4.13 respectivamente. Deve-se observar que agora o planejamento fatorial 2^3 transformou-se em um planejamento fatorial 2^2 com 2 réplicas, podendo-se agora combinar as somas de quadrados associadas aos fatores e suas interações, desprezadas pela sua não significância, para obter-se uma estimativa da variabilidade devida ao erro. A análise de variância para o planejamento 2^2 está sumarizada nas Tabelas 4.10 e 4.11.

Tabela 4.10 Análise de Variância para a cinética de crescimento, K₁ - Planejamento Experimental 2²

Fonte de Variação	Graus de Liberdade	Soma de Quadrados	Quadrado Médio	Fo
W _{AC}	1	9,6449 • 10 ⁻⁸	9,6449 • 10-8	0,2355
$W_S \cdot W_{AC}$	1	7,7540 • 10 ⁻⁸	7,7540 • 10 ⁻⁸	0,1893
Resíduo	4	1,6385 • 10 ⁻⁶	4,0962 • 10-7	
Total	7	3,2528 • 10 ⁻⁵		

Tabela 4.11 Análise de Variância para a Dissolução, $D_{25\%}$ - Planejamento Experimental 2^2

Fonte de Variação	Graus de Liberdade	Soma de Quadrados	Quadrado Médio	F _o
W _{AC}	1	2,4531	2,4531	17,30
$W_{AC} \cdot T_{AJ}$	1	2,4531	2,4531	17,30
Resíduo	4	0,5673	0,1418	
Total	7	21,1255		

Como consideramos o nível de significância, α , igual a 5%, temos que F_{α} (v_1,v_2) = $F_{5\%}$ (1,4) = 7,71, e que quando $F_{o} > F_{\alpha}$ (v_1,v_2) o efeito em questão é significante estatisticamente a um nível de confiança de 100(1- α)%, isto é 95%.

Assim é possível concluir, a partir da observação das Tabelas 4.10 e 4.11, que o efeito principal do fator W_S , para a cinética de crescimento, K_1 , e os efeitos principais dos fatores T_{AJ} , W_{AC} , e o efeito da interação $W_{AC} \cdot T_{AJ}$, para a dissolução, $D_{25\%}$, foram significantes.

Deve-se notar que esta foi a mesma conclusão obtida por meio da análise do gráfico de probabilidade normal para as estimativas dos efeitos apresentado nas Figuras 4.12 e 4.13, respectivamente. Também é importante ressaltar que a projeção do planejamento 2³ com uma única réplica em um planejamento 2² com duas réplicas permitiu a obtenção de uma estimativa para o erro experimental e a realização de uma análise de variância, sem que nenhuma interação de ordem mais elevada tivesse que ser desprezada.

Para que as conclusões estabelecidas por meio da análise de variância possam ser consideradas válidas é necessário que os termos de erro sejam independentes e normalmente distribuídos com a mesma variância em cada

tratamento. A validade destas condições deve ser verificada por meio da análise de resíduos.

4.3.4 Análise de Resíduos

Após realizar a análise de variância para o planejamento fatorial 2², deve-se ajustar aos dados um modelo de regressão que relacione a variável resposta do experimento aos fatores e às interações que a análise de variância indicou como significativos. Este procedimento tem os seguintes objetivos:

- 1 Validar as conclusões obtidas por meio da análise de variância;
- 2 Fornecer um modelo a ser utilizado, posteriormente, como estimativa e/ou otimização da variável resposta.

O modelo de regressão ajustado aos dados gera os valores preditos $(\hat{K}_1,\hat{D}_{25\%})$ para a variável resposta $(K_1,D_{25\%})$, os quais são empregados para o cálculo dos resíduos $(\epsilon_{K_1}=K_1-\hat{K}_1,\ \epsilon_{D_{25\%}}=D_{25\%}-\hat{D}_{25\%})$ associados ao experimento, que por sua vez têm a função de validar ou não os resultados obtidos por meio da análise de variância.

Para que as conclusões estabelecidas por meio da análise estejam corretas, é necessário que as seguintes suposições sejam válidas:

- 1 O erro experimental tem distribuição normal. A validade desta suposição é verificada por meio do gráfico de probabilidade normal para os resíduos. É considerado que a suposição de normalidade é satisfeita quando os pontos do gráfico estiverem localizados, aproximadamente, ao longo de uma linha reta, e devem ser enfatizados os valores centrais e não os extremos do gráfico.
- 2 A análise de variância é a mesma em todos os experimentos. Pode-se visualizar esta suposição por meio do gráfico de resíduos versus níveis dos fatores e analisar a dispersão dos resíduos no mesmo. A consideração

é válida quando a dispersão não depende dos níveis dos fatores, isto é, as faixas de dispersão dos resíduos para os dois níveis de cada fator devem ser aproximadamente iguais.

3 - O erros experimentais são independentes, isto é, não são correlacionados, pois o valor de um erro não depende de qualquer outro erro. A independência é verificada através do gráfico dos resíduos contra a ordem de realização dos experimentos. Se os resíduos estiverem distribuídos de forma aleatória em torno do eixo horizontal, então é obtido uma indicação da validade da suposição de independência, porém se for observada a presença de resíduos positivos e negativos ou padrões de alternância de sinais isto indica que as observações não são independentes.

Em um planejamento 2^K, quando a análise de variância indica que os efeitos principais dos fatores e o efeito da interação são significativos, de modo geral, a variável resposta pode estar relacionada a K variáveis explicativas. Neste caso, o modelo

$$y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + ... + \beta_K x_K + \varepsilon$$
 (4.2)

é denominado modelo de regressão linear múltipla com K variáveis explicativas.

Neste modelo, os parâmetros β_j , j=0,1,..., K, são conhecidos como coeficientes de regressão. Estes coeficientes, β_K , representam a alteração esperada na variável resposta, y, quando a variável x_i sofre um acréscimo unitário, enquanto todas as demais variáveis explicativas x_i ($i\neq j$) são mantidas constantes. Cabe lembrar que o adjetivo "linear" é empregado porque o modelo é uma função linear dos parâmetros desconhecidos β_o , β_1 , ..., β_K e não porque y é função linear dos x's. As variáveis explicativas, x_i , representam os níveis dos fatores em questão, já ϵ é o erro aleatório dado pela diferença entre o valor observado, y, e o valor predito pela equação (4.2).

Para o ajuste do modelo de regressão é usual que as variáveis x_i, que representam os níveis dos fatores, sejam utilizadas sob forma codificada, como apresentado no item 4.3.1. As principais vantagens do emprego desta codificação são:

- 1 Facilidade computacional e maior acurácia na estimação dos coeficientes do modelo de regressão.
- 2 Maior facilidade de interpretação das estimativas dos coeficientes do modelo.

A expressão para a obtenção dos valores codificados das variáveis x_i é dado por:

$$x_{i} = \frac{\text{nível do fator - (nível alto do fator + nível baixo do fator)} / 2}{\text{(nível alto do fator - nível baixo do fator)} / 2}$$
(4.3)

É sempre verificado que para os planejamentos 2^K , quando as variáveis x_i são codificadas de acordo com a equação (4.3), que o intercepto β_o é igual à média global das medidas da variável resposta coletada no experimento, os coeficientes β_j , j=1,2,..., K é igual à metade do efeito do fator i correspondente. A explicação para o fato de que o coeficiente de regressão é igual à metade da estimativa do efeito principal do fator, ou interação, correspondente, é que o coeficiente de regressão mede o efeito de uma variação unitária em x sobre a média da variável resposta y, enquanto a estimativa do efeito é baseado em uma alteração de duas unidades em x, de -1 para +1.

Para o caso da cinética de crescimento, K_1 , a análise de variância indicou que apenas o efeito da vazão de enxofre, W_S , é significativo, assim o modelo a ser ajustado é dado por:

$$\hat{K}_1 = \beta_0 + \beta_1 W_S + \varepsilon \tag{4.4}$$

O ajuste deste modelo aos dados coletados no experimento levou à seguinte equação:

$$\hat{K}_1 = 19,74 \cdot 10^{-3} + 19,59 \cdot 10^{-4} W_S$$
 (4.5)

A expressão que gera os valores codificados para os níveis do fator W_S é:

$$W_{S} = \frac{\text{nível do fator } W_{S} - (33.9 + 26.8)/2}{(33.9 - 26.8)/2}$$
(4.6)

Já para a dissolução, $D_{25\%}$, a análise de variância indicou que os efeitos principais dos fatores foram a temperatura de ar de jorro, T_{AJ} e a vazão de ar comprimido, W_{AC} , e o efeito da interação entre eles, $W_{AC} \cdot T_{AJ}$, são significativos. Assim o modelo de regressão que deve ser ajustado é:

$$\hat{D}_{25\%} = \beta_0 + \beta_1 T_{AJ} + \beta_2 W_{AC} + \beta_3 T_{AJ} \cdot W_{AC} + \varepsilon$$
 (4.7)

Neste caso o ajuste deste modelo aos dados coletados no experimento levou à seguinte equação:

$$\hat{D}_{25\%} = 98,60 - 1,40 T_{AJ} - 0,55 W_{AC} - 0,55 T_{AJ} \cdot W_{AC}$$
 (4.8)

Cuja expressão que gera os valores codificados para os níveis do fator T_{AJ} , W_{AC} e a interação $T_{AJ} \cdot W_{AC}$ são:

$$T_{AJ} = \frac{\text{nível do fator } T_{AJ} - (69,0 + 82,5)/2}{(69,0 - 82,5)/2}$$
(4.9)

$$W_{AC} = \frac{\text{nível do fator } W_{AC} - (1,4+1,0)/2}{(1,4-1,0)/2}$$
(4.10)

A codificação da interação $T_{AJ} \cdot W_{AC}$ é dado pela multiplicação entre os valores já codificados de T_{AJ} e W_{AC} . Na Tabela (4.12) são ilustrados os valores codificados de todo experimento realizado, empregados para o cálculo dos valores preditos, dos fatores e interações significativas, lançando mão das equações (4.6), (4.9) e (4.10). Deve-se observar que a primeira coluna desta tabela representa a ordem de realização dos experimentos conforme exposto na Tabela 4.2 do item 4.2.1.

Tabela 4.12 Codificação Determinada para o Planejamento Experimental 2²

			·			
Ordem	Fatores Codificados					
-	Ws	T _{AJ}	W _{AC}	W _{AC} ·T _{AJ}		
3	-1	-1	-1	+1		
7	+1	-1	-1	+1		
5	-1	-1	+1	-1		
8	+1	-1	+1	-1		
2	-1	+1	-1	-1		
1	-1	+1	+1	+1		
6	+1	+1	-1	-1		
4	+1	+1	+1	+1		

A partir das equações (4.5) e (4.7), foram calculados os valores preditos e os resíduos correspondentes, os quais estão representados na Tabela 4.13 e 4.14, e também foram construídos, a partir dessas tabelas, os gráficos de resíduos apresentados nas Figuras 4.14 a 4.22 para a cinética de crescimento, K_1 , e para a dissolução, $D_{25\%}$, respectivamente.

Tabela 4.13 Compêndio dos Resultados Obtidos a partir do Planejamento Experimental 2² para a Cinética de Crescimento, K₁.

Ordem	W _s (g/min.)	K _{Exp.} • 10 ⁺³ (min1)	K _{Predito} • 10 ⁺³ (min1)	Resíduo	
3	-1	17,44	17,78	-0,34	
7	+1	21,58	21,70	-0,12	
5	-1	18,32	17,78	0,54	
8	+1	22,02	21,70	0.32	
2	-1	18,15	17,78	0,37	
1	-1	17,22	17,78	-0,56	
6	+1	22,24	21,70	0,54	
4	+1	20,97	21,70	-0,73	
Fator	Significativo		Estimativa do I	Efeito	
Vazão de Enxofre, Ws			3,9189 • 10-3		

Tabela 4.14 Compêndio dos Resultados Obtidos a partir do Planejamento Experimental 2² para a Dissolução, D_{25%}.

Ordem	T_{AJ}	W _{AC}	T _{AJ} ·W _{AC}	D _{25%, Exp.}	D _{25%, Predito} (%)	Resíduo
3	-1	-1	+1	100,00	100,00	0,00
7	-1	-1	+1	100,00	100,00	0,00
5	-1	+1	-1	100,00	100,00	0,00
8	-1	+1	-1	100,00	100,00	0,00
2	+1	-1	-1	98,09	98,30	-0,21
1	+1	+1	+1	96,58	96,10	0,48
6	+1	-1	-1	98,53	98,30	0,23
4	+1	+1	+1	95,61	96,10	-0,49

Tabela 4.14 Compêndio dos Resultados Obtidos a partir do Planejamento Experimental 2² para a Dissolução, D_{25%}. Continuação

Fatores Significativos	Estimativa dos Efeitos		
Temperatura do Ar de Jorro, T _{AJ}	-2,7975		
Vazão de Ar Comprimido, W _{AC}	-1,1075		
Interação Significativa	Estimativa do Efeito		
$T_{AJ} \cdot W_{AC}$	-1,1075		

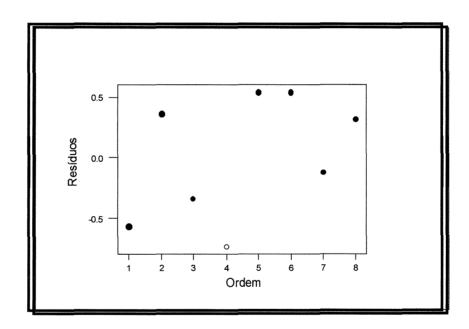


Figura 4.14 Gráfico de Resíduos *versus* a Ordem de Realização dos Experimentos Obtido para a Cinética de Crescimento, K₁

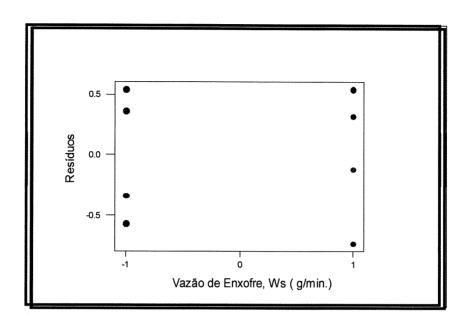


Figura 4.15 Gráfico de Resíduos *versus* os Níveis do Fator Vazão de Enxofre, W_S , Obtido para a Cinética de Crescimento, K_1

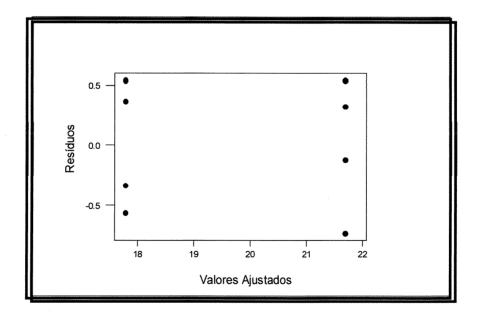


Figura 4.16 Gráfico de Resíduos *versus* os Valores Ajustados Obtido para a Cinética de Crescimento, K₁

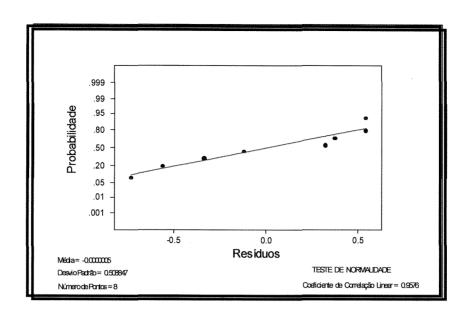


Figura 4.17 Gráfico de Probabilidade Normal para os Resíduos Obtido para a Cinética de Crescimento, K₁

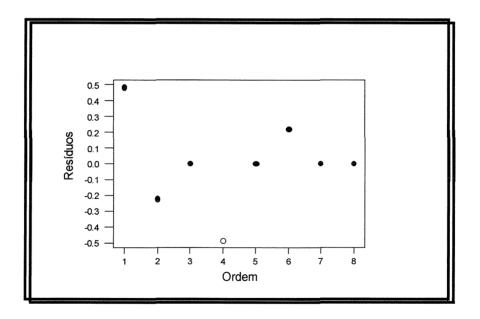


Figura 4.18 Gráfico de Resíduos *versus* a Ordem de Realização dos Experimentos Obtido para a Dissolução, D_{25%}

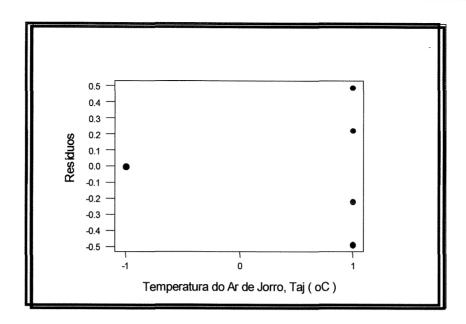


Figura 4.19 Gráfico de Resíduos *versus* os Níveis do Fator Temperatura do Ar de Jorro, T_{AJ} , Obtido para a Dissolução, $D_{25\%}$

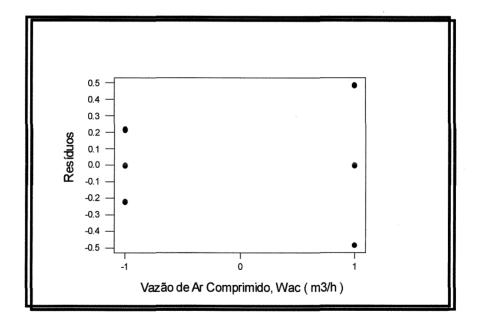


Figura 4.20 Gráfico de Resíduos *versus* os Níveis do Fator Vazão de Ar Comprimido, W_{AC} , Obtido para a Dissolução, $D_{25\%}$

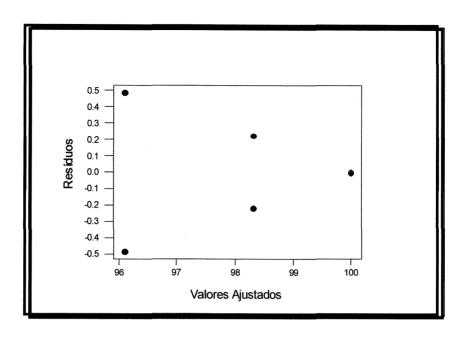


Figura 4.21 Gráfico de Resíduos *versus* os Valores Ajustados Obtido para a Dissolução, D_{25%}

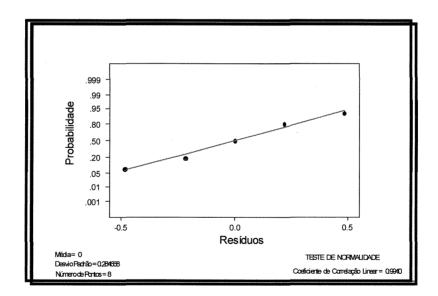


Figura 4.22 Gráfico de Probabilidade Normal para os Resíduos Obtido para a Dissolução, D_{25%}

Observando as Figuras 4.14 e 4.18, não é possível notar quaisquer configurações especiais que revelem uma associação dos resíduos com a ordem de realização dos experimentos, pois se apresentam completamente aleatórios, o que indica que a suposição de independência, para o crescimento cinético e a dissolução, não foi violada.

Analisando a Figura 4.15, é possível notar que as faixas de dispersão dos resíduos em cada nível do fator vazão de enxofre tem comprimentos aproximadamente iguais. Além disto, não foram observadas configurações especiais na Figura 4.16. Estes resultados indicaram que a suposição de igualdade de variância pode ser considerada válida.

As Figuras 4.19 e 4.20 ilustram que a variância dos fatores cresce com o aumento da magnitude dos fatores, o inverso ocorrendo com a Figura 4.21, tendo portanto uma configuração afunilada indicando que a variância do erro não é constante. Uma vez detectado esse tipo de problema, a abordagem usual para lidarse com essa situação consiste em utilizar transformações, tais como Log-normal, Poisson e Binomial, na variável resposta para estabilizar a variância. No entanto, percebe-se que este comportamento é uma característica própria do processo, isto é para o nível inferior de temperatura do ar de jorro a dissolução sempre será total. Observa-se através da Tabela 4.3 que para essa situação a dissolução é total já no segundo dia, o que concorda com o exposto anteriormente. Um outro motivo que nos leva a crer ser uma característica do processo é que para o primeiro dia é possível notar que as faixas de dispersão dos resíduos em cada nível do fator vazão de enxofre, temperatura do ar de jorro e dos valores ajustados tem comprimentos aproximadamente iguais. As Figuras 4.23, 4.24 e 4.25 foram construídas para ilustrar essas observações.

Em relação ao gráfico de probabilidade normal, Figuras 4.17 e 4.22, é possível notar que os pontos centrais estão localizados, de forma aproximada, ao longo da reta, o que indica que os componentes de erro do modelo seguem uma distribuição normal. Para confirmar esta indicação foi realizado o teste de normalidade, que apresentou um coeficiente de correlação linear de 0,9576 e 0,9940

para a cinética de crescimento e dissolução, respectivamente. A partir da obtenção desses valores é possível concluir que a hipótese de normalidade não é rejeitada pelos dados experimentais.

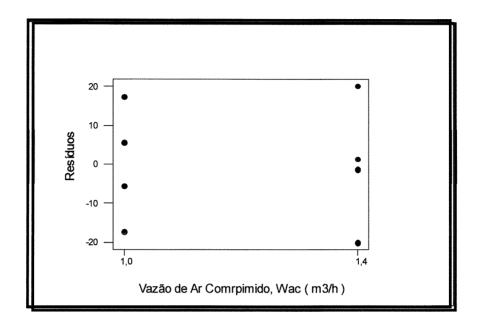


Figura 4.23 Gráfico de Resíduos *versus* os Níveis do Fator Vazão de Ar Comprimido, W_{AC}, Obtido para a Dissolução, D_{25%}, para o Primeiro dia de Dissolução

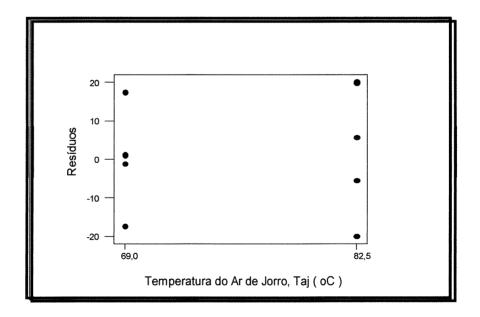


Figura 4.24 Gráfico de Resíduos *versus* os Níveis do Fator Temperatura do Ar de Jorro, T_{AJ}, Obtido para a Dissolução, D_{25%}, para o Primeiro dia de Dissolução

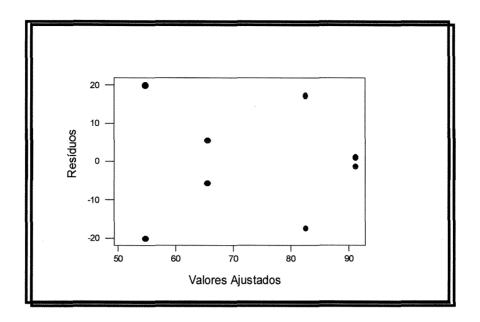


Figura 4.25 Gráfico de Resíduos *versus* os Valores Ajustados Obtido para a Dissolução, D_{25%}, para o Primeiro dia de Dissolução

Portanto, como não foram encontrados indícios de violação da suposição de que as respostas experimentais, cinética de crescimento, K_1 , e dissolução, $D_{25\%}$, são independentes e normalmente distribuídas com a mesma variância em cada experimento, as conclusões obtidas por meio da análise de variância realizada no item 4.3.3 podem ser consideradas válidas.

4.3.5 Algumas Observações Relevantes

Para facilitar a interpretação dos efeitos detectados como significativos e não significativos, construíram-se gráficos para os efeitos principais dos fatores e suas interações. Para a cinética de crescimento, K_1 , a Figura 4.26 mostra o efeito principal do fator vazão de enxofre, W_S , e vazão de ar comprimido, W_{AC} , já a Figura 4.27 ilustra a interação entre esses fatores. As Figuras 4.28 e 4.29 apresentam os gráficos dos efeitos principais dos fatores temperatura de ar de jorro, T_{AJ} , e vazão de ar comprimido, W_{AC} , e a interação entre os mesmos, respectivamente, para a dissolução, $D_{25\%}$. Esses gráficos foram obtidos a partir das Tabelas 4.10 e 4.11.

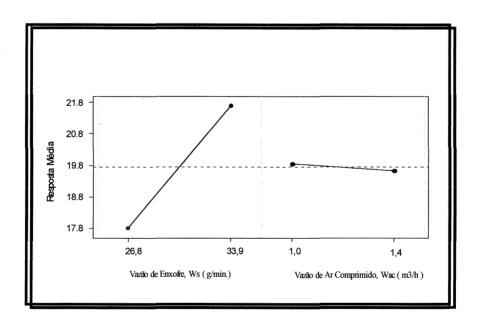


Figura 4.26 Gráfico dos Efeitos Principais dos Fatores Vazão de Enxofre, W_S, e Vazão de Ar Comprimido, W_{AC}, Obtido para a Cinética de Crescimento, K₁, Realizado para o Planejamento 2²

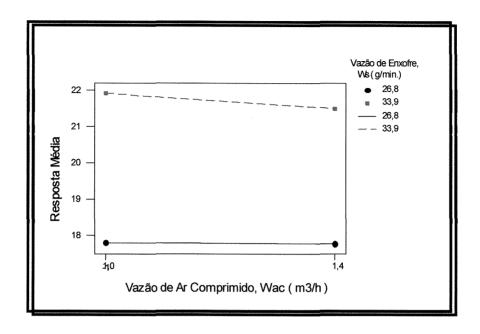


Figura 4.27 Gráfico do Efeito da Interação entre os Fatores Vazão de Enxofre, W_S , e Vazão de Ar Comprimido, W_{AC} , Obtido para a Cinética de Crescimento, K_1 , Realizado para o Planejamento 2^2

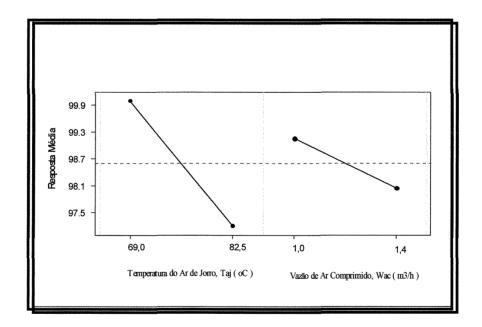


Figura 4.28 Gráfico dos Efeitos Principais dos Fatores Temperatura do Ar de Jorro, T_{AJ} , e Vazão de Ar Comprimido, W_{AC} , Obtido para a Dissolução, $D_{25\%}$, Realizado para o Planejamento 2^2

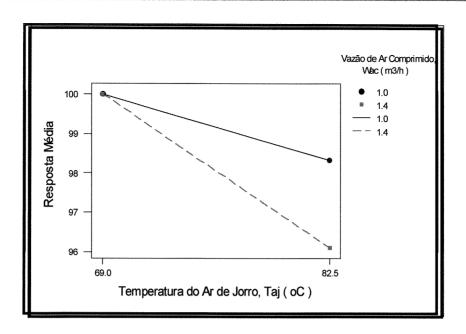


Figura 4.29 Gráfico do Efeito da Interação entre os Fatores Temperatura do Ar de Jorro, T_{AJ} , e Vazão de Ar Comprimido, W_{AC} , Obtido para a Dissolução, $D_{25\%}$, Realizado para o Planejamento 2^2

Analisando a Figura 4.26, observa-se que para o fator vazão de enxofre a inclinação é acentuada, indicando ser significativo, porém isso já não ocorre com a vazão de ar comprimido para essa faixa de operação. Já a Figura 4.27 mostra que não há interação entre os fatores, pois para ambos os níveis podemos notar que as linhas são aproximadamente paralelas Ou seja, o comportamento de cada fator é o mesmo em ambos os níveis do outro fator.

Esse resultado já era esperado, pois durante o processo de recobrimento ocorre a solidificação da solução atomizada, além disso a concentração de sólido na solução é de 100%, o que leva a um crescimento acentuado em curto período de tempo. Verifica-se que o aumento da vazão de enxofre em aproximadamente 26,0% faz com que a temperatura de ar de jorro e a vazão de ar comprimido sejam estatisticamente não significantes, o que não quer dizer que não influenciem no processo para uma menor variação da vazão de enxofre.

Já a Figura 4.28 apresenta uma inclinação acentuada para a temperatura do ar de jorro, e um declive menos acentuado para a vazão do ar comprimido, indicando

assim que ambos os fatores podem ser significativos. Para que seja alcançado um menor valor para a dissolução, isto é menor difusão da uréia através da camada de enxofre, é necessário que se opere com maior temperatura de ar de jorro e maior vazão de ar comprimido.

Contudo é necessário examinar a Figura 4.29, para que uma conclusão possa ser estabelecida, uma vez que os efeitos principais não devem ser analisados de forma isolada quando estão envolvidos em interações significativas. O gráfico da interação mostra que as linhas não são paralelas, indicando a existência de uma interação entre os fatores, ou seja, o comportamento de cada fator não é o mesmo nos dois níveis do outro fator.

O gráfico da interação também indica que existe uma única condição de operação do processo para obtenção de um produto de boa qualidade que leva à obtenção de valores menos elevados para a variável resposta que é a dissolução, isto é menor difusividade da partícula de uréia. Esta condição é a de operar-se na maior temperatura de ar de jorro com maior vazão de ar comprimido, o que está de acordo com as conclusões obtidas pela análise da Figura 4.28 e pelo valor obtido experimentalmente e que se encontra na Tabela 4.5.

4.4 Análise da Eficiência de Recobrimento, n

A Tabela 4.2 apresenta os valores experimentais para a eficiência do processo, ou eficiência do recobrimento, η , assim como as condições de operação utilizada para a realização dos mesmos. Os valores de η foram calculados a partir da equação (3.23).

Observando-se a Tabela 4.2, pode-se verificar que os valores obtidos para η são satisfatórios, dada a complexidade do processo, na faixa dos valores esperados em operações de recobrimento, isto é, η maior que 80%.

Relacionando os valores de η com os valores obtidos para $D_{25\%}$, como ilustra a Tabela 4.5, verifica-se que as condições de operação utilizadas para o experimento número oito implicou numa melhor qualidade do produto. Nesse caso, η foi 80,34%, o menor valor encontrado, porém ainda satisfatório.

Portanto quanto maior a eficiência do revestimento maior será a massa de enxofre aderida sobre a superfície da partícula, porém não terá necessariamente a melhor qualidade do produto, $D_{25\%}$. Assim $D_{25\%}$ é que deve ser levado em conta primeiramente quando da escolha das condições do processo.

4.5 Análise da Qualidade do Produto, Através do Valor de D_{25%}

Levando em conta as conclusões obtidas por meio do estudo das Figuras 4.28 e 4.29 observa-se que a qualidade do produto em termos de $D_{25\%}$ é uma forte função da temperatura e com menor intensidade da vazão de ar comprimido, bem como da interação entre as mesmas.

Quando o processo de recobrimento se dá a uma temperatura bem abaixo da temperatura de fusão do enxofre, as gotas de enxofre começam a resfriar-se e a formar uma película sólida e fina tão logo sejam ejetadas do bico atomizador para dentro do jorro. Quando essa gota de enxofre colide com a superfície da uréia a película quebra e o enxofre liqüefeito existente no seu interior é liberado ligando-se à superfície da uréia. A Tabela 4.5 mostra que para baixa temperatura obteve-se uma qualidade insatisfatória do produto, em termos de D_{25%}, pois para este caso não predominou os níveis de vazão do ar comprimido, mas sim a temperatura do ar de jorro. No entanto, para temperatura do ar de jorro mais próxima da temperatura de fusão do enxofre observamos por meio da Tabela 4.5 que uma melhor qualidade do produto foi obtida com uma maior vazão de ar comprimido. Essas gotas pequenas formariam um filme sólido, porém mais fino que no caso anterior.

Verifica-se a partir da Figura 4.28 que a vazão de ar comprimido é inversamente proporcional aos valores de $D_{25\%}$. Isso significa que a qualidade do produto melhora com o aumento da vazão, o que implica dizer, com um menor tamanho de gotas.

A operação a 69,0 °C resultou em um produto amarelo fosco indicando o favorecimento dos alotropes de enxofre α, rômbico, e uma pequena mudança na coloração foi observada após o período de estocagem.

Operando-se o processo a baixa temperatura, 69,0°C, os quatro experimentos realizados levaram à diluição total em sete dias, o que não ocorreu para a temperatura mais elevada, de 82,5°C, como ilustra a Tabela 4.3. Consequentemente,

podemos dizer que a qualidade melhorou para o nível mais elevado de temperatura de ar de jorro.

Observando ainda a Tabela 4.3, não houve, para a temperatura de $69,0^{\circ}$ C uma diferença significativa na qualidade da uréia recoberta para os dois níveis de valores usados para a vazão de enxofre, W_s , e vazão de ar comprimido, W_{ac} .

As Figuras 4.30 a 4.33 mostram o comportamento do recobrimento ao longo do processo. Observa-se que a superfície é irregular e a irregularidade se mantém e até aumenta no decorrer do processo. Observa-se também a presença de pequenas covas. Como será verificado mais adiante, essas covas já existiam na partícula inerte.

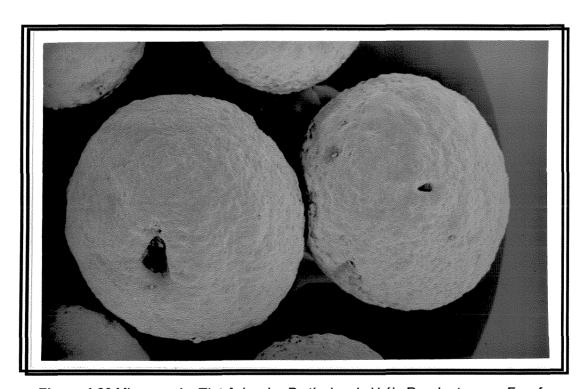


Figura 4.30 Microscopia Eletrônica das Partículas de Uréia Recobertas com Enxofre para o Experimento Número 4 e Tempo de Processo 4 minutos. Ampliação de 20x. Condições de Operação: W_S=33,9 g/min, W_{ac}=1,4 m³/h, T_{aj}=69,0 °C.



Figura 4.31 Microscopia Eletrônica das Partículas de Uréia Recobertas com Enxofre para o Experimento Número 4 e Tempo de Processo 8 minutos. Ampliação de 20x. Condições de Operação: W_S=33,9 g/min, W_{ac}=1,4 m³/h, T_{aj}=69,0 °C.

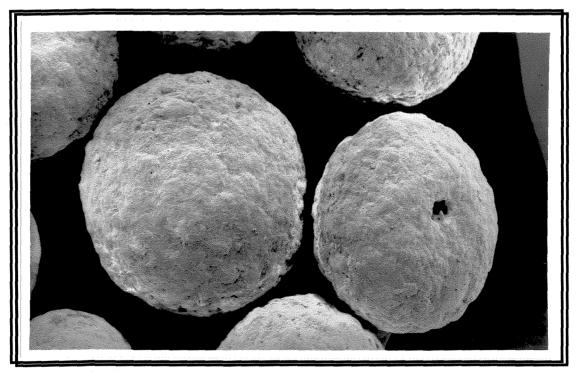


Figura 4.32 Microscopia Eletrônica das Partículas de Uréia Recobertas com Enxofre para o Experimento Número 4 e Tempo de Processo 12 minutos. Ampliação de 20x. Condições de Operação: W_S=33,9 g/min, W_{ac}=1,4 m³/h, T_{aj}=69,0 °C.



Figura 4.33 Microscopia Eletrônica das Partículas de Uréia Recobertas com Enxofre para o Experimento Número 4 e Tempo de Processo 18 minutos. Ampliação de 20x. Condições de Operação: W_S=33,9 g/min, W_{ac}=1,4 m³/h, T_{ai}=69,0 °C.

A taxa de dissolução não depende apenas das propriedades da camada de enxofre, mas também da qualidade da partícula de uréia utilizada. A superfície da partícula de uréia utilizada neste trabalho apresentou pequenas estrias assim como fendas, ou crateras, às vezes profundas, como mostram as Figuras 4.34 a 4.37. O enxofre não consegue penetrar totalmente nas fendas mais profundas, provavelmente pela tensão superficial da gota atomizada ser elevada, ocasionando um recobrimento descontínuo, como mostram as Figuras 4.38 e 4.39. Essas covas se forem profundas tendem a crescer durante o processo de recobrimento, como se observa na Figura 4.40.

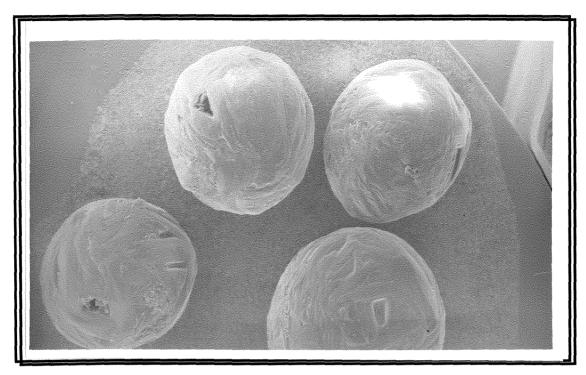


Figura 4.34 Microscopia Eletrônica das Partículas de Uréia Não Recoberta. Ampliação de 20x.



Figura 4.35 Microscopia Eletrônica da Superfície da Partícula de Uréia Não Recoberta.

Ampliação de 300x.

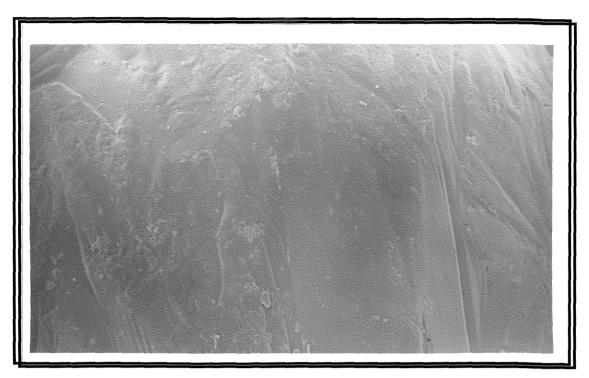


Figura 4.36 Microscopia Eletrônica da Superfície da Partícula de Uréia Não Recoberta. Ampliação de 300x.

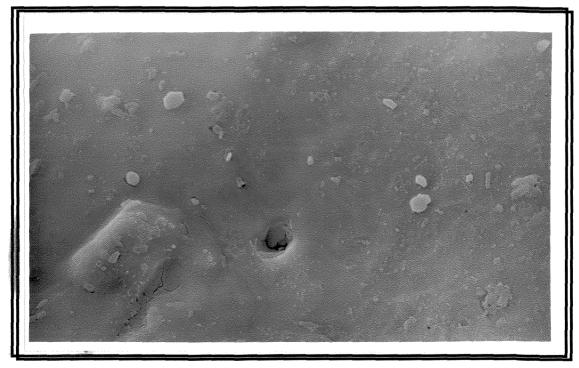


Figura 4.37 Microscopia Eletrônica da Superfície da Partícula de Uréia Não Recoberta. Ampliação de 100x.

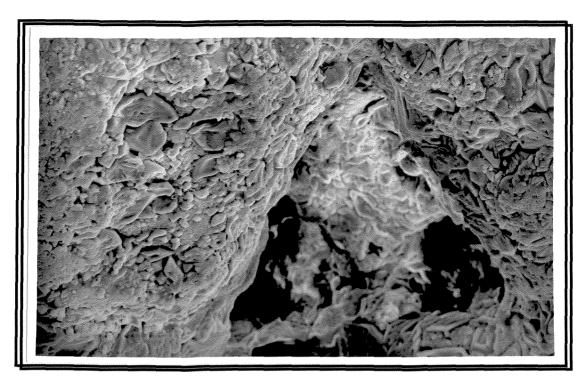


Figura 4.38 Microscopia Eletrônica da Partícula de Uréia Recoberta com Enxofre para o Experimento Número 4 e Tempo de Processo 8 minutos. Ampliação de 300x. Condições de Operação: W_S=33,9 g/min, W_{ac}=1,4 m³/h, T_{aj}=69,0 °C.



Figura 4.39 Microscopia Eletrônica da Partícula de Uréia Recoberta com Enxofre para o Experimento Número 4 e Tempo de Processo 18 minutos. Ampliação de 300x. Condições de Operação: W_S=33,9 g/min, W_{ac}=1,4 m³/h, T_{aj}=69,0 °C.



Figura 4.40 Microscopia Eletrônica da Partícula de Uréia Recoberta com Enxofre para o Experimento Número 4 e Tempo de Processo 12 minutos. Ampliação de 300x. Condições de Operação: W_S=33,9 g/min, W_{ac}=1,4 m³/h, T_{ai}=69,0 °C.

A altas temperaturas de ar de jorro, 82,5 °C, próxima a temperatura de transição do enxofre que é de 95,5 °C, a interface uréia/enxofre é favorecida ocasionando um aumento dos alotropes de enxofre β, monoclínico. Isto é, o enxofre monoclínico é formado primeiro à medida que as gotas de enxofre coalescem e solidificam na superfície da partícula de uréia e a transição para o alotrope rômbico não é instantânea. Consequentemente, o enxofre monoclínico pode persistir por algum tempo, mesmo que a temperatura do leito esteja abaixo da temperatura de transição.

A evidência visual dessa persistência foi observada na coloração da partícula. Quando operou-se com temperatura do ar de jorro no seu maior nível o produto final apresentou uma coloração amarelo claro e brilhante, porém após um período de 24 horas, armazenado à temperatura ambiente, a sua coloração mudou para amarelo fosco, o qual é característico do enxofre rômbico.

As Figuras 4.41 a 4.44 ilustram a partícula recoberta ao longo do processo para um experimento a alta temperatura. Elas apresentam ainda irregularidades na superfície, porém, menos acentuadas que as das Figuras 4.30 a 4.33. Além de melhorar a regularidade da superfície, as fendas começam a ser obstruídas, levando esses fatores a uma melhor qualidade, isto é, menor difusão. Isso pode ser explicado pela menor tensão superfícial do enxofre para temperaturas mais altas, facilitando a coalescencia na superfície da uréia. A qualidade não é ainda a desejada, devido a permanência das fendas, que facilitam a difusão da uréia. Essas fendas, que ainda não foram totalmente cobertas para a melhor condição de recobrimento, experimento número oito, podem ser vistas nas Figuras 4.45 a 4.48.

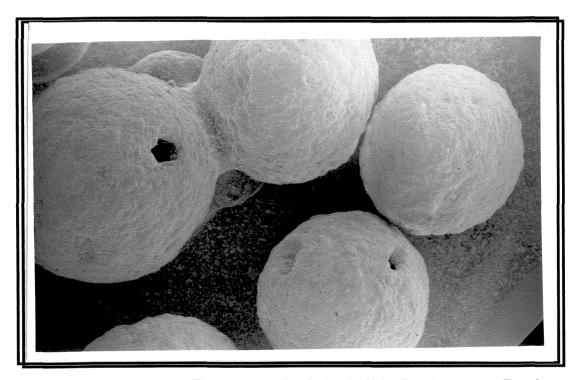


Figura 4.41 Microscopia Eletrônica das Partículas de Uréia Recobertas com Enxofre para o Experimento Número 8 e Tempo de Processo 4 minutos. Ampliação de 20x. Condições de Operação: W_S=33,9 g/min, W_{ac}=1,4 m³/h, T_{aj}=82,5 °C.

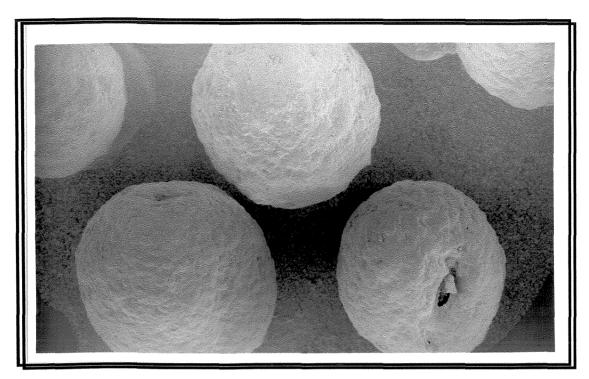


Figura 4.42 Microscopia Eletrônica das Partículas de Uréia Recobertas com Enxofre para o Experimento Número 8 e Tempo de Processo 8 minutos. Ampliação de 20x. Condições de Operação: W_S=33,9 g/min, W_{ac}=1,4 m³/h, T_{aj}=82,5 °C.



Figura 4.43 Microscopia Eletrônica das Partículas de Uréia Recobertas com Enxofre para o Experimento Número 8 e Tempo de Processo 12 minutos. Ampliação de 20x. Condições de Operação: W_S=33,9 g/min, W_{ac}=1,4 m³/h, T_{aj}=82,5 °C.

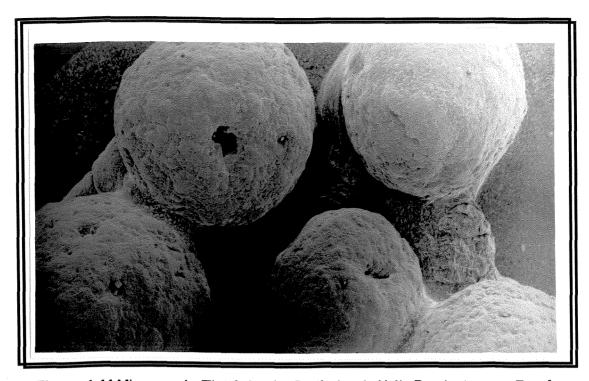


Figura 4.44 Microscopia Eletrônica das Partículas de Uréia Recobertas com Enxofre para o Experimento Número 8 e Tempo de Processo 16 minutos. Ampliação de 20x. Condições de Operação: W_S=33,9 g/min, W_{ac}=1,4 m³/h, T_{aj}=82,5 °C.

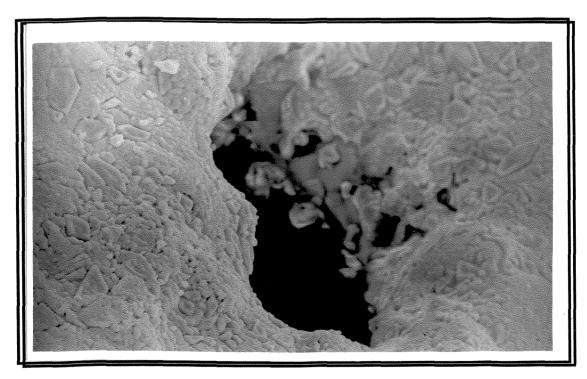


Figura 4.45 Microscopia Eletrônica da Partícula de Uréia Recoberta com Enxofre para o Experimento Número 8 e Tempo de Processo 4 minutos. Ampliação de 300x. Condições de Operação: W_S=33,9 g/min, W_{ac}=1,4 m³/h, T_{ai}=82,5 °C.

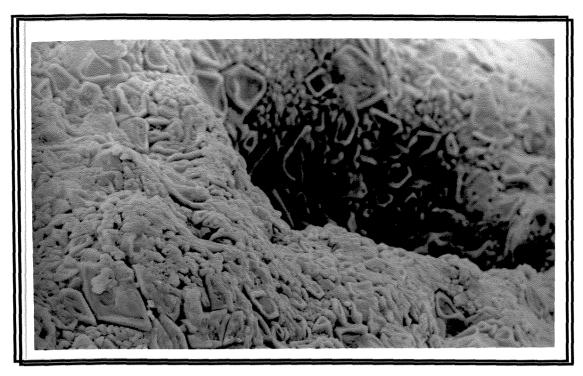


Figura 4.46 Microscopia Eletrônica da Partícula de Uréia Recoberta com Enxofre para o Experimento Número 8 e Tempo de Processo 8 minutos. Ampliação de 300x. Condições de Operação: W_S=33,9 g/min, W_{ac}=1,4 m³/h, T_{ai}=82,5 °C.

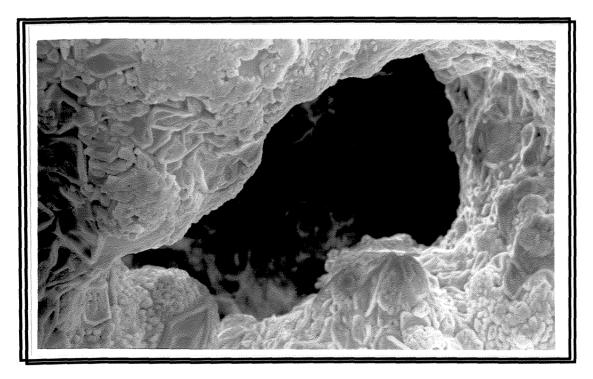


Figura 4.47 Microscopia Eletrônica da Partícula de Uréia Recoberta com Enxofre para o Experimento Número 8 e Tempo de Processo 12 minutos. Ampliação de 300x. Condições de Operação: W_S=33,9 g/min, W_{ac}=1,4 m³/h, T_{aj}=82,5 °C.

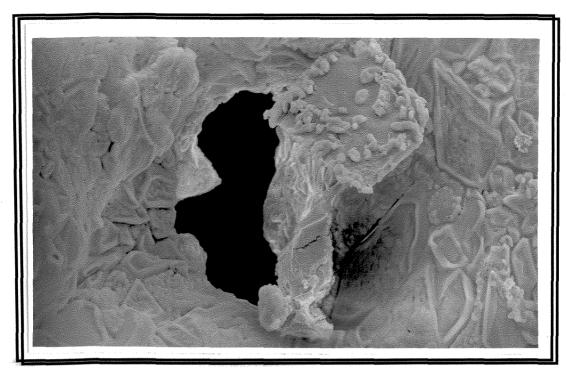


Figura 4.48 Microscopia Eletrônica da Partícula de Uréia Recoberta com Enxofre para o Experimento Número 8 e Tempo de Processo 16 minutos. Ampliação de 300x. Condições de Operação: W_S=33,9 g/min, W_{ac}=1,4 m³/h, T_{ai}=82,5 °C

A análise dos resultados da microscopia será realizada levando em conta os valores já determinados da análise quantitativa obtida no item anterior, ou seja a influência significativa estatisticamente foi a temperatura do ar de jorro, T_{ai} .

Com o objetivo de analisar os cristais depositados nas partículas de uréia durante o recobrimento para os dois níveis de temperatura estudados, e já tendo como referência os resultados quantitativos da análise da dissolução, nos referimos as Figuras 4.49 a 4.52 para temperatura de 69,0°C e as Figuras 4.53 a 4.59 para temperatura de 82,5°C. Comparando os dois grupos de figuras observamos cristais menores, grupamentos irregulares destes e defeitos na superfície mais intensos, para o nível menor de temperatura. Já as fotos para os experimentos realizados no maior nível de temperatura mostram cristais maiores, melhor agrupados de forma a produzir menos defeitos e proporcionar uma cobertura mais regular, oferecendo maior resistência à difusão da uréia, resultado que esta de acordo com a análise estatística já apresentada para dissolução da uréia. As fotos das Figuras 4.56 a 4.59 mostram a evolução do recobrimento para o melhor resultado obtido neste trabalho em termos de dissolução, experimento 8.

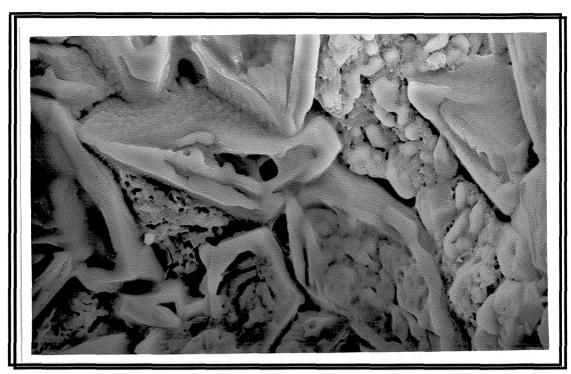


Figura 4.49 Microscopia Eletrônica da Partícula de Uréia Recoberta com Enxofre para o Experimento Número 1 e Tempo de Processo 19 minutos. Ampliação de 1000x. Condições de Operação: W_S=26,8 g/min, W_{ac}=1,0 m³/h, T_{aj}=69,0 °C.

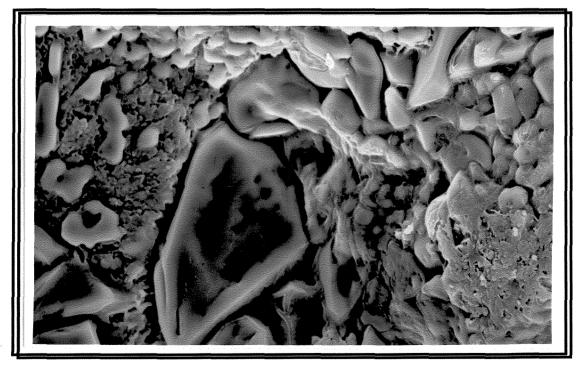


Figura 4.50 Microscopia Eletrônica da Partícula de Uréia Recoberta com Enxofre para o Experimento Número 2 e Tempo de Processo 12 minutos. Ampliação de 1000x. Condições de Operação: W_S=33,9 g/min, W_{ac}=1,0 m³/h, T_{aj}=69,0 °C.

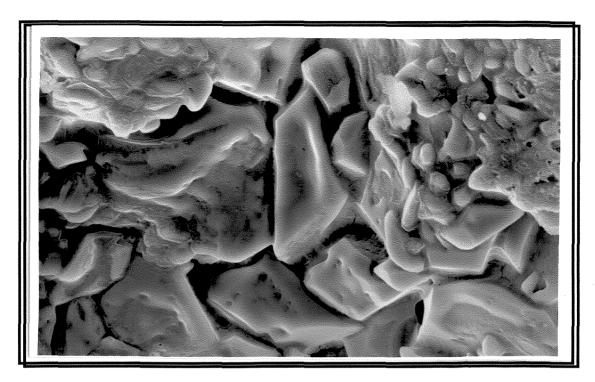


Figura 4.51 Microscopia Eletrônica da Partícula de Uréia Recoberta com Enxofre para o Experimento Número 3 e Tempo de Processo 18 minutos. Ampliação de 1000x. Condições de Operação: W_S=26,8 g/min, W_{ac}=1,4 m³/h, T_{aj}=69,0 °C.

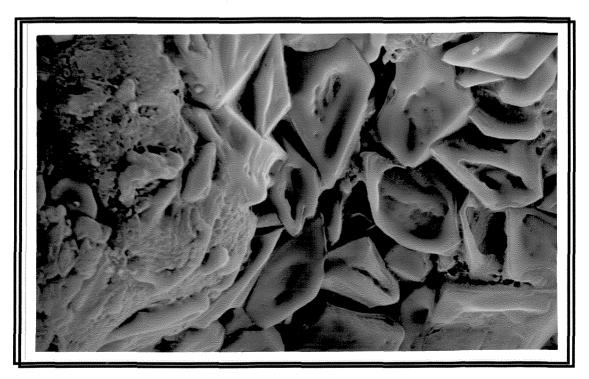


Figura 4.52 Microscopia Eletrônica da Partícula de Uréia Recoberta com Enxofre para o Experimento Número 4 e Tempo de Processo 4 minutos. Ampliação de 1000x. Condições de Operação: W_S=33,9 g/min, W_{ac}=1,4 m³/h, T_{ai}=69,0 °C.

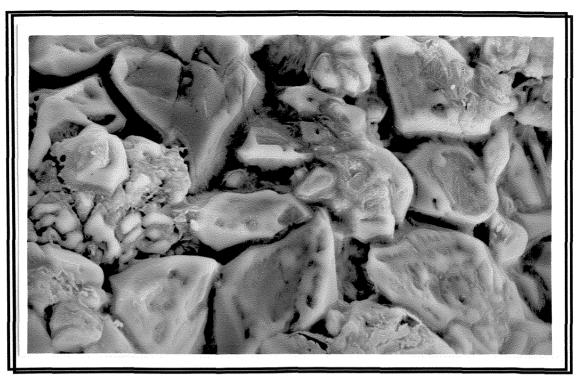


Figura 4.53 Microscopia Eletrônica da Partícula de Uréia Recoberta com Enxofre para o Experimento Número 5 e Tempo de Processo 18 minutos. Ampliação de 1000x. Condições de Operação: W_S=26,8 g/min, W_{ac}=1,0 m³/h, T_{ai}=82,5 °C.

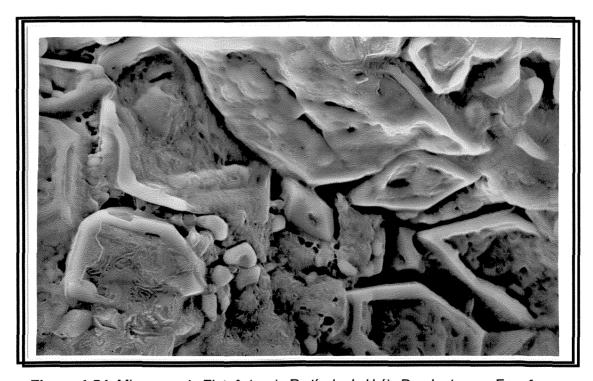


Figura 4.54 Microscopia Eletrônica da Partícula de Uréia Recoberta com Enxofre para o Experimento Número 6 e Tempo de Processo 16 minutos. Ampliação de 1000x. Condições de Operação: W_S=26,8 g/min, W_{ac}=1,4 m³/h, T_{aj}=82,5 °C.



Figura 4.55 Microscopia Eletrônica da Partícula de Uréia Recoberta com Enxofre para o Experimento Número 7 e Tempo de Processo 12 minutos. Ampliação de 1000x. Condições de Operação: W_S=33,9 g/min, W_{ac}=1,0 m³/h, T_{ai}=82,5 °C.

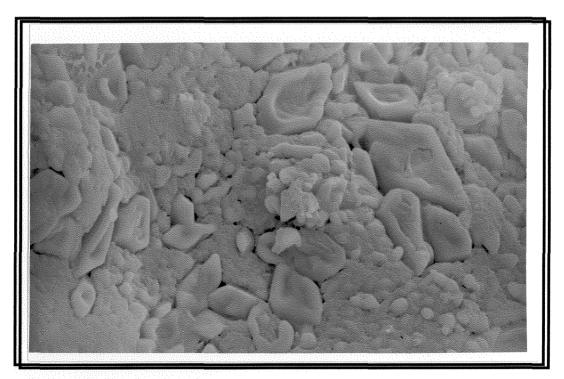


Figura 4.56 Microscopia Eletrônica da Partícula de Uréia Recoberta com Enxofre para o Experimento Número 8 e Tempo de Processo 4 minutos. Ampliação de 1000x. Condições de Operação: W_S=33,9 g/min, W_{ac}=1,4 m³/h, T_{aj}=82,5 °C.

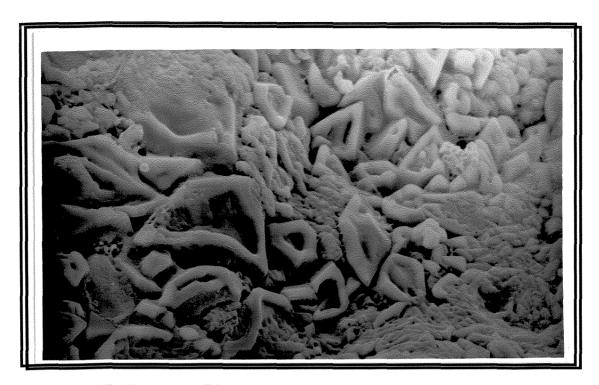


Figura 4.57 Microscopia Eletrônica da Partícula de Uréia Recoberta com Enxofre para o Experimento Número 8 e Tempo de Processo 8 minutos. Ampliação de 1000x. Condições de Operação: W_S=33,9 g/min, W_{ac}=1,4 m³/h, T_{aj}=82,5 °C.

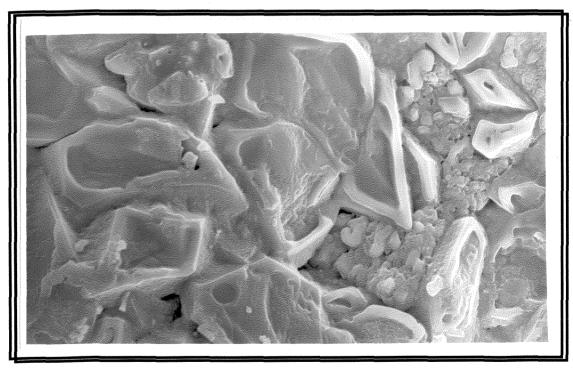


Figura 4.58 Microscopia Eletrônica da Partícula de Uréia Recoberta com Enxofre para o Experimento Número 8 e Tempo de Processo 12 minutos. Ampliação de 1000x. Condições de Operação: W_S=33,9 g/min, W_{ac}=1,4 m³/h, T_{aj}=82,5 °C.

Capítulo 4 Resultados e Discussão

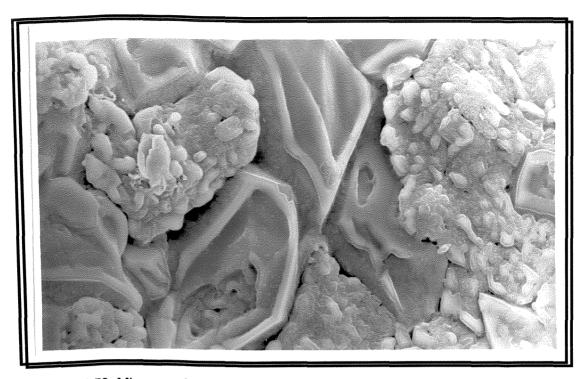


Figura 4.59 Microscopia Eletrônica da Partícula de Uréia Recoberta com Enxofre para o Experimento Número 8 e Tempo de Processo 16 minutos. Ampliação de 1000x. Condições de Operação: W_S=33,9 g/min, W_{ac}=1,4 m³/h, T_{ai}=82,5 °C.

Dois outros fatores deveriam ser também analisados: o primeiro fator é a velocidade de resfriamento da partícula recoberta que parece ter um pequeno efeito na qualidade do produto. Deve-se efetuar a operação de resfriamento lentamente para que minimize a contração diferencial do enxofre e da uréia, assim como a mudança da forma monoclínica para a rômbica, o que pode ocasionar altas tensões e conseqüente surgimento de pequenas fendas.

Um segundo fator que deve ser avaliado para a qualidade da partícula de uréia é seu conteúdo de umidade. Durante o processo de aquecimento e posteriormente de recobrimento das partículas de uréia a temperatura da mesma também aumenta fazendo com que a massa de água existente no grânulo saia na forma de vapor e podendo ocasionar o rompimento da película formada de enxofre. Portanto se o conteúdo de umidade for baixo isso não ocorrerá, e as pequenas fendas se fecharão conforme o processo de revestimento se desenvolve.

Nomenclatura

D dissolução, --.

H_o altura estática do leito, cm.

K número de fatores envolvidos no planejamento fatorial, --.

M massa, g.

P pressão, c.c.a.

T temperatura, °C.

W vazão mássica, kg/min.

W_{ac} vazão volumétrica de ar comprimido, m³/h.

Símbolos Gregos

 Θ_p tempo de processo, min.

 K_1 taxa de crescimento das partículas, min⁻¹.

η eficiência do processo, --.

Subscrito

ac ar comprimido.

aj ar de jorro.

g gás.

jm jorro mínimo.

max máximo.

o inicial.

p partícula.

s enxofre.

25% em peso de enxofre.

CAPÍTULO 5

Conclusões

Do exposto, pode-se obter as seguintes conclusões:

- 1 O sistema experimental desenvolvido, proporcionou a investigação quantitativa quanto a relação entre a qualidade do produto, em termos de $D_{25\%}$, e a cinética de crescimento, K_1 , com as principais variáveis de operação, sejam elas: temperatura do ar de jorro, T_{aj} , vazão de enxofre, W_s , e vazão de ar de atomização, W_{ac} . A unidade experimental possibilitou analisar ainda, a eficiência do processo, η .
- 2 Testes preliminares executados possibilitaram a seleção das faixas operacionais nas quais o processo desenvolvido apresentasse uma operação estável. As seguintes faixas de operação ficaram estabelecidas:

T _{aj} (°C)	69,0	82,5
W _S (g/min.)	26,8	33,9
W _{ac} (m ³ / hr.)	1,0	1,4
Θ _p (min.)	15,0	20,0

3 - A sistemática utilizada mostrou ser adequada quanto à verificação da variação da massa das partículas de uréia com o tempo de processo de revestimento.

Capítulo 5 Conclusões

4 - Verificou-se uma relação linear de crescimento da partícula com o tempo satisfazendo a equação (3.20).

- 5 O planejamento fatorial completo em dois níveis revelou ser uma metodologia adequada para estudar, de forma eficiente e econômica, o efeito conjunto de vários fatores, tais como: temperatura de ar de jorro, vazão de enxofre e vazão de ar de atomização, sobre as variáveis resposta de interesse, sendo: qualidade do produto e a cinética de crescimento.
- 6 A técnica estatística utilizada para a determinação dos efeitos principais e de suas interações sobre a variável resposta desejada, foi a análise de variância. Esta permitiu concluir, com grau de confiança conhecido, se os efeitos principais e suas interações são de fato significativos.
- 7 A análise de variância indicou que o efeito principal do fator vazão de enxofre, W_s , para o crescimento cinético, K_1 , e os efeitos principais dos fatores temperatura do ar de jorro, T_{aj} , e vazão de ar de atomização, W_{ac} , assim como a interação entre esses efeitos principais, para a dissolução, $D_{25\%}$, foram significantes estatisticamente a um nível de 95% de confiança e 5% de significância.
- 8 A validade das conclusões estabelecidas por meio da análise de variância foi verificada através da análise de resíduos. Não foram encontrados indícios de violação da suposição de que as respostas experimentais, cinética de crescimento, K₁, e dissolução, D_{25%}, são independentes e normalmente distribuídas com a mesma variância, podendo, portanto, serem consideradas válidas.
- 9 O efeito principal do fator vazão de enxofre, W_s , para a cinética de crescimento, K_1 , é significativo estatisticamente devido ao fato de se tratar da atomização do

Capítulo 5 Conclusões

enxofre liquefeito com concentração de 100% de sólidos fazendo com que o crescimento da partícula seja acentuado em curto período de tempo. A variação aplicada na vazão de enxofre, aproximadamente 26%, fez com que as demais variáveis de operação fossem não significantes estatisticamente, o que não indica que não influenciem no processo para uma menor alteração da vazão de enxofre.

- 10 Quanto à dissolução, $D_{25\%}$, observou-se que para uma menor difusão da uréia através da camada de enxofre, menor valor para $D_{25\%}$, é necessário que se opere com maior temperatura de ar de jorro e maior vazão de ar de atomização. Isto porque foi verificado que a qualidade do produto em termos de $D_{25\%}$ é uma forte função da temperatura e com menor intensidade da vazão de ar de atomização, bem como da interação entre elas.
- 11 A respeito da eficiência do processo, η , os valores obtidos são considerados satisfatórios. Verificou-se que uma melhor qualidade do produto, em termos de $D_{25\%}$, foi obtida para o menor valor de η , igual a 80,34%.
- 12 A operação no menor nível de temperatura, 69,0°C, resultou em um produto amarelo fosco indicando o favorecimento dos alotropes de enxofre α, rômbico, e uma pequena mudança na coloração foi observada após o período de estocagem.
- 13 Já para altas temperaturas de ar de jorro, 82,5°C, a interface uréia/enxofre foi favorecida ocasionando um aumento do alotropes de enxofre β, monoclínico. As partículas recobertas apresentaram uma coloração amarelo claro e brilhante, porém após um período de 24 horas, armazenado à temperatura ambiente, a sua coloração mudou para amarelo fosco, coloração característica do enxofre rômbico.

Capítulo 5 Conclusões

14 - A microscopia eletrônica das partículas recobertas revelou que para a temperatura de 69,0°C a superfície é irregular e a irregularidade se mantém e até aumenta no decorrer do processo. A superfície da partícula recoberta apresentou, também, pequenas crateras, que já existiam na partícula inerte, porém aumentaram no decorrer do processo. Isso se deu provavelmente pela tensão superfícial da gota atomizada ser elevada, ocasionando um revestimento descontínuo.

- 15 Para o maior nível de temperatura, a microscopia revelou que as partículas recobertas apresentam ainda irregularidades na superfície, porém menos acentuadas, e que as fendas existentes começam a ser obstruídas. Isso talvez tenha ocorrido pela menor tensão superfícial do enxofre para temperaturas mais altas, facilitando a coalescência na superfície da uréia.
- 16 Os cristais de enxofre depositados nas partículas de uréia para o menor nível de temperatura apresentaram defeitos na superfície, os cristais são menores e agrupam-se de maneira irregular.
- 17 Já para o maior nível de temperatura os cristais são maiores e melhor agrupados, produzindo menos defeitos e proporcionando uma cobertura mais regular, oferecendo maior resistência à difusão da uréia através da camada de enxofre.

CAPÍTULO 6

Sugestões para Futuros Trabalhos

Em função da literatura carecer de estudos referentes ao revestimento de uréia com enxofre em leito de jorro convencional, cone-cilíndrico, e a inexistência do mesmo em leito de jorro bidimensional, o estudo aqui desenvolvido limitou-se ao estudo preliminar das principais variáveis de operação, sejam elas: temperatura do ar de jorro, vazão de enxofre e vazão de ar de atomização, assim como a influência das mesmas sobre a qualidade do produto, em termos de $D_{25\%}$, e a cinética de crescimento, K_1 . Portanto, sugere-se em trabalhos futuros:

- 1 Ampliar a faixa das condições de operação, das variáveis estudadas, para otimização das mesmas.
- 2 Realizar estudos de transferência de calor na região de jorro e anular, separadamente, para determinação de correlações empíricas específicas para cada região, auxiliando em projetos de novos equipamentos.
- 3 Mapear o leito de jorro bidimensional, com a disposição estratégica de termopares, para determinação de perfis de temperatura, para uma melhor interpretação da transferência de calor.
- 4 Quantificar a taxa de circulação da partícula. Para processos de recobrimento de sólidos contínuos e em batelada, é necessária a caracterização da circulação das partículas para estabelecer, por exemplo a taxa de crescimento dos sólidos.

- 5 Substituir a bomba peristáltica utilizada por uma outra bomba apropriada ao processo, isto é, que seja revestida termicamente para que se possa ampliar a faixa de operação evitando a solidificação do enxofre.
- 6 Utilizar outro material de recobrimento, como por exemplo soluções poliméricas, para o revestimento das partículas de uréia.
- 7 Adicionar um sistema de resfriamento na entrada do ar de alimentação da unidade desenvolvida, para que se possa operar a baixas temperaturas, uma vez que a menor temperatura alcançada foi de 69,0°C.
- 8 Revestimento de outros tipos de partículas para outros ramos industriais, tais como: comprimidos, para indústrias farmacêuticas, sementes para indústria agrícola, balas e confeitos em geral para a indústria alimentícia, entre outros.
- 9 Utilização de uma suspensão polimérica com enxofre.
- 10 Realizar estudos para determinar qual a dissolução ideal para as culturas brasileiras.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AYUB, G.S.E. Recobrimento de Comprimidos em Leito de Jorro Bidimensional: Análise do Crescimento e Transferência de Calor Gás-partícula, *Dissertação de Mestrado*; Universidade Estadual de Campinas, 107p.,1993.
- BLOUIN, G.M.; RINDT, D.W. E MOORE, O.E. Sulphur Coated Fertilizers for Controlled Release Pilot Plant Production, *Proc. of Sulphur 81* (Calgary, AB), p. 607-613, 1971.
- BRAJE, B.L.; ZICH, W.R. E FINE, L.O. The Germination of Small Grain and Corn as Influenced by Urea and Other Nitrogegenus Fertilizers. Soil. *Sci. Soc. Amer. Proc.*, 24, p. 294-296, 1990.
- CHIN, W.T. E KROONIJE, W. Urea Hydrolysis and Subsequent Loss of Ammonia. Soil Sci. *Soc. Amer. Proc.* 27, p. 316-318, 1963.
- DANCER, W.S.; PETERSON, L.A. E CHESTERS, G.- Ammonification and Nitrification of N as Influenced by Soil pH and Previous N Treatments. Soil Sci.Soc. *Amer. Proc.*, 37, p. 67-69, 1973.
- DANIEL, C. USE OF HALF Normal Plots in Interpreting Factorial two Level Experiments, *Technometrics*, 01, p. 311-342, 1959.
- EPSTEIN, N. E MATHUR, K.B Spouted Beds, New York. Academic Press, 1974.

- ERNST, J.W. E MASSEY, H.F. The Effects of Several Factoron Volatilization of Ammonia Formed from Urea in The Soil. Soil *Sci. Soc. Amer. Proc.*, 24, p. 87-90, 1960.
- FISCHER, W.B. E PARKS, W.L. Influence of Soil Temperature on Urea Hydrolysis and Subsequent Nitrification. Soil. *Sci. Soc. Amer. Proc.*, 22, p. 247-248, 1958.
- GASSER, J.K.R. Urea as a Fertilizer, Soil and Fertilizers, 27, p. 175-198, 1964.
- GELDART, D. Gas Fluidization Technology, Jonh Wiley & Sons, Chichester, 1986.
- GELPERIN, N.J.; AINSTEIN, V.J. E TIMOKHOJA, L.P. Hydrodinamic properties of Fluidized, Materials in Conical and Conical Cylindrical *Sets Khim. Mashinosti*, Moscou, 12, N°4, 1961.
- GISHLER, P.E. E MATHUR, K.B. Method of Contacting Solid Particles with Fluids, U.S. Patent, N°2, 786,280 to *National Research Council of Canadá*, 1957.
- KALWAR, M.I.; RAGHAVAN, G.S.V.; MUJUNDAR, A.S E FANOUS, M.A. Aerodinamics of Grains in a Large Scale Two-dimensional Spouted Beds with Draft Tube; *International Drying Simposium*, Versailles, France, p. 69, 1988.
- KMIÉC, A. Hydrodynamics of Flows and Heat Transfer in Spouted Beds, *Chem. Eng. J.*, 19, p. 189-200, 1980.

- KOLTERMAN D.W. E RENNIE, W.W. Chemistry and Technology of Fertilizers, In: Sauchelli, V.Ed.. Reinhold, New York, USA, 1960.
- KUDRA, T.; MUJUNDAR, A.S. E RAGHAVAN, G.S.V. Gas-to-particle Heat Transfer in Two-dimensional Spout Beds, *Can. J. Chem. Heat and Transfer* Vol.16, p. 730-741, 1989.
- KURCHARSKI, J. E KMIÉC, A. Analysis of Simultaneous Drying and Coating of Tablets in a Spouted Bed, *Notas Particulares*, 1986.
- KURCHARSKI, J. E KMIÉC, A. Heat and Mass Transfer During Coating of Tablets in a Spouted Bed, Apresentado no 3rd International Symposium in Spouted Beds, Vancouver, Canadá, 1991.
- KURCHARSKI, J. E KMIÉC, A. Hydrodinamics Heat and Mass Transfer During Coating Tablets in a Spouted Bed, *Can. J. Chem. Eng.*, 61, p. 435-439, 1983.
- KURCHARSKI, J. E KMIÉC, A. Kinetics of Granulation Process During Coating of Tablets in a Spouted Bed, *Chem. Eng. Science*, 44, 8 p. 1627-1636, 1989.
- KURCHARSKI, J. E KMIÉC, A. The Effect of Process Parameters on Mass Distributions and Efficiency of Tablet Coating in a Spouted Bed, *Anais de 6th IDS'88*, Versailles, France, p. PA 27-31, 1988.
- LOW, A.J. E PIPER, F.J. The Ammonification and Nitrification in Soil of Urea with and Without Biuret. *J. Agric. Sci.*, 75, p. 301-309, 1970.
- LOYD, A.B. E SHEAFFE, M.J. Urease Activity in Soils, Plant and Soils, 39, p. 71-80, 1973.

- MADONNA, L.A.; LAMA, R.F E BRISSON, W.L. Solids Air Jets, *Brit. Chem. Eng.* 6, p. 525, 1991.
- MALAVOLTA, E. ABC da Adubação, Ed. Agronômica Ceres Ltda., 4º Ed., 1979.
- Mc CLELLAN, G.H. E SCHEIB, R.M. Characterization of Sulphur Coating on Urea, *Sulphur Inst. J.*, 9, p. 8-12, 1973.
- MEISEN, A. E MATHUR, K.B. Production of Sulphur Coated Urea by The Spouted Bed Process, 2nd Int. Conf. on Fertilizers, *Proc. of the Brit. Sulphur Corp. Part I*, Paper XIV, p. 2-18, 1978.
- MELLO, F.A.F.; CUNHA, R.J.P.; CARRETERO, M.V.; ZAMBELLO, E. E.
 ARZOLLA, S. Efeito da Incorporação de Resto de Cultura de Milho (zeamags 1.) sobre Algumas Propriedades Químicas e Físicas de Cinco Séries de Solos do Município de Piracicaba, *Rev. Agric.*, 54, p. 35-49, 1979.
- MELLO, F.A.F; SILVEIRA; R.I. E HELLMEISTER, S.R. Efeitos da Incorporação de Matéria Orgânica sobre o pH e a Capacidade de Troca Catiônica de Cinco Solos do Município de Piracicaba, Piracicaba. *Ecossistema*, 3, p. 65-67, 1978.
- MITSUI, S. E MORIYAMA, M. The Volatilization of Ammonia Transformed from Urea. *Chem. Abs.*, 48, p. 117-120, 1954.
- MORRIL, L.G. E DAWSON, J.E Patterns Observed for The Oxidation of Ammoniumm to Nitrate by Soil Organism. Soil *Sci. Soc. Amer. Proc.*, 31, p. 757-760, 1967.

- MUJUNDAR, A.S. DRYING '84, Ed. A.S. Mujundar, p. 151, 1984.
- MUKLENOV, J.P E GORSHTEIN, A.G. Investigation of Spouted Bed, *Khim. Prom.* (Moscou), 41, p. 443, 1965.
- MUSA, M.M., Nitrogenus Fertilizer Transformations in the Sudan Geriza Soil, *Plant and Soil*, 29, p. 1-8, 1968.
- NUKIYAMA, S. E TANASAWA, Y., *Trans. Soc. Merch. Eng.*, Japan, 5, 63, 1939, apud in: Perry e Green; Chem. Eng. Handbook 6th Ed. International Edition Mac Graw Hill Book Co. Singapore, Seção 20.90, 1988.
- OLIVEIRA, W.P. Recobrimento de Partículas em Leito de Jorro. *Dissertação de Mestrado*, Universidade Estadual de São Carlos, 1992.
- OVERREIN, L.N. E MOE, P.G, Factors Affecting Urea Hydrolysis and Ammonium Volatilization in Soil. *Sci. Soc. Amer. Proc.*, 31, p. 57-61, 1967.
- OWER, E. E PANKHURST, R. C. The Plate Orifice, Shaped Nozzle and Venturi Tube, The Measurement of Air Flow, 5th Edition, Pergamon Press, 1977.
- PASSOS, M. L. A.- Flow Characteristics of Two-dimensional Spouted and Spout-Fluidized Beds of Particles, *Ph.D.Thesis*, McGill University, Montreal, Canadá, 1991.
- PEREIRA, J.R.; CAVALCANTE, M.A.A. E FILHO,F.L. Perdas e Nitrificação do Nitrogênio em um Vertissolo do Médio São Francisco. *Anais do 3º Seminário Nacional de Irrigação e Drenagem*. Fortaleza, Ceará. DNOCS IV, p. 353-359, 1976.

- PERRY, R. H.; CHILTON, C. H. Chemical Engineer's Handbook, McGraw Hill Kogakusha Ltd., 5^a Ed., p. 3-44, 1973.
- PESEK, J. G. E STANFORD, N.L.C. Nitrogen Production and Use in Fertilizer Technology and Use a Soil. *Sci. Soc. of America Inc.*, Madison Wisconsin, USA, p. 217-219, 1971.
- RINDT, D.W.; BLOUIN, G.M. E GETSINGER, J.G. Sulphur Coating on Nitrogen Fertilizer to Reduce Dissolution Rate, *J. Agr. Food Chem.*, 16, 5, p. 773-778, 1968.
- SANDER, H. H. F. Sulphur, Sulphur Dioxide and Sulphuric Acid; an Introduction to Their Chemistry and Technology, London: British Sulphur, 1984.
- SILVA, Q. Manual Prático e Técnico de Agricultura, Instituto Campineiro de Ensino Agrícola, 2º Ed., 1982.
- TARANTO, O.P. Estudo Experimental da Dinâmica em um Leito de Jorro Bidimensional: Aplicações em Recobrimento de Comprimidos, *Dissertação de Mestrado*, Universidade Estadual de Campinas, 1992.
- TISDALE, L.D. E NELSON, W.L. Soil Fertility and Fertilizers. Mac Millan Publishing Co., Inc.; New York; Collier. Mac Millan. Publishers, London, 1975.
- VOLK, G. A. Volatile Loss of Ammonia Following Surface Aplication of Urea to Turf or Bare Soils *Agron. J.*, 51, p. 746-749, 1959.

- WAHHAB, A.; MAHMUD, K. E ISHAQ; M. Nitrification of Urea and its Loss Trough Volatilization of Ammonia under Different Soil Conditions. *J. Agric. Sci.*, 55, p. 47-51, 1960.
- WANG, C.H.; TSENG, Y. E PUH, Y.S. A Study on the Behavior of Urea in Taiwan Soils. Taiwan Agric. Res., Taiwan, 16, p. 33-45, 1970.
- WEISS, P. E MEISEN, A. Laboratory Studies on Sulphur Coating Urea by the Spouted Bed Process, *Can. J. of. Chem. Eng.*, 50, p. 440-447, 1983.
- WILKINSON, S.R. E OHLROGGE, A.J. Influence of Biuret and Urea Fertilizers Containing Biuret on Corn Plant Growth and Development . *Agron. J.*, 52, p. 560-562, 1960.
- YOUNG, D.C. Tropical Nitrogen Fertilization Methods Applied, *Fertilizers Abstr.*, 11, p. 1675-1678, 1978.

ABSTRACT

The main objective of this work was the development of an experimental apparatus for coating of urea with sulphur. The experimental results allowed to quantify the relation between the quality of the product obtained and the process variables: spout air temperature, sulphur mass flowrate and mass flowrate of atomization air. The quality of the coated urea was evaluated by the dissolution rate of urea through the sulphur, $D_{25\%}$, and by electronic microscopy. The growth of the particle and process efficiency were also evaluated.

The particles of urea utilized have a quasi-spherical shape. The two-dimensional spouted bed was properly designed to provide an adequate solids circulation, with a slanted base angle of 60°. It was built in plexyglass so the flow inside the bed could be observed. The following process conditions were specified for the experiments: inlet air temperature maintained at 69.0°C and 82.5°C, liquid sulphur mass flowrates of 26.8g/min and 33.9g/min and atomization air mass flowrates of 1.0m³/h and 1.4m³/h. A double-fluid atomizer was installed in the bottom of the bed and the liquid sulphur was sprayed co-currently with the air inlet.

A factorial planning was the guide for the number of experiments needed. The results showed that the liquid sulphur mass flowrate significatively influences the growth of the urea particles and the variables that influences the coating quality, in terms of the dissolution rate are the inlet air temperature and the flowrate of atomizing air. The values obtained for the coating efficiency were satisfactory, in the range of 80.34% - 88.93%.

The microscopic analysis showed that the inert particles of urea presented holes in their surface and these holes were not totally filled after the coating process. This defect on the surface provided the high urea dissolution rates obtained. It was observed that for the higher level of inlet air temperature used, the surface of the coated particle showed less defects, and the holes were partially or

totally covered leading to a lower urea dissolution rate or better product quality. The sulphur crystals formed during the coating process were smaller, not regular for the lower air inlet temperature, while for the higher temperature of the inlet air the crystals are larger and better grouped together leading to a regular coated surface.