UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA ÁREA DE CONCENTRAÇÃO ENGENHARIA DE PROCESSOS

RECOBRIMENTO DE URÉIA EM LEITO DE JORRO PARA MINIMIZAR AS PERDAS DE NITROGÊNIO POR VOLATILIZAÇÃO

Autora: Gabriela Silveira da Rosa

Orientadora: Prof^a Dr^a Sandra Cristina dos Santos Rocha

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

Campinas - São Paulo Março de 2010

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

R71r	Rosa, Gabriela Silveira da Recobrimento de uréia em leito de jorro para minimizar as perdas de nitrogênio por volatilização / Gabriela Silveira da RosaCampinas, SP: [s.n.], 2010.
	Orientador: Sandra Cristina dos Santos Rocha. Dissertação de Mestrado - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.
	1. Processo de leito de jorro. 2. Vinhaça. 3. Uréia. I. Rocha, Sandra Cristina dos Santos. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

Título em Inglês: Coating of urea in spouted bed to decrease nitrogen volatilization Palavras-chave em Inglês: Spouted bed processes, Vinasse, Urea Área de concentração: Engenharia de Processos Titulação: Mestre em Engenharia Química Banca examinadora: Luiz Antonio de Almeida Pinto, Osvaldir Pereira Taranto Data da defesa: 11/03/2010 Programa de Pós Graduação: Engenharia Química Dissertação de Mestrado defendida por Gabriela Silveira da Rosa e aprovada em 11 de março de 2010 pela banca examinadora constituída pelos doutores:

neha Prof^a. Dr^a. Sandra Cristina dos Santos Rocha (Orientadora) UNICAMP Prof. Dr. Luiz Antonio de Almeida Pinto FURG Prof. Dr. Osvaldir Pereira Taranto UNICAMP

Este exemplar corresponde à versão final da Dissertação de Mestrado em Engenharia Química.

ICIRocha_

Prof^a. Dr^a. Sandra Cristina dos Santos Rocha (Orientadora) UNICAMP

AGRADECIMENTOS

A Deus, pela presença em minha vida.

À Prof^a Dr^a Sandra Cristina dos Santos Rocha pela orientação, ensinamentos, seriedade, amizade e, sobretudo, incentivos que contribuíram para meu crescimento profissional e pessoal.

Aos meus pais Wladimir e Silvia, e a minha irmã Patty por todo incentivo, dedicação, força, conselhos e pensamentos positivos!

Ao meu namorado Matheus pela serenidade transmitida e companheirismo em todos os momentos!

Aos amigos e colegas de laboratório (Laboratório de Fluidodinâmica e Secagem) pela presença, companhia, sugestões, auxílios, momentos de descontração, conversas e risadas!

Aos meus amigos de longa data, colegas de mestrado, de Campinas, de confraternizações...obrigada pela convivência e companheirismo!

Ao meu querido professor da FURG, Luiz Antonio de Almeida Pinto que me incentivou e orientou nos primeiros passos na pesquisa, ainda na iniciação científica.

Aos professores e funcionários da FEQ que colaboraram na realização deste trabalho.

Aos amigos do Rio Grande de Sul, que apesar da distância continuam torcendo por mim!

Ao CNPQ pelo suporte financeiro.

E a todos aqueles que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

RESUMO

A uréia é o fertilizante nitrogenado mais utilizado no Brasil, e seu uso tem aumentado nas últimas décadas. O recobrimento das partículas de uréia é realizado, principalmente, para que o nitrogênio tenha uma liberação lenta, aumentando assim seu tempo de disponibilidade para as plantas. O objetivo deste trabalho foi recobrir os grânulos de uréia com uma suspensão aquosa de natureza polimérica em leito de jorro, a fim de minimizar as perdas de nitrogênio (amônia) por volatilização. O desenvolvimento do trabalho consistiu em: caracterizar as partículas de uréia; formular e caracterizar a suspensão de recobrimento; estudar a fluidodinâmica da partícula no leito de jorro; desenvolver um planejamento experimental do tipo composto central rotacional para o recobrimento; e avaliar a liberação de nitrogênio por volatilização. As variáveis estudadas no planejamento foram: temperatura do ar de jorro (T_{ar}), vazão da suspensão de recobrimento (W_s) e pressão do ar de atomização (Pat); e como respostas avaliou-se a eficiência do recobrimento e o crescimento da partícula. Os resultados para a eficiência do processo de recobrimento e crescimento da partícula ficaram na faixa de 44 a 74 % e 1,1 a 2,6 %, respectivamente. Após a realização do planejamento experimental, fazendo uso das condições otimizadas, determinou-se a cinética de crescimento da partícula, obtendose um coeficiente de crescimento linear de 1,13.10⁻³ min⁻¹. Nestas mesmas condições realizou-se o recobrimento utilizando vinhaça, em substituição à água, na suspensão de recobrimento, resultando em valores de eficiência e crescimento similares aos obtidos com o uso da suspensão aquosa. As análises de volatilidade mostraram que o filme de recobrimento proporcionou diminuição das perdas por volatilização na faixa de 3 a 57 %, sendo estes resultados bastante satisfatórios. As análises obtidas por microscopia eletrônica de varredura demonstraram que o filme formado sobre as partículas recobriu toda superfície de forma uniforme e homogênea.

Palavras-chave: recobrimento de partículas, leito de jorro, uréia, volatilização de nitrogênio.

ABSTRACT

Urea is the most used nitrogen fertilizer in Brazil, and its use has been increasing in the last decades. The coating of urea particles is accomplished, mainly, to obtain slow liberation of the nitrogen content, increasing its availability for the plants. The aim of this work was to analyze the urea particles coating with an aqueous polymeric suspension in spouted bed, in order to minimize nitrogen (ammonia) losses by volatilization. The development of the work consisted in: physically characterizing the urea particles; formulating and characterizing the coating suspension; studying the fluid-dynamic of the particles in the spouted bed; developing a central composite rotatable design (CCRD) of experiments for the coating process; and evaluating the nitrogen release by volatilization. The effects of inlet air temperature, coating suspension flow rate and atomizing air pressure on the coating process efficiency and on particle growth were analyzed. The results showed efficiency and particle growth in the range of 44 to 74 % and 1.1 to 2.6 %, respectively. The urea growth kinetics during coating was determined for the optimal operating conditions and a linear growth coefficient of 1.13.10⁻³ min⁻¹ was obtained. At these same optimal conditions, the coating was carried out using vinasse in the formulation of the suspension, in substitution to the water. Similar results for efficiency and particle growth were obtained compared to the ones using the aqueous suspension. The volatilization analyses showed that the polymer film coating provided a decrease of the nitrogen loss in the range of 3 to 57 %, being these results well satisfactory. The quality of the coated surface was analyzed by scanning electronic microscopy (SEM) and showed uniform and homogeneous distribution of coating layer.

Keywords: particles coating, spouted bed, urea, nitrogen volatilization.

SUMÁRIO

RESUMO	vi
ABSTRACT	vii
LISTA DE FIGURAS	x
LISTA DE TABELAS	xii
NOMENCLATURA	xiii
1 INTRODUÇÃO	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1 Fertilizantes	4
2.1.1 Nutrientes	4
2.1.2 Fontes de Nitrogênio	5
2.1.3 Uréia	6
2.1.4 Perdas de amônia (NH ₃) por volatilização	6
2.2 Leito de jorro	9
2.2.1 Mecanismo fluidodinâmico	
2.2.2 Estabilidade do leito de jorro	
2.3 Recobrimento de Partículas	
2.3.1 Recobrimento com suspensões aquosas à base de açúcar	
2.3.2 Recobrimento por película	
2.3.3 Recobrimento à base da solidificação de materiais fundidos	
2.4 Recobrimento em leito de jorro	
2.5 Recobrimento de uréia	
2.5.1 Materiais para o recobrimento de uréia	
3 MATERIAIS E MÉTODOS	
3.1 Materiais	
3.1.1 Partículas	
3.1.2 Suspensão de recobrimento	
3.2 Sistema Experimental	
3.3 Procedimento Experimental	

3.3.1 Estudo fluidodinâmico do leito de uréia	. 36
3.3.2 Procedimento para o recobrimento em leito de jorro	. 38
3.4 Planejamento experimental	38
3.4.1 Eficiência do processo de recobrimento e crescimento da partícula	.41
3.5 Cinética de crescimento da partícula	41
3.6 Análise do produto obtido	43
3.6.1 Determinação da volatilidade do nitrogênio	. 43
3.6.2 Análise da uréia em microscópio óptico e microscópio eletrônico de varredura.	. 45
3.7 Recobrimento utilizando vinhaça	45
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	46
4.1 Caracterização das partículas	46
4.2 Suspensão de recobrimento	49
4.2.1 Formulação da suspensão de recobrimento	. 49
4.2.2 Caracterização da suspensão de recobrimento	. 50
4.2.3 Diâmetro médio de Sauter da gota atomizada	. 51
4.3 Caracterização fluidodinâmica	52
4.4 Testes preliminares	56
4.5 Planejamento experimental	57
4.5.1 Análise estatística para eficiência do recobrimento	. 59
4.5.2 Análise estatística para o crescimento da partícula	. 65
4.6 Cinética de crescimento da partícula	72
4.7 Análises do produto obtido	74
4.7.1 Volatilidade do nitrogênio	. 74
4.7.2 Microscopia óptica e microscopia eletrônica de varredura	. 76
4.8 Recobrimento utilizando vinhaça na formulação da suspensão	79
4.9 Análise da uréia por EDX	81
5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	83
5.1 Conclusões	83
5.2 Sugestões para trabalhos futuros	84
6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	85

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1: Diagrama esquemático de um leito de jorro convencional cone-cilíndrico 11
Figura 2.2: Curvas típicas de queda de pressão em função da velocidade do gás 12
Figura 2.3: Curvas características
Figura 2.4: Estrutura molecular do Eudragit L30-D55
Figura 3.1: Esquema do reômetro capilar
Figura 3.2: Esquema do sistema experimental
Figura 3.3: Esquema do aparato experimental
Figura 4.1: Análise granulométrica da uréia47
Figura 4.2: Perfil térmico da uréia
Figura 4.3: Curva reológica da suspensão de recobrimento
Figura 4.4: Curva fluidodinâmica da uréia em leito de jorro, m = 300 g 53
Figura 4.5: Curva fluidodinâmica da uréia em leito de jorro, m = 600 g 53
Figura 4.6: Curva fluidodinâmica da uréia em leito de jorro, m = 900 g 54
Figura 4.7: Curva fluidodinâmica da uréia em leito de jorro, m = 1200 g 54
Figura 4.8: Diagrama de Pareto
Figura 4.9: Superfície de resposta para eficiência do processo (temperatura e vazão) 62
Figura 4.10: Superfície de resposta para eficiência do processo (vazão e pressão)
Figura 4.11: Superfície de resposta para eficiência do processo (pressão e temperatura) 63
Figura 4.12: Valores observados em função dos preditos
Figura 4.13: Distribuição dos resíduos
Figura 4.14: Diagrama de Pareto
Figura 4.15: Superfície de resposta para crescimento da partícula (temperatura e vazão) 69
Figura 4.16: Superfície de resposta para crescimento da partícula (vazão e pressão) 69
Figura 4.17: Superfície de resposta para crescimento da partícula (temperatura e pressão) 70
Figura 4.18: Valores observados em função dos preditos
Figura 4.19: Distribuição dos resíduos
Figura 4.20: Cinética de crescimento da partícula de uréia
Figura 4.21: Perfil de liberação do nitrogênio volatilizado

Figura 4.22: Micrografia da superfície da uréia antes e após o recobrimento	77
Figura 4.23: Micrografia da uréia antes e após o recobrimento	78
Figura 4.24: Micrografias da uréia durante a cinética de crescimento	79
Figura 4.25: Micrografias das partículas recobertas com vinhaça	80
Figura 4.26: Resultado EDX para uréia	81

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1: Equações para estimativa dos parâmetros fluidodinâmicos	
Tabela 3.1: Métodos utilizados para caracterização física das partículas	
Tabela 3.2: Formulação da suspensão de recobrimento.	
Tabela 3.3: Variáveis e níveis utilizados	
Tabela 3.4: Planejamento experimental.	
Tabela 4.1: Caracterização física das partículas de uréia	
Tabela 4.2: Formulação da suspensão de recobrimento.	
Tabela 4.3: Caracterização física da suspensão de recobrimento	50
Tabela 4.4: Diâmetro médio de Sauter da gota atomizada	
Tabela 4.5: Parâmetros fluidodinâmicos.	55
Tabela 4.6: Matriz das variáveis independentes e das respostas	
Tabela 4.7: Estimativa dos efeitos para a resposta eficiência do processo	59
Tabela 4.8: Análise de variância	
Tabela 4.9: Condições para maximizar a eficiência do processo	
Tabela 4.10: Estimativa dos efeitos para a resposta crescimento da partícula	
Tabela 4.11: Análise de variância	
Tabela 4.12: Condições para maximizar o crescimento da partícula	
Tabela 4.13: Resultados da análise de volatilidade.	
Tabela 4.14: Resultado EDX para amostra de uréia sem recobrimento	

NOMENCLATURA

a ₁	área do tubo	[cm ²]
a ₂	área de orifício da placa	[cm ²]
a _i	coeficientes de regressão	[-]
b	pressão barométrica local	[mmHg]
Cs	concentração de sólidos	$[g_{solidos}/g_{suspensão}]$
D	diâmetro do capilar	[m]
D _c	diâmetro da coluna	[cm]
D _i	diâmetro do orifício	[cm]
\overline{d}_{g}	diâmetro médio de Sauter da gota atomizada	[µm]
\overline{d}_p	diâmetro médio de Sauter da partícula	[mm]
g	aceleração da gravidade	[m/s ²]
Ho	altura de leito fixo	[cm]
H _m	altura máxima do leito	[cm]
K_1	taxa de aumento de massa	[-]
L	comprimento	[m]
<i>m</i> _{part}	massa de partículas	[kg]
m _o	massa úmida inicial	[g]
m _{ss}	massa de sólidos secos	[g]
M_{f}	massa de partículas após o recobrimento	[g]
Mo	massa de partículas antes do recobrimento	[g]
P _{at}	pressão de atomização	[psig]
Pestática	pressão estática a montante da placa de orifício	$[cm H_2O]$
P ₁	queda de pressão na placa de orifício	$[cm H_2O]$
Q _{susp}	vazão volumétrica da suspensão	[ft³/min]
t	tempo do processo	[min]
T _{ar}	temperatura do ar	[° C]
U_{jm}	velocidade de jorro mínimo	[m/s]
U _M	velocidade superficial	[m/s]
U _{rel}	velocidade relativa	[ft/s]

V'	volume de NaOH prova em branco	[mL]
\mathbf{V}^{*}	volume de NaOH do ácido remanescente	[mL]
V	variável em unidades originais	[-]
$\overline{\mathcal{V}}$	valor médio entre nível baixo e alto da variável original	[-]
$V_{mín}$	valor do nível baixo da variável original	[-]
V _{máx}	valor do nível alto da variável original	[-]
V_{poros}	volume dos poros	[m ³]
V_{total}	volume da partícula	[m ³]
Xi	níveis das variáveis independentes codificadas	[-]
Y	resposta predita	[-]
W _{ar}	vazão mássica do ar	[kg/min]
War de atom	vazão mássica do ar de atomização	[kg/min]
W _{ms}	vazão mássica de ar de jorro mínimo	[kg/min]
W _s	vazão volumétrica de suspensão	[mL/min]

<u>Gregas</u>

ΔP	queda de pressão na placa de orifício	$[cm H_2O]$
ΔP_{M}	queda de pressão máxima	[Pa]
ΔP_S	queda de pressão do jorro estável	[Pa]
α	coeficiente de descarga para a placa de orifício	[-]
Е	porosidade	[%]
ξ	crescimento da partícula	[%]
ξ1	fator de compressibilidade para a placa de orifício	[-]
ϕ	esfericidade	[-]
γ	ângulo incluso da base cônica	[°]
η	eficiência	[%]
$ ho_{absoluta}$	densidade absoluta	[kg/m³]
$ ho_{ap}$	densidade aparente	[kg/m³]
$ ho_{_f}$	densidade do fluido	[kg/m ³]

$ ho_s$	densidade da partícula	[kg/m³]
ρ_{susp}	densidade da suspensão	[lb/ft ³]
σ_{susp}	tensão superficial da suspensão	[dina/cm]
γ	taxa de deformação	[s ⁻¹]
λ	coeficiente de rigidez	[cP]
τ	tensão de cisalhamento	[N/m²]
$ au_0$	tensão inicial (residual)	[N/m²]
μ_{susp}	viscosidade da suspensão	[cP]
ν	velocidade da suspensão	[m/s]

1 INTRODUÇÃO

O uso de fertilizantes nitrogenados tem aumentado nas últimas décadas, principalmente devido ao fato do nitrogênio ser considerado um dos principais elementos indispensáveis ao crescimento e desenvolvimento das plantas. A uréia é o fertilizante nitrogenado mais utilizado no Brasil e caracteriza-se como um dos fertilizantes sólidos granulados de maior concentração de nitrogênio (em torno de 45%), sendo que sua aplicação apresenta inúmeras vantagens, como baixo custo de transporte, alta solubilidade, não é corrosivo e facilidade de mistura com outros componentes. Como desvantagens, possui elevada higroscopicidade e susceptibilidade à lixiviação e volatilização do nitrogênio (DUARTE, 2007).

As perdas provocadas pela volatilização do nitrogênio presente na uréia podem chegar a 80 %, dependendo das condições climáticas e de manejo do solo (MARTHA JR, 1999). Tanto as perdas por lixiviação quanto por volatilização podem aumentar os custos de produção das culturas e contaminar o meio ambiente causando problemas como a acidificação do solo, o que pode provocar alterações na combinação de espécies em ecossistemas, aumentar os níveis de nitrogênio nas reservas de águas doces acima dos limites para o consumo humano e ocasionar eutroficação em muitos *habitats*.

As técnicas de recobrimento das partículas de uréia apresentam-se como alternativas para minimizar ou controlar as desvantagens apresentadas no uso da uréia. O estudo de diferentes técnicas de recobrimento vem sendo realizado nas últimas décadas (MEINSEN; MATHUR, 1978; AYUB, 1997; DONIDA, 2000; SANZ-COBENA et al., 2008), sendo o revestimento da partícula de uréia aplicado principalmente para que ocorra uma liberação lenta do nitrogênio, prolongando o período de disponibilidade para as plantas e, consequentemente, obtendo-se um produto de alta eficiência. Na maioria dos casos faz-se uso de solventes orgânicos a fim de retardar a hidrólise da uréia através da inibição da enzima urease, que é a responsável pelas perdas por volatilização. Porém, este tipo de material apresenta perigo de combustão, intoxicação do operador e contaminação do meio ambiente.

Uma alternativa para o recobrimento é a utilização de polímeros em base aquosa para a formação de uma película sobre as partículas de uréia, pois estes possuem a capacidade em reter macros e micronutrientes no interior de suas cadeias helicoidais, liberando-os gradualmente (GISSI JR, 2006). Este tipo de recobrimento pode ser aplicado em leitos móveis, como por exemplo, o leito de jorro.

A técnica do leito de jorro foi estabelecida inicialmente por Gishler e Mathur em 1955 para a secagem de grãos, e com o passar dos anos outras aplicações foram sendo incorporadas a esse tipo de contato fluido-partícula com boa eficiência de processo, como mistura, secagem, recobrimento e granulação de sólidos. A técnica do leito de jorro para o recobrimento de fertilizantes tem sido estudada e utilizada comercialmente (FREIRE, 1992).

A formulação da suspensão de recobrimento de natureza polimérica é definida de acordo com a finalidade do recobrimento e uma proposta interessante seria a utilização de solventes considerados efluentes de outros processos. Com base nessa premissa, unindo à importância do recobrimento da uréia ao aproveitamento de efluentes industriais, uma alternativa é utilizar vinhaça como solvente em substituição à água. Esta alteração apresenta-se como uma potencial aplicação da vinhaça, efluente da indústria de álcool que se apresenta disponível em grande quantidade. Atualmente a vinhaça vem sendo aplicada na agricultura como fertirrigação devido ao fato de ser rica em nutrientes, principalmente o Potássio, um dos três macronutrientes mais importantes às plantas.

O objetivo deste trabalho foi analisar o processo de recobrimento de grânulos de uréia com suspensão aquosa de natureza polimérica em leito de jorro, a fim de melhorar as propriedades da uréia, minimizando as perdas de nitrogênio por volatilização. O desenvolvimento do trabalho envolveu as seguintes etapas:

- caracterização das partículas de uréia;
- formulação e caracterização física da suspensão de recobrimento;
- estudo fluidodinâmico das partículas no leito de jorro;

- execução de um planejamento experimental para o recobrimento da uréia em leito de jorro convencional, tendo como variáveis independentes: temperatura do ar de jorro (T_{ar}) , vazão da suspensão de recobrimento (W_s) e pressão do ar de atomização (P_{at}) , e como respostas: a eficiência do recobrimento e o crescimento da partícula;

- otimização das condições de operação em base estatística e, para essas condições determinação e análise da cinética de crescimento da partícula;

- avaliação da liberação de nitrogênio por volatilização para as partículas de uréia sem e com recobrimento;

- realização do recobrimento de uréia nas condições operacionais estatisticamente otimizadas, utilizando a vinhaça na formulação da suspensão de recobrimento, em substituição a água e analisando a eficiência do processo, o crescimento da partícula e a morfologia da uréia recoberta;

- caracterização morfológica e por EDX (espectroscopia de energia dispersiva de Raios-X) do produto obtido.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Fertilizantes

De acordo com a legislação brasileira, fertilizante é toda substância mineral ou orgânica, natural ou sintética, fornecedora de um ou mais nutrientes das plantas (PADILHA, 2005). São subdivididos em:

I - fertilizante mineral simples: produto formado, fundamentalmente, por um composto químico, contendo um ou mais nutrientes de plantas;

II - fertilizante mineral misto: produto resultante da mistura física de dois ou mais fertilizantes simples, complexos ou ambos;

III - fertilizante mineral complexo: produto formado de dois ou mais compostos químicos, resultante da reação química de seus componentes, contendo dois ou mais nutrientes.

2.1.1 Nutrientes

Os nutrientes são elementos essenciais e/ou benéficos para o crescimento e produção dos vegetais. São divididos nas seguintes classificações (MALAVOLTA, 1976):

- Macronutrientes primários: Nitrogênio (N), Fósforo (P), Potássio (K);

- Macronutrientes secundários: Cálcio (Ca), Magnésio (Mg) e Enxofre (S);

- Micronutrientes: Boro (B), Cloro (Cl), Cobre (Cu), Ferro (Fe), Manganês (Mn), Molibdênio (Mo), Zinco (Zn), Cobalto (Co) e Silício (Si).

Dentre os nutrientes, o nitrogênio destaca-se como um dos mais limitantes ao crescimento vegetal; suas funções nas plantas são:

- Faz parte da molécula de clorofila, indispensável à fotossíntese. Promove a coloração verde das folhas;

- É integrante das proteínas vegetais;
- Auxilia na formação da folhagem;
- Favorece o rápido crescimento da planta.

O fósforo também faz parte dos compostos essenciais ao metabolismo vegetal que participam de fenômenos importantes como respiração, fotossíntese e comunicação genética; estimula o crescimento e formação de raízes; auxilia na floração e na formação das sementes e acelera a maturação. E o potássio ativa as enzimas que atuam na fotossíntese e respiração, auxilia na formação de amidos e açúcares, dá vigor às plantas, aumentando-lhe a resistência e melhora a qualidade dos frutos (PADILHA, 2005).

2.1.2 Fontes de Nitrogênio

A nutrição exerce papel fundamental no desenvolvimento das plantas, principalmente a adubação nitrogenada. Embora o ar que envolve a Terra contenha 78% de nitrogênio, a maioria das plantas retira esse elemento do solo para o atendimento de suas necessidades nutricionais. No solo, a fonte natural de nitrogênio é a matéria orgânica. O nitrogênio orgânico, para ser assimilado pelos vegetais, precisa sofrer o ataque de microorganismos. Assim, as bactérias amonificantes transformam o nitrogênio orgânico em nitrogênio amoniacal e posteriormente as bactérias nitrificantes transformam o nitrogênio amoniacal e posteriormente as bactérias nitrificantes transformam o nitrogênio adurada diretamente assimiláveis pelos vegetais (PADILHA, 2005).

O nitrogênio amoniacal (NH_4^+) , sendo um íon de carga elétrica positiva, além de assimilável pelas plantas, possui a vantagem de se fixar às partículas coloidais do solo, principalmente às partículas de argila que são carregadas negativamente na periferia. Por essa razão seu aproveitamento pelos vegetais é maior. O nitrogênio nítrico (NO_3^-) é totalmente solúvel em água e de aproveitamento imediato pelas plantas. Sendo um íon negativo, não se fixa nas argilas e é facilmente arrastado pelas águas de infiltração (PADILHA, 2005).

O emprego da uréia sintética como fertilizante teve grande impulso a partir de 1935, quando ela pode ser vendida a preço competitivo com os outros adubos nitrogenados. Os processos de fabricação de uréia existentes se baseiam na reação do CO_2 com o NH₃ sob condições de elevada pressão e temperatura. Forma-se primeiro o carbonato de amônio que em seguida, se decompõe em uréia e água. A solução é evaporada, a uréia cristalizada, em seguida é centrifugada e seca, podendo ser fundida ou granulada (PADILHA, 2005).

A uréia é o fertilizante nitrogenado mais usado no Brasil, caracterizada como um dos fertilizantes sólidos granulados de maior concentração de nitrogênio (45%). Como vantagem da utilização da uréia, pode-se citar o baixo custo de transporte, uma vez que apresenta alta concentração de nitrogênio, alta solubilidade, baixa corrosividade e facilidade de mistura com outras fontes (DUARTE, 2007).

Como desvantagens, possui elevada higrocospicidade e susceptibilidade à volatilização. Portanto, ela não deve ser empregada com muita antecedência ao plantio, pois, havendo calor e umidade excessiva, o nitrogênio da uréia se nitrifica muito rapidamente, podendo haver perdas por lixiviação e faltando umidade o nitrogênio se transforma em amônia, sendo perdido por volatilização (PADILHA, 2005).

As perdas por volatilização de NH₃ podem chegar até 80% em algumas condições, que dependem do manejo do solo e das condições climáticas (MARTHA JR, 1999).

2.1.4 Perdas de amônia (NH₃) por volatilização

O processo de volatilização de N-NH₃ é definido como a transferência de amônia gasosa do solo para a atmosfera. A rapidez da ação da uréia depende da velocidade da nitrificação que o seu nitrogênio sofre no solo (OVERREIN; MOE, 1967).

Camargo (1990) não observou perdas de amônia provenientes da uréia quando aplicadas em sulcos, na profundidade de 25 cm. Assim, a aplicação da uréia em profundidade é fundamental para reduzir as perdas de N-NH₃ por volatilização. Entretanto,

a incorporação do fertilizante acrescenta custos adicionais de operações, aumenta o tempo de aplicação de adubo ao solo e exige equipamentos com maior potência.

Uma alternativa viável seria incorporar a uréia através da ação de chuvas ou por água de irrigação, mas, como a hidrólise da uréia é rápida, a precipitação pluvial em quantidade suficiente tem que ocorrer dentro de 1 a 3 dias para ser efetiva (FRENEY et al., 1994).

Perdas por volatilização de até 78% do nitrogênio podem ocorrer após a aplicação de uréia sobre a superfície do solo (LARA CABEZAS; KORNDÖRFER; MOTTA, 1997) e essas perdas variam muito em função do teor de matéria orgânica contido no solo (RODRIGUES; KIEHL, 1986). A quantidade de nitrogênio que se perde por meio da volatilização de amônia pode ser influenciada pela presença de resíduos culturais sobre a superfície do solo. Isto é relevante principalmente no sistema de plantio direto (SPD), em que a palha e os restos vegetais são deixados na superfície do solo onde a maioria dos agricultores efetua a adubação de cobertura com uréia. Além disso, o incremento do conteúdo de matéria orgânica, verificado nas camadas superficiais do solo cultivado em SPD, tende a aumentar a população microbiana. Com isto, tem-se maior atividade de urease, que cataliza a hidrólise da uréia, favorecendo a volatilização de NH₃ (BAYER; MIELNICZUK, 1997).

A matéria orgânica promove uma maior atividade da urease, além de dificultar a difusão da amônia para o interior do solo. A urease é uma enzima produzida por microorganismos do solo que facilita a quebra da molécula de uréia, transformando-a de volta em amônia, gás carbônico e água, causando altas perdas de nitrogênio para a atmosfera (DUARTE, 2007).

A compreensão dos mecanismos envolvidos na perda de nitrogênio da uréia, por volatilização de amônia, requer o conhecimento do comportamento dessa fonte de nitrogênio no solo (COUTINHO; NATALE; SOUZA, 1993). Microrganismos do solo, pela ação da urease, transformam a uréia rapidamente em carbonato de amônio de acordo com com a seguinte reação (Equação 2.1):

$$CO(NH_2)_2 + 2H_2O \xrightarrow{urease} (NH_4)_2 CO_3$$

$$(2.1)$$

$$URÉIA$$

O carbonato de amônio, sendo instável, se decompõe conforme apresentado na reação (Equação 2.2):

$$\left(NH_4\right)_2 CO_3 \rightarrow 2NH_3 + CO_2 + H_2O \tag{2.2}$$

A amônia formada poderá ter os seguintes destinos:

- perda por volatilização, especialmente em aplicações superficiais em cobertura;

- reagir com a água através da reação (Equação 2.3):

$$NH_{3} + H_{2}O \leftrightarrow NH_{4}OH \leftrightarrow NH_{4}^{+} + OH^{-}$$

$$AMONIO \\ pH < 7$$

$$(2.3)$$

As determinações de perdas de amônia do solo por volatilização têm sido avaliadas em condições de laboratório, casa-de-vegetação e campo através dos mais variados métodos. O método direto caracteriza-se em captar a amônia desprendida do solo em uma solução de ácido diluído, como H₂SO₄ ou HCl. A captação de amônia pode ser praticada em sistema dinâmico (RODRIGUES, 1983) ou estático. Métodos indiretos de determinação de perdas de amônia são efetuados por meio do uso de fertilizante marcado. Os métodos diretos utilizam os sistemas fechado-estático, fechado-dinâmico e semi-aberto estático (LARA CABEZAS; TRIVELIN, 1990). Os métodos diretos e indiretos apresentam limitações: o primeiro devido às determinações isotópicas apresentarem alto custo, e o segundo, por necessitar de correção da quantidade de amônia volatilizada do fertilizante.

Em estudos de campo, o sistema semi-aberto é muito utilizado por possuir algum tipo de abertura, permitindo o equilíbrio da atmosfera interna do aparelho com o ar exterior. Lara Cabezas (1987), trabalhando com sistema aberto para determinação de NH_3 por volatilização, obteve alta eficiência de recuperação da amônia, concluindo que o mesmo é de fácil manuseio e de baixo custo de confecção e operação.

2.2 Leito de jorro

A técnica de leito de jorro, desenvolvida inicialmente para a secagem de produtos granulares, vem sendo aplicada também na secagem de pastas e no recobrimento de partículas. Diferentes estudos sobre recobrimento em leito de jorro têm sido desenvolvidos e implantados nas áreas química, farmacêutica, alimentícia e agrícola.

Donida e Rocha (2002); Oliveira, Peixoto e Freitas (2005); Martins et al. (2008) utilizaram a técnica de recobrimento em leito de jorro para partículas de uréia, alumina e cápsulas gelatinosas duras, respectivamente.

Altzibar et al. (2008) estudaram o desempenho do uso do leito de jorro cônico com tubo "draft" na secagem de partículas finas. Foram utilizadas diferentes configurações para o tubo: não-poroso, poroso e tubo aberto com diferentes tamanhos de abertura. O leito de jorro com tubo "draft" mostrou-se eficiente na secagem de partículas finas, permanecendo estável para uma ampla faixa de condições operacionais. O uso do tubo não-poroso mostrou-se estável, resultando em uma velocidade de jorro mínimo menor. O tubo poroso teve maior eficiência, pois requereu aproximadamente metade do tempo de secagem gasto com o uso do tubo não-poroso. A taxa de circulação de sólido e a eficiência da secagem para o tubo aberto foram superiores a qualquer outra configuração. Além disso, permitiu uma redução na altura da fonte, e consequentemente na altura do equipamento de secagem.

Pallai-Varsányi, Tóth e Gyenis (2007) desenvolveram um secador do tipo leito de jorro mecânico a fim de eliminar as desvantagens observadas na utilização do leito de jorro convencional. O secador possuía a entrada de ar tangencial, sendo sua principal modificação a circulação das partículas no interior do leito, esta provocada por um parafuso localizado ao longo do eixo vertical do leito. O secador permite a utilização de partículas inertes com maior área superficial para a secagem de materiais com alto conteúdo de umidade e sensíveis ao calor. O principal objetivo do trabalho foi a secagem de uma suspensão de AlO(OH) para preservar o tamanho das partículas abaixo de 2,5 µm e obter um produto com conteúdo de umidade 0,5 kg/kg (b.s.). Também foram realizadas secagens de concentrado de tomate e de uma solução de albumina de soro bovino (BSA), sendo esta para obtenção de um pó com partículas menores que 20 µm com preservação do conteúdo de proteína solúvel maior que 90%.

Medeiros et al. (2002) estudaram a influência da composição química na secagem de polpas de frutas tropicais em leito de jorro. A maioria das polpas apresentam sérios problemas de acúmulo no leito, resultando em instabilidade dinâmica. Neste estudo foi utilizada a polpa de manga como padrão, sendo que polpas modificadas foram obtidas aumentando a concentração de açúcares redutores, lipídeos, fibras, amido e pectina. Os efeitos da composição na fluidodinâmica e na eficiência da produção do pó foram investigados utilizando um planejamento fatorial. Os resultados mostraram que a fluidodinâmica do leito de jorro na presença de polpas modificadas reproduziram o comportamento de polpas de frutas. A concentração de açúcar causaram instabilidade no leito, e alta concentração de pectina e amido promoveram sua estabilidade. Análises estatísticas demonstraram que a variável composição não afetou significantemente a velocidade mínima de jorro, enquanto a concentração de açúcar e amido influenciaram significativamente a queda de pressão no leito.

A técnica do leito de jorro foi estabelecida inicialmente por Gishler e Mathur em 1955, visando a secagem de trigo. Aplica-se eficientemente à secagem de cereais, granulação, recobrimento de partículas, cristalização, reações químicas e a secagem de pastas e suspensões (FREIRE, 1992).

A utilização do leito de jorro nestas técnicas é justificada por suas propriedades fluidodinâmicas, tais como, o movimento cíclico dos sólidos produz uma rápida mistura axial dos sólidos no leito, o que proporciona um eficiente contato fluido-partícula, com elevadas taxas de transferência de massa e calor, garantindo um produto final mais homogêneo (MATHUR; EPSTEIN, 1974).

O regime do jorro é estabelecido em um leito de partículas através da injeção de um fluido por um orifício cujo diâmetro é reduzido em relação ao diâmetro do leito, ocorrendo a formação de canal preferencial. Como conseqüência ocorre a formação de três regiões distintas:

a) Região central (canal preferencial): ocorre o transporte pneumático das partículas devido à alta velocidade do fluido;

10

 b) Região de jorro (fonte): região acima do leito onde as partículas advindas da região central movimentam-se em regime desacelerado, como em uma fonte, caindo na região anular;

c) Região anular (deslizante): nesta região as partículas caem da região de jorro e deslizam para baixo, operando como um leito deslizante, em contra corrente com o fluido.



Figura 2.1: Diagrama esquemático de um leito de jorro convencional cone-cilíndrico (CSB).

Nem todo leito de jorro apresenta as três regiões mostradas na Figura 2.1 bem definidas. Seja qual for o leito de jorro utilizado, a intensa mistura que ocorre produz um alto grau de contato entre o fluido e a partícula e altas taxas de circulação de sólidos são obtidas. Outra característica deste equipamento é que ele possibilita o uso de partículas com $\overline{d_n} > 1,0 \text{ mm}$ (FREIRE, 1992).

2.2.1 Mecanismo fluidodinâmico

O mecanismo de transição do leito estático para o leito de jorro é melhor descrito por meio das curvas mostradas na Figura 2.2.



Figura 2.2: Curvas típicas de queda de pressão em função da velocidade do gás.

FONTE: MATHUR e EPSTEIN (1974).

Conforme o fluxo de fluido é aumentado, observa-se a seguinte seqüência de eventos (MATHUR; EPSTEIN, 1974):

a) A baixas velocidades do gás, este simplesmente passa sem perturbar as partículas do leito, a queda de pressão aumenta com a taxa de escoamento (sentido AB), como em um leito fixo de partículas.

b) A certa velocidade, o jato torna-se suficientemente forte para empurrar as partículas, ocasionando a formação de uma cavidade na região central logo acima da entrada. Uma camada sólida compacta oferece grande resistência ao fluxo do gás, acarretando uma maior queda de pressão.

c) Com um acréscimo na vazão do gás, a cavidade se alonga formando um jorro interno. A queda de pressão atinge um máximo $(-\Delta P_M)$ no ponto B. A velocidade superficial correspondente é chamada U_M .

d) Com o aumento da taxa de escoamento além do ponto B, a altura da cavidade interna no jorro torna-se grande em comparação com a camada sólida compacta acima do jorro. A queda de pressão então decresce ao longo de BC.

e) Aproximando-se do ponto C, um número suficiente de partículas sólidas é

deslocado para o centro da cavidade causando uma expansão considerável do leito, resultando em um decréscimo na queda de pressão. Essa expansão é geralmente acompanhada pela expansão alternada de contração do jorro interno.

f) Com um ligeiro aumento na vazão do gás após o ponto C, conhecido como ponto de jorro incipiente, a concentração de sólidos na região logo acima ao jorro interno decresce abruptamente, resultando em uma redução notável na queda de pressão até o ponto D, no qual o jorro interno rompe a superfície do leito. O ponto D representa o início do jorro, no qual o leito torna-se móvel e o jorro contínuo se instala.

g) Com mais um aumento na taxa de escoamento do gás, o fluxo adicional simplesmente passa através da região de jorro, o qual se encontra estável com o patamar de mínima resistência, formando a fonte, que não fornece efeito significativo na queda de pressão. A queda de pressão $(-\Delta P_s)$ além do ponto D permanece praticamente constante.

A instabilidade gerada pela ação de ruptura do jato através do leito faz com que a velocidade de jorro incipiente (C) e o princípio de jorro estável (D) não sejam exatamente reprodutíveis. Opta-se então pela utilização de uma variável mais reprodutível, a velocidade de jorro mínimo (U_{jm}) que é obtida diminuindo-se gradualmente a vazão de fluido. O leito permanece em estado de jorro até o ponto C', que representa a condição de mínimo jorro. Uma pequena redução na velocidade do gás nesta condição provoca o colapso do jorro e a queda de pressão sobe repentinamente até o ponto B'. Diminuindo ainda a taxa de escoamento tem-se um decréscimo contínuo da queda de pressão ao longo de B'A.

Os pontos B e D correspondem aos valores de queda de pressão de interesse prático para o projeto e a operação de uma unidade de leito de jorro. Estes correspondem, respectivamente, ao pico de queda de pressão $(-\Delta P_M)$ e à queda de pressão de operação no ponto de jorro estável $(-\Delta P_S)$.

Na literatura encontram-se inúmeras equações, em sua maioria empíricas, para a estimativa dos parâmetros fluidodinâmicos em leito de jorro. Através das equações mostradas a seguir podem-se estimar valores para queda de pressão máxima no leito de jorro (ΔP_M), queda de pressão no jorro estável (ΔP_S) e velocidade de jorro mínimo (U_{im}).

	Equação	Condições	Eq.	
Pallai e	$\Delta P = H \left(\alpha - \alpha \right) (1 - c) \alpha$	$D_c = 10 - 30 \text{ cm}$	(2,4)	
Németh (1969)	$\Delta \mathbf{I}_M - \mathbf{II}_0 (\mathbf{p}_s - \mathbf{p}_f) (\mathbf{I} - \mathbf{c}) \mathbf{g}$	$H_0/D_c > 1$	(2.4)	
	(\bar{z}) (\bar{z}) (\bar{z}) (\bar{z}) (\bar{z}) (\bar{z}) (\bar{z}) (\bar{z})	$\rho_s = 1050 - 3950 kg / m^3$		
Mathur e Gishler (1955)	$U_{jm} = \left \frac{d_p}{D_c} \left \left(\frac{D_i}{D_c} \right)^{\gamma_3} \left \frac{2gH_o(\rho_s - \rho_f)}{\rho_f} \right \right ^2$	$H_o/D_c = 1,3 - 1,7$	(2.5)	
		$D_c/D_i = 3,3 - 24$		
Pallai e Németh (1969)	$\frac{\Delta P_s}{\Delta P_M} = 0, 8 - 0, 01 \frac{D_c}{D_i}$	$D_c = 15, 2 - 61 \text{ cm}$	(2.6)	

Tabela 2.1: Equações para estimativa dos parâmetros fluidodinâmicos.

Para realizar uma comparação entre os valores dos parâmetros fluidodinâmicos obtidos através das equações e os experimentais pode-se calcular o valor do erro relativo, apresentado na equação abaixo.

$$Erro\ relativo = \frac{|valor\ teórico - valor\ experimental|}{valor\ experimental} \times 100$$
(2.7)

2.2.2 Estabilidade do leito de jorro

A obtenção do jorro estável está relacionada com alguns fatores, como geometria do leito e propriedades do fluido e do sólido. Mathur e Epstein (1974) estudaram a influência desses fatores.

- Efeitos da geometria do leito

a) Razão D_i/D_c

A altura da coluna do leito de jorro é um fator determinante na estabilidade do

equipamento. Pode-se determinar o valor máximo desta altura (H_m) em função de parâmetros geométricos do leito. O valor de H_m diminui com o aumento do diâmetro do orifício de entrada do gás. Para colunas cilíndricas, Becker (1961) sugere um valor crítico para a razão diâmetro do orifício e diâmetro da coluna $D_i/D_c = 0.35$.

b) Ângulo do cone

Uma menor seção cônica do leito facilita o fluxo de sólidos do ânulo para a região do jato de gás. O ângulo limite do cone depende das características de atrito interno das partículas, mas geralmente varia em torno de 40°.

c) Projeto do orifício de entrada

Alguns estudos mostraram que a estabilidade máxima é obtida com o projeto de um orifício de entrada que facilite o fluxo do jato direcionado, evitando o desvio do jato antes que ele atinja as partículas e também que, o jorro torna-se mais estável quanto menor for o orifício de entrada do gás na parte mais estreita do cone.

- Efeitos das propriedades do sólido

a) Tamanho da partícula

Embora o tamanho mínimo da partícula aconselhável para operação no leito de jorro seja 1mm, estudos sugerem que a ação do jorro pode ser obtida para material mais finos, contanto que o diâmetro de entrada não exceda 30 vezes o diâmetro da partícula.

b) Distribuição de tamanho

A estabilidade do jorro é favorecida por uma uniformidade no tamanho das partículas, o que proporciona uma distribuição efetiva do gás.

2.3 Recobrimento de Partículas

O recobrimento de partículas é uma operação utilizada no processamento de uma grande variedade de produtos e apresenta uma grande importância comercial. Várias indústrias aplicam esta técnica, como a farmacêutica no recobrimento de comprimidos e grânulos e a alimentícia, recobrindo balas, confeitos e ingredientes. Na agricultura esta técnica é utilizada no recobrimento de sementes, fertilizantes e pesticidas.

A aplicação do recobrimento acontece por diversas razões, entre elas (FREIRE; OLIVEIRA, 1992):

- Proteção de um produto da ação de agentes ambientais, em particular, contra a umidade, luminosidade e calor excessivo;

- Facilitar a manipulação, reduzindo a possibilidade de contaminação do produto;

- Melhorar a aparência do produto, principalmente quando ocorrem diferenças perceptíveis entre os lotes de produção;

- Mascarar sabores e odores desagradáveis;

- Reduzir a taxa de dissolução de substâncias químicas.

Tipos de recobrimento

Os principais tipos de recobrimento podem ser divididos em três grupos: recobrimento com suspensões aquosas à base de açúcar; recobrimento por película e recobrimento por solidificação de material fundido.

2.3.1 Recobrimento com suspensões aquosas à base de açúcar

O recobrimento com suspensões açucaradas é bastante empregado nas indústrias farmacêutica e alimentícia, para recobrimento de balas, confeitos e comprimidos. Este processo provoca um grande aumento no volume da partícula, chegando até 50% em relação ao inicial. O processo passa por várias etapas: selamento, primeira camada de recobrimento, alisamento e acabamento (FREIRE; OLIVEIRA, 1992).

2.3.2 Recobrimento por película

De acordo com Freire e Oliveira (1992) esta operação consiste na deposição de uma membrana fina e uniforme na superfície das partículas. Os principais componentes a serem usados na composição do agente de recobrimento é um polímero, um plastificante, pigmentos corantes e um solvente. O uso do plastificante na formulação tem a finalidade de dar flexibilidade à película final, de forma a suportar melhor os esforços. Já os solventes têm a função de facilitar a deposição dos materiais formadores de película à superfície do substrato. As principais vantagens desse processo são:

- Pequena variação de peso, tamanho e forma do produto final;
- Curto tempo de processamento;
- Maior eficiência e rendimento do processo;
- Flexibilidade das formulações;
- Maior resistência da cobertura a atritos mecânicos, luz e umidade.

2.3.3 Recobrimento à base da solidificação de materiais fundidos

As principais diferenças entre esse método e os citados anteriormente são: o material é atomizado sobre as partículas no estado fundido, geralmente não se utilizam solventes e ocorre a retirada de calor ao invés de fornecer calor ao sistema.

O recobrimento é obtido por resfriamento do leito, provocando a solidificação do material de cobertura sobre as partículas. Um exemplo de aplicação desta técnica é o recobrimento de fertilizantes muito solúveis com enxofre para reduzir a taxa de liberação do nutriente.

Borini, Andrade e Freitas (2008) estudaram a granulação de partículas grandes por solidificação de material fundido em leito de jorro. O substrato usado foi partículas de lactose e polivinilpirrolidona que continham ou não paracetamol. As partículas foram revestidas com PEG 4000 que foi atomizado sobre o leito através de duas entradas. Os experimentos seguiram um planejamento fatorial 2³ com triplicatas no ponto central. As variáveis estudadas foram: pressão de ar de atomização, vazão de atomização e altura do bico de atomização. Os grânulos formados foram avaliados por suas propriedades físicas e

farmacológicas como distribuição granulométrica, densidade aparente e compacta, índice de Carr e fator de Hausner. A análise de variância mostrou que o tamanho dos grânulos foi afetado pela vazão de atomização de PEG e pela pressão do ar de atomização a níveis de 1 e 5 % de significância, respectivamente, mas a posição do bico de atomização não foi significativa. As condições de atomização também afetaram a formação dos grânulos e as propriedades de consolidação das partículas, medidas pelo índice de Carr e fator de Hausner. Os comprimidos preparados contendo paracetamol tiveram boas propriedades e um perfil de liberação adequado nos testes de dissolução *in vivo*. Os resultados indicaram ser convienente o uso do leito de jorro na granulação com material fundido, resultando em comprimidos com características adequadas.

2.4 Recobrimento em leito de jorro

Diversas aplicações já foram desenvolvidas na área de recobrimento em leito de jorro, alguns exemplos são: recobrimento de uréia por enxofre, recobrimento de comprimidos com suspensões à base de açúcar ou a base de polímeros (AYUB; ROCHA; PERRUCCI, 2001; VIEIRA; ROCHA, 2004; OLIVEIRA; PEIXOTO; FREITAS, 2005; MARTINS et al. 2008). A operação pode ser contínua ou em batelada. Quando realizada em batelada garante um tempo de residência uniforme para todas as partículas (FREIRE; OLIVEIRA, 1992).

O recobrimento de partículas no leito de jorro consiste na injeção de ar aquecido no leito para a formação do jorro e na atomização da solução de recobrimento sobre as partículas do leito. A vazão da solução é regulada de forma a não afetar a estabilidade do jorro em virtude de uma excessiva umidade superficial nas partículas (FREIRE; OLIVEIRA, 1992). O material de recobrimento é depositado e seco sobre a superfície das partículas, sendo que desta forma, o solvente do revestimento evapora, devido ao calor suprido pelo gás formando uma camada delgada e homogênea sobre as partículas. Cada vez que as partículas passam pela zona de aspersão, estas adquirem uma camada adicional do material de recobrimento, ocorrendo o aumento da espessura do filme de recobrimento (MATHUR; EPSTEIN, 1974; ROCHA, 1992).

Kurcharski e Kmiéc (1983) estudaram o recobrimento de compridos em leito de jorro. Foram avaliados a fluidodinâmica e a transferência de calor e de massa durante o recobrimento. Os experimentos foram realizados em um leito de jorro cone-cilíndrico com $D_c = 30$ cm e $D_i = 8,2$ cm. As partículas utilizadas foram placebo com dimensões 4,0 x 7,0 mm e 4,3 x 9,0 mm, com esfericidades de 0,978 e 0,866. Uma solução aquosa de açúcar com concentração 43,5 % foi usada. Os resultados encontrados indicaram que as correlações desenvolvidas para o processamento em leito de jorro sem o recobrimento podem ser usadas para estimar queda de pressão máxima e número de Nusselt e Sherwood quando há atomização de uma solução sobre as partículas.

Ataíde (1996) estudou a cinética de crescimento de comprimidos durante o recobrimento em leito de jorro e jorro-fluidizado. Foram avaliados efeitos como a altura estática e vazão da suspensão de recobrimento na taxa de crescimento das partículas. O uso do leito de jorro propiciou um maior arraste das gotículas atomizadas e uma secagem mais intensa das partículas. Enquanto o jorro-fluidizado apresentou-se mais eficiente devido a maior taxa de circulação das partículas na zona anular do leito. Para ambos processos o crescimento das partículas foi maior quando utilizada maior vazão da suspensão, e que aumentando a altura estática e conservando a vazão de suspensão constante a taxa de crescimento diminui.

Adeodato (2003) estudou a fluidodinâmica do leito de jorro convencional no recobrimento de diversas partículas, e analisou a influência das propriedades físicas das partículas e da suspensão de recobrimento na fluidodinâmica. A suspensão utilizada, de natureza polimérica, foi caracterizada quanto à tensão superficial, massa específica, reologia e molhabilidade com o sólido (ângulo de contato). Verificou-se que partículas com elevado ângulo de contato com a suspensão (poliestireno de baixa densidade, poliestireno e polipropileno) não apresentaram um recobrimento eficiente, ocorrendo a secagem da suspensão. Para as outras partículas (ABS[®], placebo e esferas de vidro) obtiveram-se recobrimentos com eficiência na faixa de 40 a 90 %. Também foi verificado que a circulação das partículas no leito está relacionada com o grau de saturação do leito, em leitos com maior grau de saturação as partículas ficam mais pesadas e a velocidade destas no ânulo diminui.

Marques, Donida e Rocha (2006) estudaram o efeito da energia superficial dos sólidos no recobrimento das partículas e na secagem da suspensão em leito de jorro. A molhabilidade dos sólidos através do líquido foi quantificada pelo ângulo de contato e pela tensão superficial das suspensões. Para as suspensões utilizadas observou-se que as partículas com alta energia superficial (vidro e ABS[®]) foram recobertas pela suspensão, enquanto que a secagem da suspensão ocorreu quando utilizou-se partículas com menores energias superficiais (polipropileno e poliestireno). Verificou-se também que a eficiência da produção do pó (processo de secagem) e a eficiência do recobrimento aumentaram com a diminuição da tensão superficial da suspensão.

Martins et al. (2008) avaliaram os efeitos do projeto do leito de jorro e das condições operacionais na fluidodinâmica e no desempenho do recobrimento de cápsulas gelatinosas duras. Os parâmetros de projeto estudados foram o diâmetro da coluna (150 mm e 200 mm), o ângulo incluso da base cônica (60 e 40°) e a presença ou não de um Venturi localizado antes do orifício de entrada de ar. As variáveis estudadas foram a relação entre a taxa de fluxo de alimentação da suspensão de recobrimento e taxa de alimentação de gás (W_s/W_{ar}), a massa de cápsulas no equipamento (M_0) e a relação entre a taxa de fluxo de gás para a condição de jorro (W_{ar}/W_{ms}). As variáveis de resposta foram taxa de aumento da massa de cápsulas (K_1) e a eficiência da adesão (η). Uma regressão linear para a variável dependente K_1 em termos das variáveis independentes descreveu adequadamente o processo. A análise de variância revelou que um aumento da W_s/W_{ar} , W_{ar}/W_{ms} e do ângulo incluso aumentou significativamente ($p \le 0,1$) a eficiência da adesão (η). Obteve-se eficiência de adesão maior que 90 % selecionando condições precisas de recobrimento, indicando a viabilidade do recobrimento de cápsulas gelatinosas duras em leito de jorro.

2.4.1 Suspensão de recobrimento

Para um eficiente processo de recobrimento, deve-se levar em conta a etapa de atomização. Tal etapa está relacionada com o comportamento reológico da suspensão utilizada no recobrimento. A reologia interfere tanto no estabelecimento de uma relação adequada entre taxa de alimentação do líquido e do ar no bico atomizador, quanto no

espalhamento na superfície de partículas recobertas e inertes, e conseqüentemente na formação, aparência e propriedades do filme (TENOU; PONCELET, 2002).

O fluido é definido como uma substância que se deforma continuamente sob ação de esforços tangenciais, que tendem a cisalhar as subcamadas do fluido. Entre a tensão de cisalhamento (τ) e a taxa de deformação (γ) verifica-se sempre uma relação, que pode ser diferente para diferentes fluidos e dependente da pressão e temperatura. Essa expressão é conhecida como a equação reológica ou constitutiva e sua representação gráfica é conhecida como curva reológica.

Os fluidos são classificados de acordo com seu comportamento reológico. Uma primeira subdivisão dos fluidos é aqueles puramente viscosos e fluidos viscoelásticos. Os fluidos viscoelásticos possuem propriedades viscosas e elásticas. A elasticidade desses fluidos pode ser comprovada pelo aparecimento de tensões perpendiculares à direção do cisalhamento. Essas propriedades elásticas se manifestam sempre que o material é submetido a uma rápida variação na deformação, como por exemplo, quando o escoamento é abruptamente interrompido, verificando-se uma lenta queda na tensão de cisalhamento, ao invés do desaparecimento imediato dessa tensão que ocorre nos fluidos puramente viscosos.

Fluidos puramente viscosos são aqueles nos quais a aplicação de uma tensão de cisalhamento resulta em imediata condição de equilíbrio. Estes fluidos são divididos em independentes e dependentes do tempo. Fluidos independentes do tempo são subdivididos em newtonianos, pseudoplásticos, dilatantes e plásticos de Bingham. Os fluidos newtonianos, como óleo e água, apresentam uma relação linear entre a taxa de deformação e tensão de cisalhamento. Sua reologia é descrita pela Equação 2.8, em que o coeficiente angular é a viscosidade do fluido:

$$\tau = \mu \gamma \tag{2.8}$$

O plástico de Bingham é um fluido que necessita de uma tensão inicial (τ_0) para escoar, e daí em diante se comporta como fluido newtoniano. Suspensões minerais são
exemplos deste fluido. O seu comportamento reológico é descrito pela Equação 2.9, em que τ_o é tensão residual e λ é o coeficiente de rigidez.

$$\tau = \tau_a + \lambda \gamma \tag{2.9}$$

A Figura 2.3 apresenta as curvas típicas de fluidos com propriedades reológicas independentes do tempo.



Figura 2.3: Curvas características.

FONTE: BIRD et al. (1960).

Durante o processo de recobrimento ocorre a atomização de uma suspensão sobre as partículas, com o propósito de converter esta em uma nuvem de gotas dispersas, aumentando assim a área disponível para transferência de massa e calor. As formas mais comumente usadas para converter um líquido em *spray*, num sistema gás-líquido, são a mecânica e a pneumática (FILKOVA; CEDIK, 1992).

O uso de um bico atomizador pneumático provoca a desintegração do líquido em gotas, em um meio de atomização gasoso devido à alta velocidade do gás que induz alta força de fricção sob a superfície do líquido. A alimentação consiste de duas fases (líquida e gasosa), e devido a isso esse bico atomizador também é chamado de duplo-fluido. Esses tipos de bico permitem o controle do tamanho das gotas. Porém, controlar o caminho que elas percorrem antes de atingir as partículas a serem recobertas é difícil, podendo assim

provocar imperfeições no material recoberto devido à evaporação prematura das gotas da suspensão (FILKOVA; CEDIK, 1992).

A pressão no bico pneumático influencia o tamanho médio das gotas de forma que gotas menores são obtidas a altas pressões de atomização. O que irá influenciar consideravelmente na evaporação prematura das gotas e consequentemente na eficiência do recobrimento. Porém, a pressão de atomização também possui efeitos termodinâmicos que resultam principalmente na queda da temperatura do leito. Tal resultado também interfere na evaporação prematura das gotas. Além desses dois fenômenos, a pressão aplicada também determina a velocidade inicial das gotas, influenciando na probabilidade de contato entre a gota e a partícula a ser recoberta. A altas pressões haverá também efeitos no comportamento fluidodinâmico das partículas (FILKOVA; CEDIK, 1992).

As correlações apresentadas na literatura aplicam-se apenas a determinado tipo de bico operando a restritas condições de experimento. A correlação de Nukiyama e Tanasawa (1937) é uma das correlações mais utilizadas para o cálculo do diâmetro médio de *Sauter* da gota atomizada para bicos duplo-fluidos e está apresentada a seguir.

$$\overline{d}_{g} = \frac{1410}{U_{rel}} \left(\frac{\sigma_{susp}}{\rho_{susp}}\right)^{0.5} + 191 \left(\frac{\mu_{susp}}{\left(\sigma_{susp} \cdot \rho_{susp}\right)^{0.5}}\right)^{0.45} \left(\frac{Q_{susp} \cdot 10^{3}}{W_{ar \, de \, atom}}\right)^{1.5}$$
(2.10)

Dewettinck et al. (1998) analisaram os efeitos de algumas variáveis de processo na eficiência do recobrimento em leito fluidizado com atomização no topo. Para isso, recobriram cristais de cloreto de sódio com diferentes concentrados de proteínas, tais como: caseinato de sódio, lisozima e plasma sangüíneo. A fim de estudar o efeito que o tamanho da gota exerce sob o recobrimento, os autores utilizaram a Equação 2.10 para prever o diâmetro médio de *Sauter* das gotas do bico atomizador pneumático. Concluíram que gotas de menor diâmetro atomizadas a altas velocidades podem elevar a eficiência do processo de recobrimento. Tais condições podem ser alcançadas quando se tem uma baixa temperatura de entrada do gás e alta pressão de atomização, a qual é responsável tanto pela produção de gotas menores quanto pela redução da temperatura do leito. Uma grande redução no diâmetro da gota, contudo, pode reduzir a eficiência de um processo em virtude da sua

evaporação precoce. As propriedades funcionais e constitucionais dos concentrados de proteínas mostraram influência sobre a eficiência do recobrimento, bem como o diâmetro e velocidade da gota atomizada.

Utino (2007) utilizou também a Equação 2.10 para a previsão do diâmetro médio de *Sauter* da gota atomizada sobre as partículas durante o processo do recobrimento. Através desta correlação foi possível obter os valores do diâmetro da gota para diversas suspensões utilizando diferentes pressões de atomização, sendo que os valores encontrados ficaram na faixa de 8 a 28 µm.

2.5 Recobrimento de uréia

O primeiro processo de recobrimento de uréia com enxofre em grande escala foi desenvolvido pela Tennessee Valley Authority (TVA). O processo TVA consiste essencialmente em 5 etapas: um pré-aquecimento por elevação da temperatura da uréia (60 a 80 °C); um tambor rotatório para o recobrimento onde o enxofre fundido (155 °C) é aspergido sobre as partículas; um recobrimento de cera para selar imperfeições na camada de enxofre; um resfriador e uma unidade de acondicionamento. O produto final contém tipicamente 18 a 26 % de enxofre, 2 a 3 % de cera selante e 2 a 3 % de condicionador, em peso. O tempo de retenção total é em torno de 10 a 15 min (AYUB, 1997). A TVA desenvolveu uma metodologia para analisar a dissolução de uréia em termos de $D_{25\%}$, isto é, a porcentagem de uréia que se dissolve quando 50 g do produto contendo 25 % de enxofre são colocados em 250 mL de água a 38 °C por sete dias.

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

grânulos) durante o trajeto até o topo do leito. Repetidas passagens através da zona de spray causaram a deposição de sucessivas camadas de enxofre até atingir a espessura desejada. A qualidade do produto final, bem como a dissolução de uréia nas amostras retiradas durante o recobrimento, foram determinadas pelo teste padrão de dissolução de sete dias desenvolvido pela TVA. Os resultados da planta piloto foram interpretados com o auxílio de um modelo matemático. A dependência da qualidade do produto no pré-tratamento da uréia, temperatura de recobrimento, taxa de alimentação de enxofre e resfriamento do produto, e os efeitos de certos aditivos para modificar a tensão superficial do recobrimento de enxofre foram investigados. Os autores observaram que a qualidade do produto foi influenciada pela temperatura do recobrimento. A colocação de aditivos ao enxofre fundido não melhorou a qualidade, e a adição de dióxido sulfúrico e sulfito de hidrogênio proporcionaram efeitos prejudiciais no recobrimento. Para 13 min do processo a 80 °C, foi obtido um produto com D_{25%} de 80 %. O modelo matemático desenvolvido, baseando-se no número de vezes que as partículas de uréia passaram através da zona de atomização, e um balanço material foram utilizados para modelar duas unidades de tamanho comercial produzindo 0,25 e 5 ton/h de uréia recoberta com enxofre (contendo 25 % de enxofre). O produto obtido no processo de leito de jorro foi superior ao obtido pelo recobrimento em tambor rotatório.

Ayub (1997) desenvolveu uma unidade experimental para revestimento de uréia com enxofre em leito de jorro bidimensional. Foram verificadas as relações entre a qualidade do produto e as principais variáveis de operação, tais como: temperatura do ar de jorro, vazão de enxofre e vazão do ar de atomização. A cinética de crescimento da uréia e a eficiência do processo foram avaliadas. A qualidade do produto foi analisada em termos de D_{25%} e através de microscopia eletrônica. As partículas recobertas foram grânulos de uréia com formato quase esférico. Como material de recobrimento foi utilizado o enxofre elementar fundido. O leito de jorro bidimensional foi projetado e construído em acrílico. Os experimentos foram realizados com o ângulo de base do leito de 60 °, nas seguintes condições de operação: temperatura de ar de jorro de 69 °C e 82,5 °C, vazão de enxofre fundido de 26,8 g/min e 33,9 g/min e vazão de ar de atomização de 1,0 m³/h e 1,4 m³/h. Um atomizador de duplo fluido com mistura interna foi instalado na base do leito, e o enxofre liquefeito foi atomizado em sentido concorrente com o ar de jorro. Para a realização dos experimentos utilizou-se o planejamento fatorial completo a dois níveis. Determinou-se que

a vazão de enxofre é estatisticamente significativa ($p \le 0.05$) para a cinética de crescimento. Já para D_{25%} a temperatura do ar de jorro e a vazão do ar de atomização revelaram ser significativas. Os valores obtidos para a eficiência do processo foram satisfatórios, estando na faixa de 80 a 89 %. A melhor qualidade do produto, em termos de D_{25%} foi obtida no nível mais elevado de temperatura de ar de jorro, vazão de enxofre e de ar de atomização. A microscopia revelou a presença de crateras nas partículas não recobertas, o que favoreceu a rápida difusão da uréia, pois estas aumentaram à medida que transcorria o recobrimento (AYUB; ROCHA; PERRUCCI, 2001). Operando-se no menor nível de temperatura, não houve uma diferença 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 foram irregulares, e as irregularidades mantiveram-se e em alguns casos até aumentaram ao longo do processo. No maior nível de temperatura a superfície das partículas recobertas apresentou ainda irregularidades, porém menos acentuadas, além das fendas existentes começarem a ser obstruídas levando a uma menor difusividade da uréia e conseqüente melhora na qualidade do produto. Quanto aos cristais depositados nas partículas de uréia durante o recobrimento, notou-se que para o menor nível de temperatura formaram-se cristais pequenos, grupamentos irregulares e defeitos na superfície. Já para o maior nível de temperatura, os cristais formados foram maiores, melhor agrupados o que proporcionou um revestimento mais regular, oferecendo uma maior resistência à difusão da uréia.

Donida (2000) estudou o recobrimento polimérico de uréia em leito de jorro bidimensional, enfatizando características físicas importantes para o armazenamento e transporte do fertilizante. Através de um planejamento experimental completo de dois níveis verificou-se qualitativamente a relação da eficiência do processo, do crescimento da partícula, da cinética de crescimento da partícula e de propriedades físicas (tamanho, densidade aparente, esfericidade e capacidade de retenção de umidade do grânulo) com as variáveis operacionais: vazão de ar de jorro, pressão de ar de atomização e vazão de suspensão de recobrimento. Foram recobertos grânulos de uréia comercial na faixa de 1680 a 2000 μ m com uma suspensão polimérica de Eudragit[®] em leito de jorro. As condições operacionais foram: vazão de ar de jorro de 1,33.10⁻² a 1,66.10⁻² kg/s, temperatura de ar de jorro de 50 a 70 °C, pressão do ar de atomização de 1,38.10⁵ a 2,07.10⁵ Pa e vazão de suspensão de recobrimento de 1,077.10⁻² a 1,425.10⁻² kg/s. Verificou-se que a eficiência do processo, bem como o crescimento da partícula, são influenciados positivamente pela vazão

de suspensão, pressão do ar de atomização e negativamente pela temperatura do ar de jorro e pela vazão de ar de jorro, como também por interações dessas variáveis. Um ajuste linear para a cinética de crescimento da partícula apresentou-se satisfatório, no entanto, observou-se que a maioria dos ensaios apresentou uma cinética linear composta de duas etapas. A suspensão de Eudragit[®] proporcionou uma melhoria na capacidade de retenção de umidade do grânulo de até 4 vezes em relação à uréia não recoberta. O crescimento da partícula foi inferior a 6 % em massa, o que não influenciou na densidade aparente, no tamanho do grânulo e na esfericidade da uréia recoberta.

Através de microscopia ótica, Donida e Rocha (2002) verificaram que a rugosidade da superfície da uréia recoberta com solução polimérica foi influenciada pelas condições operacionais. Os aumentos da temperatura do ar e da pressão de atomização mostraram um grande favorecimento para a formação de um filme liso e uniforme.

Liu et al. (2008) estudaram o recobrimento da uréia para controlar sua liberação em solo usando enxofre modificado com diciclopentadieno (DCPD). Os resultados obtidos mostraram que a micro-estrutura do enxofre modificado era mais densa e mais uniforme que o enxofre puro. A resistência do enxofre modificado aumentou com a relação de DCPD/S. O recobrimento das partículas de uréia foi realizado em um leito fluidizado. A película das partículas recobertas com o enxofre modificado mostrou-se mais compacta que a do enxofre puro, e pode-se obter uma película mais fina, com mais resistência e melhores propriedades para na liberação controlada.

Sanz-Cobena et al. (2008) avaliaram o efeito do uso de uréia com NBPT (N-(nbutil) tiofosfórico triamida) na redução da volatilização do NH₃ proveniente do uso da uréia em solo. A emissão de amônia foi quantificada usando o método integrado de fluxo horizontal (IHF), sendo feitas aplicações de uréia com e sem inibidor da urease (NBPT). A uréia e a mistura da uréia com NBPT foram adquiridas de um fabricante que as disponibilizou na forma granular, sendo estas aplicadas em superfície a uma taxa de 170 kg/ha. O solo foi irrigado com 10 mm de água depois da aplicação da uréia para dissolvê-la e incorporá-la ao solo. Os experimentos duraram 36 dias e foram observados três picos para a NH₃. O primeiro pico foi associado com a hidrólise da uréia após a irrigação e os outros com o aumento da solução de amônia no solo após mudanças atmosféricas, como velocidade do vento e chuvas. A menor emissão de NH₃ foi obtida com uso da mistura de uréia com NBPT, que foi associado à redução da atividade da urease durante os primeiros 9 dias depois da aplicação da uréia no solo.

Guo et al. (2006) desenvolveram um novo tipo de fertilizante com propriedade de liberação lenta, capacidade de absorver água e preservar essa umidade no solo. O produto foi obtido através da combinação de técnicas de liberação lenta e polímeros superaborventes. O recobrimento foi realizado usando a técnica de polimerização da fase inversa, utilizando uréia e uma solução aquosa de 37 % de formaldeído. Após esta amostra foi seca, colocada em um béquer com 50 mL de solução de alginato de sódio 2 % (p/p) e algumas gotas de solução de cloreto de sódio 1 % (p/p) com agitação intensa. Estas amostras foram filtradas e secas em estufa a 80 °C. O produto obtido continha 22,58 % de nitrogênio e apresentou excelentes propriedades de liberação lenta e capacidade de preservação da umidade no solo.

2.5.1 Materiais para o recobrimento de uréia

O revestimento da partícula de uréia é realizado para que ocorra uma liberação lenta do nitrogênio, prolongando o período de disponibilidade para as plantas, e também a fim de diminuir a higroscopicidade da partícula, obtendo-se assim um produto de alta eficiência. Na maioria dos casos faz-se uso de solventes orgânicos a fim de retardar a hidrólise da uréia através da inibição da enzima urease, que é a responsável pelas perdas por volatilização. Um exemplo de solvente orgânico utilizado no recobrimento da uréia é o NBPT (CONTIN, 2007).

Os polímeros são uma das classes de materiais mais versáteis e têm mudado o cotidiano por várias décadas com importantes aplicações nas áreas médica, agricultura e engenharia. O uso de polímeros no recobrimento da uréia também mostra-se como uma alternativa, pois estes possuem a capacidade em reter macros e micronutrientes no interior de suas cadeias helicoidais, liberando-os gradualmente (GISSI JR, 2006).

A utilização da vinhaça na formulação da suspensão de recobrimento pode ser feita, utilizando esta em substituição a água. A principal vantagem da sua utilização é que sua composição é rica em nutrientes, sendo o principal, o Potássio. Além disso, como a vinhaça é considerada um efluente da indústria de álcool, o estudo da aplicação desta na agricultura torna-se relevante.

Eudragit[®] L30-D55

O Eudragit[®] é um conhecido polímero acrílico com aplicação para o recobrimento de fármacos. Existem dezessete tipos diferentes de Eudragit[®], sendo que cada um com diferentes formulações e aplicações. Uma tendência atual é a utilização de suspensões poliméricas aquosas, por motivos de segurança e custo. O Eudragit[®] L30-D55 é um polímero que contém um copolímero aniônico baseado em ácido metacrílico e etil acrilato, que é descrito como "copolímero de ácido metacrílico de tipo C". A Figura 2.4 mostra a estrutura molecular do polímero.



Figura 2.4: Estrutura molecular do Eudragit L30-D55.

Os filmes são insolúveis para baixos valores de pH, mas inicia solubilização em meio ligeiramente ácido a neutro (pH > 5,5) via formação de sais com álcalis. Aplicados em camadas finas, ele serve como recobrimento selante e de proteção.

Vinhaça

A vinhaça, vinhoto, restilo ou calda da destilaria, é resultante da produção de álcool, após a fermentação do mosto e a destilação do vinho. Trata-se de um material com cerca de

2 a 6% de constituintes sólidos, onde se destaca a matéria orgânica, em maior quantidade. Em termos minerais apresenta quantidade apreciável de Potássio e médios de Cálcio e Magnésio, e devido a isto o seu uso na formulação da suspensão de recobrimento torna-se interessante. Dos efluentes produzidos pelas destilarias de álcool, a vinhaça é a que possui a maior carga poluidora, pois apresenta DBO variando de 20.000 a 35.000 mg/L.

A quantidade de vinhaça produzida pela destilaria é função do teor alcoólico obtido na fermentação, de modo, que a proporção pode variar de 10 a 18 litros de vinhaça por litro de álcool produzido (ROSSETTO, 1987).

Durante muitos anos a vinhaça foi descartada em rios e riachos, próximos às destilarias. Em função da sua riqueza em matéria orgânica, a vinhaça apresenta um elevado índice de DBO e DQO como já foi descrito, sendo assim, caracterizada como material altamente poluente.

A aplicação de vinhaça na lavoura, bem como fertirrigação, é prática adotada por todas as usinas, com tecnologia conhecida e bem definida, existindo inúmeros ensaios que comprovam os resultados positivos obtidos na produtividade agrícola, associados à economia dos adubos minerais (PENATTI et al., 1988).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais

3.1.1 Partículas

A uréia utilizada no processo de recobrimento é a uréia comercial em grânulos da marca Fertilizantes Heringer/Brasil. Foram realizadas análises para a determinação das características das partículas, sendo os métodos utilizados apresentados na Tabela 3.1.

	Método	Equações	
Densidade	Porosímetro de	$\rho_{\rm em} = \frac{m_{part}}{m_{part}}$	(3.1)
Aparente	Mercúrio	V_{total}	()
Densidade	Picnometria a gás	$o_{a} = \frac{m_{part}}{m_{part}}$	(3 2)
Absoluta	Hélio	$P_{absoluta} = V_{total} - V_{poros}$	(3.2)
	A partir das	0	
Porosidade	densidades aparente	$\varepsilon = 1 - \frac{\rho_{ap}}{\rho}$	(3.3)
	e absoluta	Pabsoluta	
Diâmetro médio	Peneiras Tyler	$\bar{d}_{r} = \sum \frac{1}{1}$	(34)
de Sauter	i chenus i ylei	$p \qquad \Delta x / \bar{D}$	(3.1)
Umidade	Estufa a vácuo	$U(h.u.) = \frac{m_i - m_{ss}}{m_i - m_{ss}}$	(3.5)
Omidade	(AOAC 1995)	m_i	(3.3)
	Micrografia óptica	4π área	
Esfericidade	e software	$\phi = \frac{1}{Perimetro^2}$	(3.6)
	SigmaScan Pro 4		
		ângulo de inclinação ao	
Ângulo de repouso	Tambor rotatório	deslizamento da primeira	(-)
		camada de partículas	

Tabela 3.1: Métodos utilizados para caracterização das partículas.

A análise térmica foi feita com objetivo de caracterizar a uréia através da calorimetria exploratória diferencial (DSC) com faixa de temperatura de 25 a 160 °C e taxa de aquecimento de 5 °C/min (DSC-50, Shimadzu, Japão). Muitos materiais e sistemas alimentares vêm sendo estudados com o auxílio desta técnica, principalmente em estudos de transição de fase na desnaturação de proteínas, biopolímeros e biomateriais. Tais medidas fornecem informações qualitativas e quantitativas sobre mudanças físicas e químicas que envolvem os processos endotérmicos, exotérmicos ou mudanças na capacidade calorífica (MOTHÉ; AZEVEDO, 2002). Determinou-se também a quantidade do nitrogênio presente na uréia, com objetivo de confirmar a especificação do fabricante de 46 % de Nitrogênio. A análise foi realizada pelo Instituto Agronômico de Campinas (IAC), segundo as normas do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA).

3.1.2 Suspensão de recobrimento

3.1.2.1 Formulação da suspensão de recobrimento

Estabeleceu-se trabalhar com uma suspensão de natureza polimérica que tenha capacidade de fornecer uma superfície de recobrimento uniforme. Portanto, foram realizados testes a fim de modificar a suspensão utilizada no recobrimento de uréia por Donida (2000) (Tabela 3.2), que atende o objetivo de formação de filme liso e uniforme, mas com aumento da concentração de sólidos visando obter espessura de filme suficiente, podendo assim através do recobrimento diminuir ou minimizar as perdas de nitrogênio por volatilização.

Reagentes	(a) % em peso		
Eudragit L30-D55	16,70		
Polietileno Glicol	0.75		
6000	0,75		
Trietil Citrato	0,50		
Estearato de Magnésio	1,00		
Dióxido de Titânio	1,80		
Pigmento	0,20		
Talco	2,75		
Água	76,30		

Tabela 3.2: Formulação da suspensão de recobrimento (DONIDA, 2000).

3.1.2.2 Procedimento de preparo da suspensão

Inicialmente colocam-se os seguintes reagentes no agitador mecânico: 50% da água, Polietileno Glicol 6000, talco, dióxido de titânio, corante, estearato de magnésio e trietil citrato. Após permanecer sob agitação até completa solubilização, essa suspensão, chamada de suspensão de pigmentos, é passada em um moinho coloidal OSMEC (motor ³/₄ cv e 3470 rpm) por 20 min, para reduzir o tamanho das partículas. A seguir prepara-se a suspensão polimérica a base de Eudragit[®], misturando o restante da água ao polímero sob agitação magnética. A última etapa consiste em misturar as duas suspensões, sob agitação magnética, com auxílio de uma bomba peristáltica (Cole Parmer, 7523-20, Masterflex L/S, Estados Unidos) de modo que a suspensão de pigmentos seja adicionada à suspensão polimérica, obtendo-se a suspensão de recobrimento.

3.1.2.3 Caracterização da suspensão

A suspensão de recobrimento foi caracterizada quanto à densidade através do método de picnometria líquida; tensão superficial através do método da placa Wihelmy (Tensiômetro KVS, Sigma, Finlândia); concentração de sólidos pelo método da estufa a

105 °C por 24 horas, pH em pHmetro (Corning, 430, Inglaterra) e caracterização reológica através de reômetro capilar (DONIDA, 2004).

Para determinação do comportamento reológico da suspensão foi utilizado um reômetro capilar construído em laboratório (Figura 3.1). A reologia da suspensão foi determinada através da curva reológica, sendo que esta foi obtida através de medidas de vazão mássica da suspensão em um capilar de comprimento conhecido, para diferentes valores de queda de pressão.





- 2- agitador magnético;
- 3- tubo capilar descartável;
- 4- régua milimetrada;
- 5- coletor de suspensão.

Figura 3.1: Esquema do reômetro capilar.

FONTE: DONIDA (2004).

Com os dados de queda de pressão e vazão obteve-se a curva reologica, através da tensão de cisalhamento *versus* taxa de deformação, obtidas pelas Equações 3.7 e 3.8.

$$\tau = \frac{D \cdot \Delta P}{4 \cdot L} \tag{3.7}$$

$$\gamma = \frac{8 \cdot v}{D} \tag{3.8}$$

3.1.2.4 Diâmetro médio de Sauter da gota atomizada

A fim de estudar o efeito que o tamanho da gota atomizada exerce sob o recobrimento, utilizou-se a Equação 2.10 para prever o diâmetro médio de *Sauter* das gotas atomizadas para cada pressão de atomização utilizada. A vazão do ar de atomização foi determinada utilizando uma placa de orifício na linha de atomização, cuja aferição foi obtida através do método de Ower e Pankhurst (1977), Equações 3.9 a 3.13.

$$w_{ar} = K.\xi_1.\alpha.a_2 \sqrt{\frac{1}{1-m^2} (\Delta P) \frac{b}{c+T}}$$
 (3.9)

$$\xi = 1 - \beta \frac{\Delta P}{\left(P_{\text{estática}} + b\right)} \qquad (\text{fator de compressibilidade}) \qquad (3.10)$$

$$\beta = 0,3041 + 0,0876m - 0,1166m^2 + 0,4086m^3 \tag{3.11}$$

$$\alpha = 0,5959 + 0,0312 \text{m}^{1,05} - 0,184 \text{m}^4$$
 (coeficiente de descarga) (3.12)

$$m = \frac{a_2}{a_1} \tag{3.13}$$

Quando a temperatura e a altura barométrica local são dados em °C e mmHg os valores para K e c são, respectivamente, 0,0573 e 273. O diâmetro do orifício utilizado é 6,33 mm e do tubo é 15,2 mm.

3.2 Sistema Experimental

O equipamento utilizado para o recobrimento das partículas foi um leito de jorro construído em acrílico, de geometria cônico-cilíndrica. A base cônica do leito de jorro tem ângulo incluso de 45°, altura de 8 cm e diâmetro de entrada de 5 cm. A coluna cilíndrica tem 20 cm de diâmetro e altura de 30 cm. O esquema do sistema experimental pode ser visualizado na Figura 3.2.



Figura 3.2: Esquema do sistema experimental.

3.3 Procedimento Experimental

3.3.1 Estudo fluidodinâmico do leito de uréia

O procedimento para o estudo fluidodinâmico do leito de uréia foi realizado com um sistema de aquisição de dados, baseado na seguinte metodologia: carrega-se o leito com uma determinada carga de partículas e mede-se a altura do leito fixo. Liga-se o soprador e aumenta-se gradativamente a vazão de ar até a máxima capacidade do soprador, sendo que a cada variação desta, são determinados os valores de pressão estática na linha através de um transdutor de pressão absoluta e de queda de pressão na placa de orifício através de transdutor de pressão diferencial. A queda de pressão no leito também é determinada através de um transdutor de pressão diferencial para cada variação da vazão de ar. À medida que o processo avança observam-se e anotam-se as mudanças no comportamento do leito de jorro. Em seguida, após atingir a máxima vazão de ar, esta é gradativamente reduzida até zero. Os sinais dos transdutores são enviados à placa de aquisição de dados e, posteriormente, ao computador. Foram utilizados transdutores de pressão diferenciais (68014-18, Cole Parmer, Estados Unidos) com faixa de 0 a 6221 Pa, sinal de saída de 4 a 20 mA e com tempo de resposta de 250 ms; e transdutor de pressão absoluta (07356-01, Cole Parmer, Estados Unidos) com faixa de 0 a 210 Pa, e sinal de saída de 1 a 5 V.

O sistema de aquisição de dados é composto de um condicionador de sinais, uma placa de aquisição PCI-6024 de 12 bits na resolução A/D, e o software LabVIEW[®] 6.1 foi utilizado para tratamento dos dados. Foram coletados 8192 pontos, a uma taxa de amostragem de 400 Hz, com um tempo de aproximadamente 20 s para obtenção de cada medida. As escolhas do número de pontos coletados e da taxa de amostragem foram feitas com base no trabalho desenvolvido por Parise (2007).

Foram construídas curvas típicas de fluidodinâmica, queda de pressão *versus* velocidade de ar, para diferentes cargas mássicas, e a partir destas escolheu-se a carga de massa adequada para os ensaios de recobrimento, que apresentasse ampla faixa de jorro estável. Também foram comparados os valores dos parâmetros fluidodinâmicos: velocidade de jorro mínimo (U_{jm}), máxima queda de pressão (ΔP_M) e queda de pressão de jorro estável (ΔP_s) obtidos experimentalmente e por correlações da literatura (Equações 2.4 a 2.6).

Através do estudo da fluidodinâmica determinou-se a vazão de ar utilizada nos ensaios de recobrimento. A vazão de operação foi fixada em 20 % acima da vazão correspondente ao jorro mínimo, para suportar a carga extra que é adicionada ao leito durante os ensaios de recobrimento.

3.3.2 Procedimento para o recobrimento em leito de jorro

O procedimento consistiu em abastecer o leito com a carga de uréia de 900 g, préfixada pelos testes fluidodinâmicos e verificada em testes preliminares de recobrimento. Em seguida, iniciou-se a alimentação do ar de jorro através do soprador, sendo que este ar foi aquecido através de passagem em um conjunto de resistências. A vazão do ar foi ajustada por uma válvula globo e medida pela placa de orifício. A temperatura e umidade relativa do ar na entrada e saída do leito foram acompanhadas durante o experimento. Quando a temperatura de entrada do ar atingiu o valor desejado esperou-se a temperatura de saída estabilizar e então se iniciou o processo de recobrimento com a alimentação da suspensão. A suspensão foi atomizada através de um bico atomizador de duplo fluido, localizado na parte superior do leito, alimentado com ar comprimido e com a suspensão de recobrimento por uma bomba peristáltica. O tempo de atomização da suspensão foi fixado em 20 min para todos os experimentos, sendo que durante esse período eram realizadas intermitências da alimentação da suspensão, caso necessário, para evitar o colapso do leito. Após o processo de recobrimento desligou-se a alimentação da suspensão e o sistema de aquecimento, sendo que as partículas continuaram jorrando por mais 5 min sendo, então, retiradas do leito. Durante o processo de recobrimento foram também acompanhadas as medidas das perdas de carga no leito, na placa de orifício e pressão estática na linha, visualmente em manômetros de tubo em U.

A vazão de ar de jorro foi determinada utilizando-se as Equações 3.9 a 3.13. O diâmetro do orifício da placa é 18 mm e do tubo é 52,5 mm.

3.4 Planejamento experimental

Após a realização dos testes preliminares foi elaborado um planejamento estrela (Tabela 3.4) a fim de analisar a influência das condições operacionais na eficiência do processo de recobrimento e no crescimento da partícula. As variáveis independentes foram: temperatura do ar de jorro (T_{ar}), vazão da suspensão de recobrimento (W_s) e pressão do ar de atomização (P_{at}), apresentadas na Tabela 3.3. Essas variáveis foram escolhidas com base

na literatura (DONIDA, 2000; ALMEIDA, 2002; ADEODATO, 2003). Os ensaios de recobrimento foram realizados de modo aleatório. Foram feitas 5 repetições no ponto central, totalizando 19 ensaios de recobrimento.

O planejamento em estrela é um exemplo de planejamento composto central, onde é acrescentado ao planejamento inicial um planejamento idêntico, porém girado de 45 graus em relação à orientação de partida. Esse tipo de planejamento permite obter modelos de segunda ordem (Equação 3.14), bem mais preditivos se comparados com planejamentos fatoriais simples. Tem como vantagem ser formado por três partes distintas, podendo assim ser construído sequencialmente, conforme a necessidade (BARROS NETO; SCARMINO; BRUNS, 2002).

$$Y = a_0 + \sum_{i=1}^{n} a_i x_i + \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+n}^{n} a_{ij} x_i x_j$$
(3.14)

sendo: Y a resposta predita; a_0 , a_i , a_{ij} os coeficientes de regressão; e x_i e x_j os níveis das variáveis independentes codificadas.

As repetições no ponto central têm como objetivo fornecer uma medida de erro puro. Na prática aconselha-se repetir os ensaios no ponto central de três a cinco vezes (BARROS NETO; SCARMINO; BRUNS, 2002).

Variáveis			Níveis		
Independentes	-1,68	-1	0	+1	+1,68
T_{ar} (°C)	53	60	70	80	87
W _s (mL/min)	7	8	10	12	13
P _{at} (psig)	5	8	12	16	19

Tabela 3.3: Variáveis e níveis utilizados.

Ensaios	T_{ar}	$\mathbf{W}_{\mathbf{s}}$	Pat
1	-1	-1	-1
2	1	-1	-1
3	-1	1	-1
4	1	1	-1
5	-1	-1	1
6	1	-1	1
7	-1	1	1
8	1	1	1
9 (C)	0	0	0
10 (C)	0	0	0
11 (C)	0	0	0
12 (C)	0	0	0
13 (C)	0	0	0
14 (A)	-1,68	0	0
15 (A)	1,68	0	0
16 (A)	0	-1,68	0
17 (A)	0	1,68	0
18 (A)	0	0	-1,68
19 (A)	0	0	1,68

Tabela 3.4: Planejamento experimental.

No caso de se trabalhar apenas com variáveis quantitativas, os valores codificados podem ser relacionados às variáveis originais, conforme a Equação 3.15.

$$x = \frac{V - \overline{V}}{\frac{V_{mín} - V_{máx}}{2}}$$
(3.15)

sendo: x a variável codificada; V a variável em unidades originais; \overline{V} a média entre os valores do nível baixo e do nível alto da variável original; $V_{mín}$ o valor do nível baixo da variável original; $V_{máx}$ o valor do nível alto da variável original.

A análise estatística dos resultados obtidos foi realizada com base em uma análise de variância (ANOVA) obtida utilizando o *software Statistica*[®] 7.1.

3.4.1 Eficiência do processo de recobrimento e crescimento da partícula

A eficiência do processo (η) de recobrimento é definida como a razão entre a massa de sólidos aderida à partícula e a massa de sólidos adicionada ao leito. A eficiência é então calculada pela Equação 3.16, definida em Kucharski e Kmiéc (1988) e que tem sido utilizada também por outros pesquisadores como Tsutusumi et al. (1995), Kage et al. (1996), Adeodato (2003) e Donida (2004), entre outros.

$$\eta = \frac{\text{massa sólidos aderida as partículas}}{\text{massa total sólidos adicionada ao leito}} = \frac{M_f - M_o}{W_s \cdot C_s \cdot t \cdot \rho_{\text{susp}}}$$
(3.16)

Para a determinação do crescimento da partícula foi utilizada a Equação 3.17.

$$\xi = \frac{M_f - M_o}{M_o} \tag{3.17}$$

Em ambas as equações apresentadas, foram utilizadas as massas de sólido inicial e final em base seca.

3.5 Cinética de crescimento da partícula

Após a realização do planejamento experimental, foi determinada a cinética de crescimento das partículas de uréia durante o recobrimento para as condições de operação que apresentaram os melhores resultados para as respostas estudadas no planejamento.

A cinética de crescimento das partículas foi quantificada realizando-se experimentos com durações de 5, 10, 15 e 20 min em condições de operação idênticas e seguindo o mesmo procedimento experimental já definido para os ensaios de recobrimento, obtendo-se desta forma a massa final em cada tempo de recobrimento. A análise do crescimento das partículas em função do tempo de processo foi realizada por um modelo desenvolvido a partir do balanço de massa de sólidos no leito (Equação 3.18), juntamente com a definição de eficiência apresentada na Equação 3.16.

$$\frac{M_f}{M_o} = 1 + \frac{\eta W_s C_s t}{M_o}$$
(3.18)

Definida a massa total de partículas no leito como o número de partículas vezes a massa média de uma partícula individual (Equação 3.19) e substituindo na Equação 3.18, obtém-se a Equação 3.20.

$$M_i = n_p \,\overline{M}_{p,i} \tag{3.19}$$

$$\frac{\overline{M}_{p,f}}{\overline{M}_{p,o}} = 1 + \frac{\eta W_s C_s}{M_o} t$$
(3.20)

ou seja, para cada instante i do processo:

$$\frac{\overline{M}_{p,i}}{\overline{M}_{p,o}} = 1 + \frac{\eta_i W_s C_s}{M_o} t_i$$
(3.21)

Se a eficiência do processo for considerada constante durante todo recobrimento, pode-se escrever a equação desta forma:

$$\frac{\bar{M}_{p,i}}{\bar{M}_{p,o}} = 1 + K_1 t_i$$
(3.22)

Em que K₁ é o coeficiente linear de crescimento da partícula:

$$K_1 = \frac{\eta_i W_s C_s}{M_o} \tag{3.23}$$

 K_1 será constante se η_i for constante durante o processo.

3.6 Análise do produto obtido

3.6.1 Determinação da volatilidade do nitrogênio

As análises da volatilidade do nitrogênio contido na uréia quando esta é aplicada em solo foram realizadas antes e após o recobrimento, para que fosse possível realizar uma análise comparativa entre os dois produtos. O nitrogênio volatilizado foi quantificado na forma de amônia pelo método direto com sistema de captação estático (DUARTE, 2007). A câmara de volatilização consiste em um frasco cilíndrico dotado de tampa. A terra é colocada nos frascos (150 g) e a uréia é então distribuída na superfície da terra em uma quantidade correspondente a 100 kg N/hectare. Para captar a amônia volatilizada empregase um disco de papel filtro qualitativo tratado com 1 mL de H₂SO₄ de concentração de 0,5 mol/L. O disco de papel (coletor), é mantido em posição horizontal a cerca de 5 cm acima da terra, através de um suporte plástico.



Figura 3.3: Esquema do aparato experimental.

Ao final de cada período de permanência ou exposição do coletor no interior do frasco, este coletor é substituído por um novo. Em seguida, o coletor exposto à amônia é dobrado uma vez e colocado em erlenmeyer. A esse recipiente é adicionado 75 mL de água destilada e três gotas de solução alcoólica de bromocresol verde (1,3 g em 200 mL de álcool etílico). O ácido remanescente no coletor é então titulado com solução padronizada de NaOH 0,02 mol/L até a viragem do indicador de amarelo para azul.

A análise foi realizada em estufa incubadora (TE 390, Tecnal, Brasil) com temperatura controlada de 25 °C, por um período de 14 dias, sendo que os coletores foram trocados no primeiro, terceiro, sétimo e décimo quarto dias. Para verificar a reprodutibilidade dos resultados foram realizadas tréplicas.

A quantidade de nitrogênio volatilizada sob a forma de NH₃ em cada período é calculada pela Equação 3.24.

mg N-NH₃ volatilizado =
$$(V'-V^*).0,28$$
 (3.24)

sendo: V' o volume de NaOH 0,02 mol/L gasto na titulação do ácido contido na prova em branco, V^* o volume de NaOH 0,02 mol/L gasto na titulação do ácido remanescente nas parcelas do experimento.

3.6.2 Análise da uréia em microscópio óptico e microscópio eletrônico de varredura (MEV)

A morfologia das partículas de uréia antes e após o recobrimento foi analisada em microscópio óptico (48920-20, Cole Parmer, Estados Unidos) sistema de aquisição de microfotografias (49901-30, Cole Parmer NTSC, Estados Unidos) com ampliação de até 40 X, e em microscópio eletrônico de varredura (MEV) (440i, LEO, Inglaterra) com ampliação de até 1000 X.

O MEV utilizado dispõe de acessório que permite a aplicação da técnica de espectroscopia de energia dispersiva de Raios-X (EDX). A análise de EDX permite fazer um mapeamento de espécies químicas distribuídas na superfície da amostra. Esta análise foi realizada com objetivo de comparar as espécies encontradas na superfície da uréia antes e depois do recobrimento.

3.7 Recobrimento utilizando vinhaça

De acordo com as metas propostas neste trabalho, visando propor uma utilização para a vinhaça, foram realizados ensaios de recobrimento de uréia utilizando a vinhaça na formulação da suspensão de recobrimento, em substituição à água. Os ensaios foram conduzidos em triplicatas, nas condições ótimas de operação estimadas pela análise estatística do processo de recobrimento. A eficiência do processo e o crescimento da partícula foram calculados e comparados com a previsão do modelo estatístico.

Foram também tiradas micrografias da superfície do produto em microscópio eletrônico de varredura (MEV).

Para a realização de todos os ensaios do planejamento experimental não foi possível utilizar a suspensão de recobrimento contendo vinhaça, pois esta contém em sua composição nitrogênio. Esse nitrogênio causaria interferências nas análises de quantificação da volatilidade do nitrogênio contido na uréia.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização das partículas

A Tabela 4.1 apresenta os resultados das análises realizadas para a determinação das características das partículas, através dos métodos apresentados na Tabela 3.1.

	Valor médio/desvio	
Densidade Aparente (g/cm ³)	1,2681	
Densidade Absoluta (g/cm ³)	$1,3334 \pm 0,0002^{(b)}$	
Porosidade (%)	4,9	
Diâmetro médio	$1,93 \pm 0,02^{(a)}$	
de Sauter (mm)		
Umidade (b.u.) (%)	$0,38 \pm 0,05^{(b)}$	
Esfericidade	$0,78 \pm 0,05^{(b)}$	
Ângulo de repouso (°)	$16 \pm 1^{(b)}$	

Tabela 4.1: Caracterização das partículas de uréia.

^(a) desvio médio; ^(b) desvio padrão

Observando a Tabela 4.1 verifica-se que os valores de densidade aparente e absoluta são próximos, em virtude da baixa porosidade das partículas de uréia.

De acordo com os valores de diâmetro médio e densidade aparente, a uréia pode ser classificada como partícula do grupo D (partícula jorrável) na classificação de Geldart (1986).

O resultado para a análise de distribuição granulométrica das partículas está apresentado na Figura 4.1, onde é possível verificar que a faixa de tamanho das partículas de uréia encontra-se entre 1,08 e 2,79 mm.



Figura 4.1: Distribuição granulométrica da uréia.

Através do ângulo de repouso a uréia foi classificada como um material que possui excelente fluidez, pois o resultado obtido está na faixa de valores entre 10 e 30° que caracteriza essa classificação para o escoamento do material (JONG; HOFFMANN; FINKERS, 1999).

A Figura 4.2 apresenta o perfil térmico da uréia na faixa de 25 a 160 °C, obtida através da calorimetria exploratória diferencial (DSC).



Figura 4.2: Perfil térmico da uréia.

Pode-se observar um pico endotérmico, sendo que este está relacionado à temperatura de fusão da uréia, que ocorre em 133 °C. Na faixa de temperatura de 106 a 112 °C pode-se observar a temperatura de transição vítrea (T_g), sendo que esta corresponde ao início da transição do estado vítreo para o maleável, sem que ocorram mudanças em sua estrutura. A T_g foi obtida através do prolongamento das linhas tangentes à curva antes e após a transição, traçando uma perpendicular a estes prolongamentos. A caracterização da uréia neste sentido pode ser útil para a confecção de filmes de uréia, uma vez que a temperatura empregada não pode ser muito alta para que não ocorra degradação da amostra.

O resultado da análise da quantidade de nitrogênio presente na uréia foi de 46,6 % (em peso), confirmando assim a especificação do fabricante de 46 %.

4.2 Suspensão de recobrimento

4.2.1 Formulação da suspensão de recobrimento

Foram realizados testes com 4 diferentes formulações, que se encontram especificadas na Tabela 4.2.

Reagentes (% em peso)	1	2	3	4
Eudragit L30-D55	20,00	25,00	25,00	30,00
Polietileno Glicol 6000	0,75	0,75	0,75	0,75
Trietil Citrato	0,50	0,50	0,50	0,50
Estearato de Magnésio	5,00	3,00	10,00	3,00
Dióxido de Titânio	1,80	1,80	1,80	2,00
Pigmento	0,20	0,20	0,20	0,20
Talco	5,00	3,00	10,00	3,00
Água	66,75	65,75	51,75	60,55
CS (%)	13,6	15,0	23,5	16,3

Tabela 4.2: Formulação da suspensão de recobrimento.

A suspensão 3, por apresentar elevada concentração de sólidos em sua formulação devido a maior quantidade de talco utilizada, ocasionou o entupimento do bico atomizador quando esta foi atomizada sobre as partículas no leito de jorro. A suspensão 4 também causou entupimento do bico atomizador depois de um determinado tempo de recobrimento, o que pode estar associado ao fato dessa formulação conter maior quantidade do polímero Eudragit[®], que tem como consequência além do aumento de sólidos, uma suspensão muito viscosa.

Portanto, pelos testes preliminares realizados, optou-se por utilizar a suspensão 2 (Tabela 4.2) para os ensaios de recobrimento de uréia do planejamento experimental, que apresentou melhores resultados com relação à superfície das partículas recobertas e em termos de operação e condução do processo de recobrimento, apresentando também razoável concentração de sólidos, superior à suspensão 1.

4.2.2 Caracterização da suspensão de recobrimento

A suspensão de recobrimento escolhida foi caracterizada de acordo com os métodos especificados no item 3.1.2.3, e os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 4.3.

Tabela 4.3: Caracterização física da suspensão de recobriment			
Valor médio/desvio mé			
Densidade (g/cm ³)	$1,0002 \pm 0,0018$		
Tensão Superficial (mN/m)	$50,70 \pm 1,81$		
Concentração de sólidos (%)	$15,0 \pm 0,1$		
pH	5,3		

о.

Foi também realizada a caracterização reológica da suspensão e a Figura 4.3 apresenta a curva reológica obtida.



Figura 4.3: Curva reológica da suspensão de recobrimento.

Observando a Figura 4.3 pode-se verificar que a suspensão apresentou comportamento reológico de um fluido não newtoniano classificado como plástico de Bingham. Este tipo de fluido caracteriza-se por necessitar de uma tensão inicial para escoar, porém, daí em diante a relação entre tensão e deformação é constante. A partir da equação da reta que representa o modelo reológico (Equação 4.1) foi possível obter coeficiente de rigidez para a suspensão, que corresponde ao coeficiente angular da reta, e a tensão residual, que corresponde ao seu coeficiente linear, com um coeficiente de determinação de 96,3 %. Assim, os parâmetros reológicos da suspensão são: tensão residual de 0,884 N/m² e coeficiente de rigidez igual a 50 cP.

$$\tau = 0,884 + 0,050\gamma \tag{4.1}$$

4.2.3 Diâmetro médio de Sauter da gota atomizada

Após a determinação da vazão do ar de atomização através da Equação 3.9, calcularam-se os valores do diâmetro médio de *Sauter* da gota atomizada para as diferentes pressões de atomização e vazões de suspensão de recobrimento propostas no planejamento

experimental, através da Equação 2.10. Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 4.4.

Vazão suspensão (mL/min)	Pressão (psig)	D _{3,2} (µm)
	8	23,1
8	12	17,5
	16	15,3
	8	30,5
10	12	22,9
	16	20,0
	8	38,7
12	12	29,0
	16	25,2

Tabela 4.4: Diâmetro médio de Sauter da gota atomizada.

Observando os valores apresentados na Tabela 4.4 é possível constatar, conforme o esperado, que o aumento da vazão de suspensão proporciona um aumento do diâmetro da gota atomizada, para uma mesma pressão; e o aumento da pressão de atomização diminui o tamanho das gotas atomizadas. Utino (2007) obteve resultados semelhantes, onde foram observados valores para o diâmetro da gota atomizada na faixa de 8 a 28 µm para pressões variando de 5 a 25 psig utilizando uma suspensão de natureza polimérica.

As discussões sobre a influência do tamanho da gota atomizada no processo de recobrimento serão abordadas posteriormente neste capítulo.

4.3 Caracterização fluidodinâmica

Foram realizados testes preliminares para caracterizar a fluidodinâmica das partículas de uréia no leito de jorro. Esses testes foram realizados para diferentes cargas mássicas de uréia, sem atomização de suspensão, a fim de especificar a carga a ser adotada no trabalho, que apresentasse um regime fluidodinâmico estável para uma ampla faixa de vazão do ar. As Figuras 4.4 a 4.7 apresentam as curvas fluidodinâmicas obtidas.



Figura 4.4: Curva fluidodinâmica da uréia em leito de jorro, m = 300 g.



Figura 4.5: Curva fluidodinâmica da uréia em leito de jorro, m = 600 g.



Figura 4.6: Curva fluidodinâmica da uréia em leito de jorro, m = 900 g.



Figura 4.7: Curva fluidodinâmica da uréia em leito de jorro, m = 1200 g.

Observando as figuras das curvas fluidodinâmicas verifica-se que estas apresentaram perfis semelhantes aos encontrados na literatura (MATHUR; EPSTEIN, 1974; DONIDA, 2000; ADEODATO, 2003; ALMEIDA, 2002). Para as curvas de vazões crescentes pode-se identificar um pico indicando a queda de pressão máxima, seguido de diminuição brusca da queda de pressão e um patamar com pouca variação da queda de pressão na região de jorro estável. A região de jorro estável obtida com vazões decrescentes de ar foi reprodutível em relação à mesma região para vazões crescentes. As curvas

fluidodinâmicas permitem determinar os parâmetros fluidodinâmicos: velocidade de jorro mínimo (U_{jm}), máxima queda de pressão (ΔP_M) e queda de pressão de jorro estável (ΔP_S) conforme indicado na literatura (MATHUR; EPSTEIN, 1974).

A Figura 4.4 apresentou uma queda de pressão máxima pouco pronunciada devido a falta de um ponto experimental (próximo a velocidade de 0,10 m/s) na curva fluidodinâmica, sendo que isto ocorreu devido a pequena sensibilidade da válvula globo utilizada para a variação da vazão do ar de jorro. As massas de 300 e 600 g foram descartadas para a condução dos testes de recobrimento, pois ambas apresentaram a formação de uma fonte muito diluída, quando o regime de jorro era alcançado, o que foi verificado por observação visual. As cargas de 900 e 1200 g apresentaram boa fluidodinâmica, ampla faixa de regime de jorro estável e boa circulação de partículas. Optou-se por trabalhar com a carga de 900 g e descartar a hipótese de utilizar massa de uréia de 1200 g, pois uma maior quantidade de partículas exigiria maior tempo de recobrimento, gasto de energia e de suspensão de recobrimento para atingir uma adequada espessura de recobrimento.

A Tabela 4.5 apresenta os parâmetros fluidodinâmicos: U_{jm} , ΔP_M e ΔP_S , obtidos experimentalmente (curvas fluidodinâmicas) e através das correlações, para cada carga mássica. As equações utilizadas para a estimativa dos parâmetros fluidodinâmicos teóricos são as encontradas na literatura aplicáveis para a geometria do leito e as características das partículas utilizadas, conforme as especificações apresentadas na Tabela 2.1.

Carga mássica (g)	300	600	900	1200
H _o (cm)	4,5	6	8,5	10
U _{jm} (m/s) _{teórico} [Equação 2.5]	0,19	0,22	0,26	0,28
U_{jm} (m/s) experimental	0,23	0,27	0,28	0,37
Erro relativo (%)	16,73	19,87	8,03	24,51
$\Delta P_{M}(Pa)_{teórico}$ [Equação 2.4]	412,7	607,12	596,49	680,54
ΔP_{M} (Pa) experimental	278	540	730	780
Erro relativo (%)	48,46	12,43	18,29	12,75
$\Delta P_{S}(Pa)_{teórico}$ [Equação 2.6]	313,67	461,41	453,33	517,21
$\Delta P_{S}(Pa)_{experimental}$	255	345	420	520
Erro relativo (%)	23,01	33,74	7,94	0,54

Tabela 4.5: Parâmetros fluidodinâmicos.

Observando a Tabela 4.5 pode-se verificar que para a carga de 300 g obteve-se um erro relativo alto referente à máxima queda de pressão no leito. Isso ocorreu, conforme explicado anteriormente, devido a falta de um ponto experimental próximo a velocidade de 0,10 m/s na curva fluidodinâmica. Os erros relativos referentes à carga de 600 g (queda de pressão no jorro estável) e 1200 g (velocidade de jorro mínimo) também se apresentaram altos, possivelmente por desvios das medidas e por tratar-se de equações empíricas. Para a carga de 900 g, todos os valores ficaram dentro de uma faixa aceitável para o erro relativo (< 20%), pois foi a condição em que o movimento típico de jorro estável foi observado, sendo mais facilmente determinados os parâmetros pela curva fluidodinâmica. Salienta-se que esta foi a carga escolhida para a realização dos ensaios de recobrimento.

4.4 Testes preliminares

4.4.1 Faixa de pressão de atomização de ar comprimido

Estudos anteriores realizados por Donida (2000) comprovaram que a presença do bico atomizador, pressurizando ar comprimido sobre o leito de uréia não alterava a fluidodinâmica das partículas, para as seguintes condições: carga de uréia de 1200 g e pressão de atomização de 30 psig. Portanto foram realizados somente testes visuais a fim de verificar a faixa da pressão de atomização a ser utilizada nos ensaios de recobrimento, tomando como critério a manutenção da estabilidade fluidodinâmica. Após estes testes verificou-se que pressões entre 5 e 19 psig não interferiram no comportamento da fonte formada pelas partículas no interior do leito de jorro, mantendo o movimento em condições de jorro estável. Porém, para valores superiores observou-se que o ar atomizado sobre o leito provocava uma "deformação" na fonte, definindo-se dessa forma essa faixa de pressões de atomização para os ensaios desse trabalho.

4.4.2 Altura do bico atomizador

Foram também realizados testes preliminares para verificar a influência da altura do bico atomizador durante o processo de recobrimento. Foi observado que alturas muito acima da região onde ocorre a formação da fonte ocasionam a perda da suspensão, pois esta entra em contato com o ar quente e seca antes de entrar em contato com as partículas. No entanto, alturas muito baixas, que deixam o bico atomizador em contato com muitas partículas de uréia também não favorecem o recobrimento, pois assim ocorre o entupimento do bico com facilidade pela agregação de partículas no bico. A altura ideal encontrada experimentalmente para o bico atomizador foi de 10 cm acima da altura de leito fixo para a carga de 900 g.

4.5 Planejamento experimental

Após a realização dos ensaios preliminares e da definição da suspensão de recobrimento, foi executado o planejamento experimental, obtendo-se as respostas: eficiência do processo e crescimento relativo das partículas. A Tabela 4.6 apresenta os resultados obtidos para cada ensaio.
Ensaios	T _{ar}	Ws	Pat	Eficiência (%)	Crescimento (%)
1	-1	-1	-1	60,33	1,65
2	1	-1	-1	65,84	1,80
3	-1	1	-1	59,01	2,40
4	1	1	-1	62,46	2,54
5	-1	-1	1	54,84	1,49
6	1	-1	1	62,46	1,67
7	-1	1	1	44,24	1,80
8	1	1	1	62,50	2,56
9 (C)	0	0	0	73,70	2,56
10 (C)	0	0	0	70,53	2,39
11 (C)	0	0	0	70,21	2,35
12 (C)	0	0	0	72,12	2,44
13 (C)	0	0	0	70,08	2,37
14 (A)	-1,68	0	0	55,21	1,79
15 (A)	1,68	0	0	64,18	2,08
16 (A)	0	-1,68	0	53,98	1,19
17 (A)	0	1,68	0	49,86	2,17
18 (A)	0	0	-1,68	65,85	2,13
19 (A)	0	0	1,68	58,85	1,90

Tabela 4.6: Matriz das variáveis independentes e das respostas para os ensaios de recobrimento.

Observando a Tabela 4.6 pode-se verificar que a faixa obtida para o rendimento do recobrimento foi de 44 a 74 %, enquanto o crescimento das partículas ficou entre 1,1 a 2,6 %, para um tempo fixo de processo de 20 min. Verifica-se uma boa reprodutibilidade do processo de recobrimento através dos resultados obtidos pelos experimentos 9 a 13, que correspondem aos pontos centrais. Foram obtidos alguns valores de crescimento abaixo do esperado para um recobrimento tipo filme, pois de acordo com Porter (1988), recobrimentos farmacêuticos industriais do tipo filme polimérico são caracterizados por resultar em um crescimento da partícula de 2 a 8 %. O mesmo pode-se dizer da eficiência do processo, que é considerada satisfatória industrialmente para valores acima de 65 %.

Entretanto, tempos maiores de recobrimento poderiam aumentar a espessura do filme de recobrimento formado.

4.5.1 Análise estatística para eficiência do recobrimento

Através da análise estatística dos resultados obtidos, verificou-se a influência das condições operacionais do processo (variáveis independentes) na eficiência do processo de recobrimento. A Tabela 4.7 mostra a influência dos efeitos principais e de suas interações para um limite de confiança de 95 % ($p \le 0.05$).

Tabela 4.7: Estimativa dos efeitos para a resposta eficiência do processo de recobrimento.

	Efeito	p-level
Média	71,26	< 0,0001
(X ₁) Temperatura (L)	7,31	0,0010
(X ₁) Temperatura (Q)	-7,46	0,0009
(X ₂) Vazão (L)	-3,25	0,0183
(X ₂) Vazão (Q)	-12,96	0,0001
(X ₃) Pressão (L)	-5,18	0,0036
(X ₃) Pressão (Q)	-5,59	0,0027
X_{1} . X_{2} (L)	2,14	0,1234
X_{1} . X_{3} (L)	4,23	0,0185
X ₂ . X ₃ (L)	-1,46	0,2545

Observando a Tabela 4.7 verifica-se que as condições operacionais que tiveram efeitos significativos para a eficiência do processo, com um limite de confiança de 95 %, foram: X_1 (L), X_1 (Q), X_2 (L), X_2 (Q), X_3 (L), X_3 (Q) e a interação entre $X_1.X_3$. Isto pode ser verificado através dos valores de *p-level*, que para uma confiança de 95 % devem ser menores que 0,05 para que o efeito seja significativo. Através da Tabela 4.7 também se pode verificar quais foram os efeitos positivos e negativos.

Através do diagrama de Pareto (Figura 4.8) é possível confirmar a significância dos efeitos principais e suas interações, onde os efeitos estatisticamente significativos localizam-se à direita do limiar de significância ($p \le 0,05$).



Figura 4.8: Diagrama de Pareto.

A partir dos resultados apresentados na Tabela 4.7 e na Figura 4.8 observa-se que o efeito quadrático da vazão foi o mais pronunciado para a eficiência do processo, sendo que esta influência foi negativa, ou seja, com um aumento da vazão de suspensão a eficiência do processo diminui. Não observou-se a maior eficiência do processo para a maior vazão de suspensão, conforme o esperado, devido a influência das outras variáveis operacionais (temperatura e pressão), por exemplo, com uma vazão de suspensão elevada (12 mL/min) e pressão de atomização pequena (8 psig) o diâmetro médio da gota atomizada é grande (38,7 µm) o que provoca perdas da suspensão na parede do leito e consequentemente uma menor eficiência do recobrimento.

Verifica-se também que os efeitos da temperatura e da pressão de atomização foram significativos. No caso da temperatura, constatou-se que o aumento desta provocou uma menor eficiência do processo ocasionado por perdas da suspensão de recobrimento por elutriação, causada pela secagem das gotas antes de entrar em contato com as partículas. Entretanto, temperaturas muito baixas também resultaram em eficiência baixa, sendo

observado nesses ensaios perdas da suspensão na parede do leito. Estudos realizados por Donida e Rocha (2002); Paulo Filho, Rocha e Lisboa (2006) e Rattes e Oliveira (2007) também constataram a influência da temperatura na eficiência do processo de recobrimento. Infere-se que a diminuição deste efeito pode ser obtida se a atomização da suspensão for realizada pela base do leito, como usado por Ayub, Rocha e Perrucci (2001) no estudo de recobrimento de uréia com enxofre em leito de jorro bidimensional e em outros trabalhos da literatura (OLIVEIRA; FREIRE; COURY, 1997; MARTINS et al., 2008).

Em relação à pressão de atomização, verificou-se também sua influência, sendo que, pressões nos níveis mais altos e mais baixos resultaram em menores eficiências. Esse efeito está associado à influência da pressão no tamanho das gotas da suspensão atomizada, sendo que altas pressões ocasionam um pequeno diâmetro da gota, o que provocava maiores perdas por secagem e elutriação desta, enquanto valores baixos de pressão resulta em um maior diâmetro médio da gota atomizada, observando-se neste caso perdas da suspensão na parede do leito.

O modelo polinomial de segunda ordem (Equação 4.2) foi obtido para estimar a eficiência do processo como uma função dos parâmetros estatisticamente significativos (p < 0,05). Este modelo está na forma codificada, onde X_1 , X_2 e X_3 correspondem, respectivamente, à temperatura do ar, vazão da suspensão e pressão de atomização.

$$Y_{efc} = 71,26 + 3,65X_1 - 3,73X_1^2 - 1,62X_2 - 6,48X_2^2 - 2,59X_3 - 2,79X_3^2 + 2,11X_1X_3$$
(4.2)

A significância do modelo estatístico foi verificada através da análise de variância (ANOVA), conforme apresentado na Tabela 4.8.

	Soma Quadrática	Graus de liberdade	Média Quadrática	F _{calculado}	F _{tabelado}
Regressão	1058,69	7	151,24	24 834	3.012
Resíduos	66,99	11	6,09	24,034	5,012
Falta de	57 28	7	8 18	2 271	6.004
ajuste	57,20	1	0,10	3,371	0,094
Erro puro	9,71	4	2,43		
Total	1125,68	18			

Tabela 4.8: Análise de variância.

Foi obtido um coeficiente de determinação (percentual de variação explicada) de 94,05 % para a regressão do modelo, em relação ao valor máximo explicável de 99,14%. Através do teste F (Tabela 4.8) observa-se que a regressão foi significativa ($F_{calculado} > F_{tabelado}$) e que o modelo previsto não apresentou falta de ajuste ($F_{calculado} < F_{tabelado}$). Por estas razões o modelo obtido (Equação 4.2) foi usado para gerar as superfícies de respostas para a eficiência do recobrimento (Figuras 4.9 a 4.11). Donida e Rocha (2002) também utilizaram um modelo, porém de primeira ordem, para prever a eficiência do processo de recobrimento de uréia em leito de jorro bidimensional, e obtiveram um coeficiente de determinação de 90,48 % para um limite de confiança de 95 %.

As Figuras 4.9 a 4.11 representam as superfícies de respostas e curvas de contorno, obtidas a partir do modelo matemático de segunda ordem, na forma codificada, para as diferentes variáveis independentes.



Figura 4.9: Superfície de resposta e curvas de contorno para eficiência do processo, com as variáveis temperatura e vazão.



Figura 4.10: Superfície de resposta e curvas de contorno para eficiência do processo, com as variáveis vazão e pressão.



Figura 4.11: Superfície de resposta e curvas de contorno para eficiência do processo, com as variáveis pressão e temperatura.

Observando as figuras apresentadas pode-se verificar que a região que maximiza a eficiência do processo de recobrimento é próxima ao ponto central.

A partir do modelo de segunda ordem foram obtidos pelo programa Statistica 7.1 os níveis para as condições ótimas de operação, ou seja, as condições operacionais que

resultam em uma máxima eficiência do processo para as faixas avaliadas neste trabalho. Estes valores estão apresentados na Tabela 4.9, tanto na forma codificada quanto na real.

Tabela 4.9: Condições para maximizar a eficiencia do processo.				
Variáveis	Valores codificados	Valores reais		
Temperatura (°C)	0,401	74		
Vazão suspensão (mL/min)	-0,125	10		
Pressão atomização (psig)	-0,311	11		

O modelo prevê uma eficiência de 72,5 % para as condições otimizadas, mantendo o tempo de processo de recobrimento em 20 min.

A Figura 4.12 confirma os resultados obtidos pela ANOVA. Pode-se observar a comparação entre os valores experimentais e os calculados através do modelo de segunda ordem, onde se verifica uma distribuição aleatória em torno da reta, sem tendências, confirmando a validade do modelo.



Figura 4.12: Valores observados em função dos preditos,

para a resposta eficiência do processo.

A Figura 4.13 apresenta os valores residuais para a eficiência do processo, onde se observa a distribuição aleatória dos resíduos em torno do zero, o que valida a análise estatística realizada.



Figura 4.13: Distribuição dos resíduos.

4.5.2 Análise estatística para o crescimento da partícula

Através da análise estatística dos resultados obtidos, verificou-se a influência das condições operacionais do processo no crescimento da partícula. A Tabela 4.10 mostra a influência dos efeitos principais e de suas interações para um limite de confiança de 95 %.

	Efeito	p-level
Média	2,42	< 0,0001
(X ₁) Temperatura (L)	0,25	0,0054
(X_1) Temperatura (Q)	-0,28	0,0035
(X ₂) Vazão (L)	0,63	0,0002
(X ₂) Vazão (Q)	-0,46	0,0005
(X ₃) Pressão (L)	-0,18	0,0165
(X ₃) Pressão (Q)	-0,22	0,0085
X ₁ . X ₂ (L)	0,14	0,0770
X ₁ . X ₃ (L)	0,16	0,0523
X ₂ . X ₃ (L)	-0,07	0,2941

Tabela 4.10: Estimativa dos efeitos para a resposta crescimento da partícula.

Observando a Tabela 4.10 verifica-se que as condições operacionais que tiveram efeitos significativos para o crescimento da partícula, com um limite de confiança de 95 %, foram: X_1 (L), X_1 (Q), X_2 (L), X_2 (Q), X_3 (L) e X_3 (Q). Isto pode ser verificado através dos valores de *p-level*, que para uma confiança de 95 % devem ser menores que 0,05 para que o efeito seja significativo.

Através do diagrama de Pareto (Figura 4.14) é possível confirmar a significância dos efeitos principais, onde os efeitos estatisticamente significativos localizam-se à direita do limiar de significância ($p \le 0.05$).



Figura 4.14: Diagrama de Pareto.

A partir dos resultados apresentados na Tabela 4.10 e na Figura 4.14 observa-se que os efeitos das variáveis temperatura, vazão de suspensão e pressão de atomização foram significativos para a resposta crescimento da partícula. O efeito mais pronunciado foi o da vazão da suspensão.

O efeito da pressão de atomização no crescimento da partícula teve influência negativa, semelhante ao constatado para a resposta eficiência do recobrimento. A utilização de altas pressões acarretaram perdas devido a secagem e elutriação da suspensão, enquanto que para baixas pressões as perdas de suspensão ocorreram na parede do leito.

No caso dos efeitos temperatura do ar e vazão da suspensão não foi possível afirmar a influência positiva ou negativa, devido a discordância dos sinais obtidos para os efeitos linear e quadrático dessas variáveis na resposta. É importante ressaltar que os efeitos das variáveis sobre a resposta devem ser analisados como um todo, pois pertencem a uma superfície. Somente com a análise canônica seriam eliminados esses efeitos lineares ou de curvatura, tornando possível a análise individual do efeito dessas variáveis.

O modelo polinomial de segunda ordem (Equação 4.3) foi obtido para estimar o crescimento das partículas como uma função dos parâmetros estatisticamente significativos (p < 0,05). Este modelo está na forma codificada, onde X_1 , X_2 e X_3 correspondem, respectivamente, à temperatura do ar, vazão da suspensão e pressão de atomização. A

determinação do crescimento relativo da partícula tem importância fundamental no produto, pois a espessura do filme deve estar relacionada à proteção da uréia pelo recobrimento.

$$Y_{cresc} = 2,41 + 0,13X_1 - 0,14X_1^2 + 0,32X_2 - 0,23X_2^2 - 0,09X_3 - 0,11X_3^2$$
(4.3)

A significância do modelo estatístico foi verificada através da análise de variância (ANOVA), conforme apresentado na Tabela 4.11.

	Soma Quadrática	Graus de liberdade	Média Quadrática	Fcalculado	F _{tabelado}
Regressão	2,660	6	0,443	10 564	2 006
Resíduos	0,272	12	0,023	19,504	2,990
Falta de ajuste	0,243	8	0,030	4,170	6,041
Erro puro	0,029	4	0,007		
Total	2,929	18			

Tabela 4.11: Análise de variância.

Foi obtido um coeficiente de determinação (percentual de variação explicada) de 90,72 % para a regressão do modelo, em relação ao valor máximo explicável de 99,01 %. Através do teste F (Tabela 4.11) observa-se que a regressão foi significativa ($F_{calculado} > F_{tabelado}$) e que o modelo previsto não apresentou falta de ajuste ($F_{calculado} < F_{tabelado}$). Por estas razões o modelo obtido (Equação 4.3) foi usado para gerar as superfícies de respostas para o crescimento da partícula de uréia (Figuras 4.15 a 4.17).

As Figuras 4.15 a 4.17 apresentam as superfícies de respostas e as curvas de contorno, obtidas a partir do modelo de segunda ordem codificado, para as diferentes variáveis independentes analisadas. A partir destas figuras é possível verificar as faixas das condições operacionais que resultam em maior crescimento da partícula.



Figura 4.15: Superfície de resposta e curvas de contorno para crescimento da partícula, com as variáveis temperatura e vazão.



Figura 4.16: Superfície de resposta e curvas de contorno para crescimento da partícula, com as variáveis vazão e pressão.



Figura 4.17: Superfície de resposta e curvas de contorno para crescimento da partícula, com as variáveis temperatura e pressão.

Observando as figuras apresentadas pode-se verificar que, assim como para a resposta eficiência do processo, os maiores valores para o crescimento da partícula são obtidos na região próxima ao ponto central.

A partir do modelo de segunda ordem foram obtidos os níveis para as condições ótimas de operação, os quais resultam em máximo crescimento da partícula. Estes valores estão apresentados na Tabela 4.12, tanto na forma codificada quanto na real.

Variáveis	Valores codificados	Valores reais
Temperatura (°C)	0,444	74
Vazão suspensão (mL/min)	0,686	11
Pressão atomização (psig)	-0,412	10

Tabela 4.12: Condições para maximizar o crescimento da partícula.

O modelo prevê um crescimento de 2,57 % para as condições otimizadas, mantendo o tempo de processo de recobrimento em 20 min.

A comparação entre os valores experimentais e os calculados através do modelo de segunda ordem está ilustrado na Figura 4.18, onde se verifica uma boa distribuição em torno da reta, validando o modelo utilizado.



Figura 4.18: Valores observados em função dos preditos, para a resposta crescimento da partícula.

A Figura 4.19 apresenta os valores residuais para o crescimento da partícula, onde se observa a distribuição aleatória dos resíduos em torno do zero, validando a análise estatística e o modelo obtido.



Figura 4.19: Distribuição dos resíduos.

4.6 Cinética de crescimento da partícula

Após a realização e análise dos resultados obtidos para o planejamento experimental, foi determinada a cinética de crescimento da partícula de uréia durante o recobrimento nas condições de operação estatisticamente otimizadas. Para a realização do experimento, considerou-se as condições ideais as obtidas para a resposta crescimento da partícula, uma vez que estas foram bem próximas as condições obtidas para a resposta eficiência do processo, e neste caso priorizou-se escolher as condições para que a película formada sobre a partícula fosse a mais espessa possível.

A Figura 4.20 apresenta a cinética de crescimento da partícula de uréia nas condições de operação mostradas na Tabela 4.12.



Figura 4.20: Cinética de crescimento da partícula de uréia.

Pode-se observar que a massa das partículas aumentou linearmente com o tempo de recobrimento, o que está de acordo com outros resultados encontrados na literatura (KUCHARSKI; KMIEC, 1988; OLIVEIRA; FREIRE; COURY, 1997; DONIDA; ROCHA, 2002; OLIVEIRA; PEIXOTO; FREITAS, 2005; MARTINS et al., 2008). O coeficiente linear para o crescimento das partículas foi 1,13.10⁻³ (min⁻¹). O coeficiente de determinação do modelo linear foi 99,02 %, confirmando o bom ajuste do modelo aos pontos experimentais e indicando que a eficiência do recobrimento pode ser considerada constante durante o processo.

Martins et al. (2008) obtiveram resultados similares para o coeficiente linear de crescimento, na faixa de $1,49.10^{-3}$ a $7,5.10^{-3}$ (min⁻¹) para cápsulas de gelatina dura recobertas em leito de jorro.

Para este experimento foi obtida uma eficiência de recobrimento de 68,98 % e o crescimento da partícula foi de 2,55 %, para 20 min de experimento.

4.7 Análises do produto obtido

4.7.1 Volatilidade do nitrogênio

_

As análises da volatilidade do nitrogênio presente na uréia foram realizadas para a uréia sem recobrimento e para a uréia recoberta, para amostras de cada experimento do planejamento experimental. Utilizou-se uma massa de 200 mg de uréia, correspondente a 92 mg de Nitrogênio, que foi adicionada a terra. Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 4.13, onde se apresenta a quantidade de nitrogênio que foi liberada após um período de 14 dias para cada amostra, e o correspondente percentual de redução da volatilização da uréia recoberta em relação à não recoberta.

Total liberado (mg NH ₃)	% de redução
$19,1 \pm 0,8$	-
$10,0 \pm 0,9$	$47,8 \pm 4,6$
$10,9 \pm 3,4$	$43,2 \pm 17,7$
$10,9 \pm 2,7$	$43,0 \pm 14,3$
$12,0 \pm 1,0$	$37,3 \pm 5,2$
$12,2 \pm 0$	$36,2 \pm 0,1$
$11,3 \pm 1,6$	$41,1 \pm 8,5$
$11,5 \pm 2,2$	$39,9 \pm 11,3$
$10,0 \pm 1,1$	$47,6 \pm 5,7$
$10,3 \pm 0,4$	$46,1 \pm 2,3$
$10,3 \pm 0,2$	$46,4 \pm 1,0$
$8,3 \pm 0,8$	$56,9 \pm 3,9$
$12,7 \pm 2,5$	$33,7 \pm 13,1$
$18,4 \pm 3,3$	$3,8 \pm 0,1$
$17,0 \pm 2,4$	$11,2 \pm 5,4$
$17,4 \pm 1,2$	$9,3 \pm 4,2$
$18,4 \pm 2,1$	$3,9 \pm 7,6$
$13,8 \pm 0,4$	$27,8 \pm 1,9$
$14,1 \pm 2,2$	$26,6 \pm 11,5$
$15,8 \pm 1,4$	$17,3 \pm 7,5$
	Total liberado (mg NH ₃) 19,1 \pm 0,8 10,0 \pm 0,9 10,9 \pm 3,4 10,9 \pm 2,7 12,0 \pm 1,0 12,2 \pm 0 11,3 \pm 1,6 11,5 \pm 2,2 10,0 \pm 1,1 10,3 \pm 0,4 10,3 \pm 0,2 8,3 \pm 0,8 12,7 \pm 2,5 18,4 \pm 3,3 17,0 \pm 2,4 17,4 \pm 1,2 18,4 \pm 2,1 13,8 \pm 0,4 14,1 \pm 2,2 15,8 \pm 1,4

Tabela 4.13: Resultados da análise de volatilidade.

Verifica-se que o filme de recobrimento proporcionou uma diminuição das perdas por volatilização de nitrogênio para todas as condições do planejamento experimental. Os valores para a redução da volatilização ficaram na faixa de 3 a 57 %, sendo estes resultados bastante satisfatórios.

Pode-se relacionar a diminuição da volatilização do nitrogênio diretamente com a espessura do filme de recobrimento, pois a maior redução (56,9 %) foi observada para a uréia que teve crescimento de 2,35 %, sendo este um dos maiores valores obtidos para o crescimento da partícula. O experimento de recobrimento que apresentou menor crescimento da partícula (1,19 %) proporcionou uma baixa diminuição da volatilidade do nitrogênio (3,9 %). Para alguns ensaios que também tiveram crescimento alto esperava-se uma maior redução, o que não ocorreu (ver por exemplo os ensaios 4 e 13). Esse resultado pode ser atribuído a possíveis defeitos na superfície da uréia recoberta, como falhas no filme de recobrimento, o que acarreta perda acelerada do nitrogênio contido na uréia. Tempos maiores de recobrimento poderão melhorar a qualidade da superfície do produto final, e por consequência, a redução na volatilização do nitrogênio.

A Figura 4.21 apresenta o perfil de liberação do nitrogênio volatilizado diário, durante um período de 14 dias para a uréia sem e com recobrimento.



Figura 4.21: Perfil de liberação do nitrogênio volatilizado.

Pode-se observar na Figura 4.21 que a uréia sem recobrimento apresentou um pico correspondente a uma elevada quantidade de nitrogênio volatilizado no terceiro dia. Este comportamento não foi observado para a uréia recoberta, demonstrando que o filme de recobrimento foi efetivo no controle da liberação do nitrogênio contido no interior da partícula de uréia. A partir desta figura também é possível verificar um comportamento similar para as três amostras que correspondem aos experimentos no ponto central do planejamento, observando assim a reprodutibilidade da análise. As outras duas amostras correspondentes ao ponto central não estão apresentadas na figura, pois tiveram um perfil diferente das mostradas, sendo que este comportamento também pode ser atribuído a possíveis imperfeições do filme de recobrimento.

Estudos realizados por Lara Cabezas e Trivelin (1990) e Costa, Vitti e Cantarella (2003) também verificaram que as perdas por volatilização do nitrogênio são maiores nos primeiros dias após sua aplicação, o que pode ser justificado pelo fato do solo elevar seu pH devido a hidrólise da uréia o que facilita as perdas de nitrogênio na forma de amônia. Após a primeira semana as perdas diminuem, provavelmente, devido a diminuição do pH do solo.

A análise da volatilidade também foi realizada para as condições experimentais estatisticamente otimizadas (T_{ar} = 74 °C; W_s = 11 mL/min; P_{at} = 10 psig), obtendo-se uma redução de 67,1 % quando comparada a uréia sem recobrimento, sendo este resultado bastante satisfatório.

4.7.2 Microscopia óptica e microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As partículas de uréia antes e após o recobrimento foram analisadas quanto à uniformidade e regularidade da superfície do grânulo de uréia em microscópio óptico e microscópio eletrônico de varredura (MEV). As condições de operação utilizadas neste ensaio de recobrimento foram as mesmas do estudo da cinética de crescimento da partícula $(T_{ar} = 74 \text{ }^{\circ}\text{C}; W_{s} = 11 \text{ mL/min}; P_{at} = 10 \text{ psig}).$

A Figura 4.22 apresenta a superfície de partículas de uréia antes e após o recobrimento obtida em microscópio óptico.



Figura 4.22: Micrografia da superfície de partículas de uréia antes e após o recobrimento, com ampliação de 12 X.

Pode-se verificar na Figura 4.22 que o filme de recobrimento envolveu toda a partícula, conforme o esperado.

A Figura 4.23 apresenta as micrografias da superfície da uréia antes e após o recobrimento obtidas em microscópio eletrônico de varredura (MEV).



Figura 4.23: Micrografia da uréia antes e após o recobrimento.

Pode-se observar através da Figura 4.23 que a uréia sem recobrimento não apresenta uma superfície lisa, contendo irregularidades. É possível constatar a presença de cristais em sua superfície, que são características típicas da sua estrutura cristalina (VAUGHAN; DONOHUE, 1952). A uréia recoberta apresentou uma superfície uniforme e homogênea, confirmando que o material de recobrimento teve um bom espalhamento e secagem na superfície das partículas.

As amostras de uréia obtidas durante a realização da cinética de crescimento da partícula também foram micrografadas em microscópio eletrônico de varredura (MEV). A Figura 4.24 apresenta estas micrografias, sendo cada foto referente a um determinado tempo de processo.



Figura 4.24: Micrografias da uréia durante a cinética de crescimento, ampliação de 200 X (a: 5 min; b: 10 min; c: 15 min; d: 20 min).

Observa-se na Figura 4.24 a evolução da formação do filme de recobrimento sobre a partícula de uréia, com o avanço do tempo de recobrimento o filme formado sobre as partículas apresenta-se mais homogêneo e regular, conforme o esperado. Nesta figura também é possível verificar algumas imperfeições no filme, sendo que estas podem ser causadas devido a superfície irregular da partícula de uréia sem recobrimento, o que dificulta a obtenção de um filme mais homogêneo.

4.8 Recobrimento utilizando vinhaça na formulação da suspensão

Os experimentos utilizando a vinhaça em substituição à água na suspensão de recobrimento foram conduzidos nas mesmas condições operacionais escolhidas para a

determinação da cinética de crescimento da partícula ($T_{ar} = 74$ °C; $W_s = 11$ mL/min; $P_{at} = 10$ psig).

A suspensão utilizada foi caracterizada quanto à concentração de sólidos, que foi de $15,1 \pm 0,9 \%$, sendo este valor próximo ao obtido para a suspensão padrão (15 %). A diferença entre ambas suspensões pode ser atribuída aos sólidos que ficam retidos no moinho coloidal.

Para o processo de recobrimento com a formulação de vinhaça obteve-se eficiência de $67,95 \pm 3,47$ % e crescimento da partícula $2,55 \pm 0,01$ %, estando de acordo com o previsto pelos modelos estabelecidos com o uso da suspensão aquosa.

Após o recobrimento foram tiradas micrografias (Figura 4.25) da uréia recoberta com a suspensão que continha vinhaça em sua formulação.



Figura 4.25: Micrografias das partículas recobertas com vinhaça, ampliação de (a) 35 X;

(b) 90 X; (c) 200 X; (d) 1000 X.

Observa-se na Figura 4.25 que o recobrimento realizado com a utilização da vinhaça na formulação da suspensão de recobrimento também proporcionou a formação de um filme com superfície regular e homogênea.

A partir dos resultados obtidos pode-se afirmar que a utilização da vinhaça em substituição à água na suspensão de recobrimento é viável, e, em se tratando de um efluente industrial importante, a proposta desta aplicação se apresenta com grande importância tecnológica.

4.9 Análise da uréia por EDX

Através da análise de espectroscopia de energia dispersiva de Raios-X (EDX) foi possível quantificar alguns elementos contidos na superfície das amostras, sendo os resultados apresentados na Figura 4.26 e na Tabela 4.14.



Figura 4.26: Resultado EDX para uréia.

Elemento (%)	Sem recobrimento	Recobrimento padrão	Recobrimento com vinhaça
Si	0,17	0,33	1,02
Cl	0,79	0,33	1,42
Κ	1,02	0,32	2,41
Ca	0,25	0,71	1,86
Mg	-	0,95	2,16
Al	-	0,10	0,39
Ti	-	3,06	5,22
Total	2,23	5,8	14,48

Tabela 4.14: Resultado EDX para amostra de uréia sem recobrimento.

Deve-se ressaltar que esta análise serve principalmente para verificar a presença de componentes metálicos, e devido a isso o percentual total dos elementos detectados é baixo, pois o restante dos componentes presentes na superfície tratam-se de elementos químicos não metálicos. Comparando os resultados obtidos para as amostras pode-se afirmar que ambas suspensões de recobrimento incorporaram nas partículas de uréia componentes químicos que são considerados nutrientes essências para as plantas.

Foram observados valores menores para alguns componentes (Cloro e Potássio) quando comparados os resultados da uréia sem recobrimento e da uréia recoberta com a suspensão padrão, sendo este fato atribuído a ausência destes componentes na superfície da partícula recoberta, podendo estes estar presentes na camada inferior ao recobrimento.

5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

5.1 Conclusões

Através do desenvolvimento deste trabalho verificou-se que o processo de recobrimento das partículas de uréia em leito de jorro a fim de diminuir as perdas de nitrogênio por volatilização gerou resultados satisfatórios tanto do ponto de vista do desempenho do processo como da qualidade do produto final.

Através do planejamento experimental do tipo composto central rotacional foi possível verificar que todas as variáveis operacionais (temperatura do ar, vazão da suspensão e pressão de atomização) influenciaram a eficiência do processo de recobrimento e o crescimento das partículas, para um nível de confiança de 95%. Foram obtidos modelos matemáticos estatísticos para as duas respostas analisadas.

Pela análise estatística dos resultados obteve-se as condições ideais para maximizar as duas respostas analisadas no planejamento (eficiência do processo e crescimento relativo das partículas), sendo estas: temperatura de 74 °C, associada a 11 mL/min de vazão de suspensão e pressão de atomização do ar de 10 psig.

A cinética de crescimento das partículas demonstrou um comportamento linear, com o coeficiente de crescimento de $1,13.10^{-3}$ (min⁻¹) e coeficiente de determinação (R²) de 99,02 %.

Através das análises da volatilidade pode-se afirmar que o filme de recobrimento proporcionou proteção à uréia, resultando em menores perdas de nitrogênio em relação à uréia sem recobrimento. Os valores obtidos para a redução da volatilização do nitrogênio ficaram na faixa de 3 a 57 %, sendo estes resultados bastante satisfatórios.

As micrografias da superfície da uréia recoberta mostraram que o filme obtido nas condições operacionais otimizadas envolveu toda partícula e apresentou distribuição homogênea e uniforme.

Efetuando-se a vinhaça como solvente na suspensão de recobrimento, obteve-se eficiência de 67,95 % e crescimento da partícula de 2,55 %, estando esses valores de acordo

com o previsto pelo modelo matemático estatístico estabelecido com uso da suspensão aquosa. Através de microscopia verificou-se que este recobrimento também proporcionou a formação de um filme com superfície regular e homogênea, podendo-se então afirmar que a utilização da vinhaça em substituição à água na suspensão de recobrimento é viável.

5.2 Sugestões para trabalhos futuros

Com base nos resultados apresentados neste trabalho sugere-se como complementação da pesquisa:

- utilizar um sistema de aquisição on-line para monitorar o processo de recobrimento a fim de poder desenvolver um sistema de controle que proporcione uma maior autonomia para o processo de recobrimento;

- realizar experimentos de recobrimento com maiores tempos de aspersão da suspensão, com o objetivo de aumentar a espessura da película formada sobre a partícula;

- explorar a aplicação do efluente proveniente da indústria de álcool (vinhaça) em substituição a água para diferentes tipos de suspensões de recobrimento;

- realizar a análise econômica do processo de recobrimento de uréia a fim de aplicá-lo em escala industrial.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADEODATO, M. G. Análise da fluidodinâmica de leito de jorro durante o recobrimento de partículas. 2003. 179 f.. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química)
- Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2003.

ALMEIDA, C. Recobrimento de sementes de brócolos em leito de jorro e leito fluidizado. 2002. 175 f.. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2002.

ALTZIBAR, H. et al. A draft-tube conical spouted bed for drying fine particles. **Drying Technology**, Philadelphia, v. 26, n. 3, p. 308-314, mar. 2008.

AOAC (1995). Official Methods of Analysis, 16th Edn. Chapter 2, p. 4. Washington: Association of Official Analytical Chemists Inc.

ATAÍDE, C. H. Estudo do Recobrimento de comprimidos em leitos de jorro e jorrofluidizado. 1996. 188 f.. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1996.

AYUB, G. E. S. **Desenvolvimento de processo de recobrimento de uréia com enxofre utilizando leito de jorro bidimensional.** 1997. 179 f.. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1997.

AYUB, G. S. E.; ROCHA, S. C. S.; PERRUCCI, A. L. I. Analysis of the surface quality of sulphur-coated urea particles in a two-dimensional spouted bed. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, São Paulo, v. 18, n. 1, mar. 2001.

BARROS NETO, B; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. B. **Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria.** Campinas: Editora da UNICAMP, 2002. 2ª edição, p. 261.

BAYER, C.; MIELNICZUK, J. Características químicas do solo afetadas por métodos de preparo e sistemas de cultura. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 21, n. 1, p. 105-112, 1997.

BECKER, H. A. An investigation of laws governing the spouting of coarse particles. Chemical Engineering Science, v. 13, p. 245, 1961. Apud: MATHUR, K. B; EPSTEIN, N. **Spouted Beds**. New York: Academic Press, 1974. 304 p.

BIRD, R. B.; STEWART, E. E.; LIGHTFOOT, E. N. **Transport Phenomena**, New York: John Wiley & Sons, 1960, 780 p.

BORINI, G. B.; ANDRADE, T. C.; FREITAS, L. A. P. Hot melt granulation of coarse pharmaceutical powders in a spouted bed. **Powder Technology**, Lausanne, v. 189, p. 520-527, 2009.

CAMARGO, P. B. Dinâmica do nitrogênio dos fertilizantes: uréia (15N) e aquamônia (15N) incorporados ao solo na cultura de cana-de-açúcar. 1990. 104 f.. Dissertação (Mestrado em Solos e Nutrição de Plantas) - Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Universidade de São Paulo, Piracicaba, 1990.

CONTIN, T. L. M. Uréia tratada com o inibidor da urease NBPT na adubação de cana-de-açúcar colhida sem despalha a fogo. 2007. 69 f.. Dissertação (Mestrado em Agricultura Tropical e Subtropical) - Instituto Agronômico, Campinas, 2007.

COSTA, M. C. G.; VITTI, G. C.; CANTARELLA, H. Volatilização de N-NH₃ de fontes nitrogenadas em cana-de-açúcar colhida sem despalha a fogo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 27, p. 631-637, 2003.

COUTINHO, E. L. M.; NATALE, W.; SOUZA, E. C. A. Adubos e corretivos: aspectos articulares na olericultura. In: FERREIRA, M. E.; CASTELLANE, P. D.; CRUZ, M. C. P. **Nutrição e adubação de hortaliças.** Piracicaba: POTAFOS, 1993. p. 85-140.

DEWETTINCK, K. et al. Agglomeration tendency during top-spray fluidized bed coating with gums. **LWT- Food Science and Technology**, Amsterdam, v. 31, n. 6, p. 576-584, sept. 1998.

DONIDA, M. W. **Recobrimento polimérico de uréia em leito de jorro bidimensional.** 2000. 102 f.. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2000.

DONIDA, M. W. Análise das influências das características do sólido e da suspensão no processo de recobrimento em leito de jorro. 2004. 157 f.. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2004.

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

DUARTE, D. S. A. **Perdas de amônia por volatilização em solo tratado com uréia, na presença de resíduos cultuais.** 2007. 64 f.. Dissertação (Mestrado em Solos e Nutrição de Plantas) - Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2007.

FILKOVA, I.; CEDIK, P. Nozzle Atomization in Spraying Drying. In: MUJUMDAR, A. S. Advances in Drying. Montreal: Hemisphere Publishing Corporation, 1992. v. 3, cap. V, p. 181-215.

FREIRE, J. T. Secagem de pastas em leito de jorro. In: FREIRE, J. T.; SARTORI, D. J. M.Tópicos especiais em secagem. São Carlos: UFSCAR, 1992. v. 1, p. 41-85.

FREIRE, J. T.; OLIVEIRA, W. P. Aspectos tecnológicos dos processos de recobrimento de partículas. In: FREIRE, J. T.; SARTORI, D. J. M. **Tópicos especiais em secagem.** São Carlos: UFSCAR, 1992. v. 1, p. 253-293.

FRENEY, J. R. et al. Ammonia loss following urea addition to sugar cane trash blankets. In: AUSTRALIAN SOCIETY OF SUGAR CANE TECHNOLOGISTS, 16, 1994, Melbourne. **Proceedings of the Australian Society of Sugar Cane Technologists**, p. 114-121.

GELDART, D. Gas fluidization technology. New York: John Wiley & Sons, 1986. 468 p.

GISSI JR, A. C. Rua Rouxinol, 316, Menina Moça, Olímpia, São Paulo. Processo para obtenção de grânulo de uréia com liberação gradativa (l.g.u.) no solo e produto resultante. 2006. Invenção. PI0504869-9. World Intellectual Property Organization (WIPO), Geneva, Switzerland.

GUO, M. et al. Granular urea-formaldehyde slow-release fertilizer with superabsorvent and moisture preservation. **Journal of Applied Polymer Science**, Hoboken, v. 99, n. 6, p. 3230-3235, jan. 2006.

JONG, J.A.H.; HOFFMANN, A.C.; FINKERS, H.J. Properly determine powder flowability to maximize plant output. **Chemical Engineering Progress,** New York, v. 95, n. 4, abril, p. 25-33, 1999.

KAGE, H. et al. Coating efficiency of seed particles in a fluidized bed by atomization os a power suspension. **Powder Technology**, Lausanne, v. 86, n. 3, p. 243-250, mar. 1996.

KURCHARSKI, J.; KMIÉC, A. Hydrodynamics heat and mass transfer during coating of tablets in spouted bed. **Canadian Journal of Chemical Engineering,** Ottawa, v. 61, n. 3, p. 435-439, 1983.

KURCHARSKI, J.; KMIÉC, A. The effect of process parameters on mass distributions and the efficiency of tablets coating in a spouted bed drying. In: 6th INTERNATIONAL DRYING SYMPOSIUM – IDS 1988, Versailles. **Proceedings of the 6th International Drying Symposium**, v. II, p. 27-31.

LARA CABEZAS, W. A. R. Calibração de um método para estimar perdas por volatilização de N-NH₃ de fertilizantes aplicados no solo. 1987. 201 f.. Dissertação (Mestrado em Solos e Nutrição de Plantas) - Escola Superior de Agricultura "Luiz Queiroz", Universidade de São Paulo, Piracicaba, 1987.

LARA CABEZAS, W. A. R.; KORNDÖRFER, G. H.; MOTTA, S.A. Volatilização de N-NH₃ na cultura de milho: II. Avaliação de fontes sólidas e fluidas em sistema de plantio direto e convencional. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 21, n. 3, p. 489-496, 1997.

LARA CABEZAS, W. A. R.; TRIVELIN, P. C. O. Eficiência de um coletor semi-aberto estático na quantificação de N-NH₃ volatilizado da uréia aplicada ao solo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 14, n. 3, p. 345-352, 1990.

LIU, Y. H. et al. Urea particle coating for controlled release by using DCPD modified sulfur. **Powder Technology**, Lausanne, v. 183, n. 1, p. 88-93, mar. 2008.

MALAVOLTA, E. Manual de química agrícola. São Paulo: Editora Agronômica Ceres, 1976, 528 p.

MARTHA JR, G. B. Balanço de 15N e perdas de amônio por volatilização em pastagem de capim elefante. 1999. 75 f.. Dissertação (Mestrado em Agronomia) - Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Universidade de São Paulo, Piracicaba, 1999.

MARQUES, A. M. M.; DONIDA, M. W.; ROCHA, S. C. S. Effect of solid surface energy on particles coating and suspension drying. In: 15th INTERNATIONAL DRYING SYMPOSIUM – IDS 2006, Budapest. **Proceedings of the 15th International Drying Symposium**, v. A, p. 177-182.

MARTINS, G. Z. et al. Effect of process variables on fluiddynamics and adhesion efficiency during spouted bed coating of hard gelatine capsules. **Chemical Engineering and Processing**, Lausanne, v. 47, p. 2238–2246, 2008.

MATHUR, K. B.; EPSTEIN, N. Spouted beds. New York: Academic Press, 1974. 304 p.

MATHUR, K. B.; GISHLER, P. E. A study of the application of the spouted bed technique to wheat drying. Journal of Applied Chemistry, v. 5, p. 624, 1955. Apud: MATHUR, K. B; EPSTEIN, N. **Spouted Beds**. New York: Academic Press, 1974. 304 p.

MEDEIROS, M. F. D. et al. Drying of pulps of tropical fruits in spouted bed: effect of composition on dryer performance. **Drying Technology**, Philadelphia, v. 20, n. 4/5, p. 855-881, jun. 2002.

MEISEN, A.; MATHUR, K. B. Production of sulphur coated urea by the spouted bed process. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON FERTILIZERS, 1978, **Proceedings** of the International Conference on Fertilizers, v. 1, p. 2-18.

MOTHÉ, C. G.; AZEVEDO, A. D. Análise térmica de materiais. Editora: iEditora, São Paulo, 2002, 299 p.

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

OLIVEIRA, H. V. A.; PEIXOTO, M. P. G.; FREITAS, L. A. P. Study on the efficiency of hard gelatine capsules coating in a spouted bed. **Drying Technology**, Philadelphia, v. 23, p. 2039-2053, 2005.

OVERREIN, L. N; MOE, P. G. Factors affecting urea hydrolysis and ammonia volatilization in soil. In: SOIL SCIENCE OF AMERICA, Madison, 1967. **Proceedings Soil Science of America**, v. 31, p. 57-61, 1967.

OWER, E.; PANKHURST, R. C. The measurement of air flow. 5 ed. New York: Pergamon Press, 1977, p. 51-54.

PADILHA, C. S. Uniformidade de aplicação de fertilizantes com diferentes características físicas. Relatório de estágio do curso de Agronomia. Universidade Federal de Santa Catarina, 2005.

PALLAI, I.; NÉMETH, J. Analysis of flow forms in a spouted bed apparatus by the socalled phase diagram. In: INTERNATIONAL CONGRESS CHEMICAL ENGINEER (CHISA), Praga, 1969. Proceedings International Congress Chemical Engineer, v. 3.

PALLAI-VERSÁNYI, E.; TÓTH, J.; GYENIS, J. Drying of suspensions and solutions on inert particle surface in mechanically spouted bed dryer. **China Particuology**, Singapore, v. 5, n. 5, p. 337-344, oct. 2007.

PARISE, M. R. Aplicação da distribuição espectral normal em leito fluidizado gássólido. 2007. 131 f.. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2007.

PAULO FILHO, M.; ROCHA, S.C.S.; LISBOA, A.C.L. Modeling and experimental analysis of polydispersed particles coating in spouted bed. Chemical Engineering and Processing, Lausanne, v. 45, n. 11, p. 965-972, 2006.

PORTER, S. C. Applications in film-coating technology. Controlled Release Symposium. Philadelphia, jan. 1988.

PENATTI, C. P. et al. Efeitos da aplicação de vinhaça e nitrogênio na soqueira da cana-de-açúcar. Boletim Técnico Copersucar, São Paulo, v. 44, p. 32-38. 1988.

RATTES, A. L. R.; OLIVEIRA, W. P. Spray drying conditions and encapsulating composition effects on formation and properties of sodium diclofenac microparticles. **Powder Technology**, Lausanne, v. 171, p. 7-14, 2007.

ROCHA, S. C. S. Recobrimento de comprimidos. In: FREIRE, J. T.; SARTORI, D. J. M. **Tópicos especiais em secagem.** São Carlos: UFSCAR, 1992. v. 1, p. 297-330.

91

RODRIGUES, M. B. Volatilização, distribuição e nitrificação da amônia proveniente da uréia aplicada em amostras de solo. 1983. 84 f.. Dissertação (Mestrado em solos e Nutrição de Plantas) - Escola Superior de Agricultura "Luiz Queiroz", Universidade de São Paulo, Piracicaba, 1983.

RODRIGUES, M. B.; KIEHL, J. C. Volatilização de amônia após o emprego de uréia em diferentes doses e modos de aplicação. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 10, n. 1, p. 37-43, 1986.

ROSSETTO, A. J. Utilização agronômica dos subprodutos e resíduos da indústria açucareira e alcooleira. In: PARANHOS, S. B. **Cana-de-açúcar: cultivo e utilização**. Campinas: Fundação Cargill, 1987. v. 2, cap. 4, p. 435-504.

SANZ-COBENA, A. et al. An inhibitor of urease activity effectively reduces ammonia emissions from soil treated with urea under Mediterranean conditions. Agriculture, Ecosystems & Environment, Amsterdam, v. 126, n. 3/4, p. 243-249, jul. 2008.

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

TSUTSUMI, A., NAKAMOTO, S., MINEO, T. YOSHIDA, K. A novel fluidized-bed coating of fine particles by rapid expansion of supercritical fluid solutions. **Powder Technology**, Lausanne, v. 85, n. 3, p. 275-278, dec. 1995.

UTINO, E. L. Recobrimento polimérico m leito de jorro: avaliação e correlação do crescimento das partículas com a adesão e as condições de operação. Relatório FAPESP. 2007. 46p.

VAUGHAN, P.; DONOHUE, J. The structure of urea. Interatomic distances and resonance in urea and related compounds. **Acta Crystallography**, Malden, v. 5, p. 530-535, 1952.

VIEIRA, M. G. A.; ROCHA, S. C. S. Influence of the liquid saturation degree on the fluid dynamics of spouted-bed coater. **Chemical Engineering and Processing**, Lausanne, v. 43, n. 10, p. 1275-1280, oct. 2004.