

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PAMPA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA**  
**ÁREA DE CONCENTRAÇÃO FENÔMENOS DE TRANSPORTE**

**TAMÍRIS PACHECO DA COSTA**

**AVALIAÇÃO DA FLUIDODINÂMICA E DO RECOBRIMENTO DE GRÂNULOS  
DE UREIA EM LEITO DE JORRO PARA MINIMIZAR AS PERDAS DE  
NITROGÊNIO**

**Bagé**  
**2015**

**TAMÍRIS PACHECO DA COSTA**

**AVALIAÇÃO DA FLUIDODINÂMICA E DO RECOBRIMENTO DE  
GRÂNULOS DE UREIA EM LEITO DE JORRO PARA MINIMIZAR  
AS PERDAS DE NITROGÊNIO**

Dissertação apresentada ao programa de Pós  
Graduação *Stricto sensu* em Engenharia da  
Universidade Federal do Pampa, como requisito  
parcial para obtenção do Título de Mestre em  
Engenharia.

Orientadora: Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Gabriela Silveira da Rosa

**Bagé  
2015**

Ficha catalográfica elaborada através do Módulo de Biblioteca do Sistema de Gestão Unificada de Recursos Institucionais - UNIPAMPA.

d837a

da Costa, Tamiris Pacheco

AVALIAÇÃO DA FLUIDODINÂMICA E DO RECOBRIMENTO DE GRÂNULOS DE UREIA EM LEITO DE JORRO PARA MINIMIZAR AS PERDAS DE NITROGÊNIO / Tamiris Pacheco da Costa.

103 p.

Dissertação(Mestrado)-- Universidade Federal do Pampa, MESTRADO EM ENGENHARIAS, 2015.

"Orientação: Gabriela Silveira da Rosa".

1. Leito de jorro. 2. Recobrimento de ureia. 3. Caracterização de partículas. 4. Volatilização de nitrogênio. 5. Função desejabilidade.

I. Título.

**TAMÍRIS PACHECO DA COSTA**

**AVALIAÇÃO DA FLUIDODINÂMICA E DO RECOBRIMENTO DE  
GRÂNULOS DE UREIA EM LEITO DE JORRO PARA MINIMIZAR AS  
PERDAS DE NITROGÊNIO**

Dissertação apresentada ao programa de Pós  
Graduação *Stricto sensu* em Engenharia da  
Universidade Federal do Pampa, como requisito  
parcial para obtenção do Título de Mestre em  
Engenharia.

Área de concentração: Fenômenos de Transporte

Dissertação defendida e aprovada em: 12 de junho de 2015.

Banca examinadora:



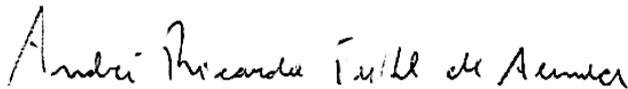
---

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Gabriela Silveira da Rosa  
Orientadora  
UNIPAMPA



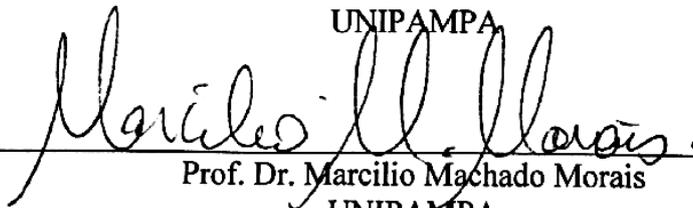
---

Prof. Dr. Luiz Antonio de Almeida Pinto  
FURG



---

Prof. Dr. André Ricardo Felkl de Almeida  
UNIPAMPA



---

Prof. Dr. Marcilio Machado Morais  
UNIPAMPA

Dedico este trabalho a minha família pelo incentivo e apoio, aos meus pais que nunca pouparam esforços para investir em minha educação e ao meu filho por ser minha maior fonte de motivação.

## AGRADECIMENTOS

A Deus, ao permitir-me chegar até aqui e pela oportunidade de evoluir. Por me dar uma família valiosa e por colocar em meu convívio pessoas tão especiais.

Aos meus pais, Jorge e Marioneida, pelo carinho, dedicação, paciência, estímulo, exemplo e principalmente pelo amor que vocês dedicaram a mim durante esta jornada. Esta conquista também é de vocês.

A minha orientadora, Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Gabriela Silveira da Rosa, pela competência e tranquilidade que tornaram possível a realização deste trabalho, pela amizade e, sobretudo, pela confiança e incentivos que contribuíram para meu crescimento profissional e pessoal.

A minha avó, Lia, e a dinda, Dioneida, pelo apoio, dedicação e por serem exemplos na construção dos meus valores e princípios.

Ao meu filho, Thael, as minhas desculpas pelos momentos de ausência. Obrigada por tudo que me ensina e por fazer de mim uma pessoa melhor.

Ao meu namorado, Natanael, pelo abraço reconfortante nos momentos de angústia e companheirismo em todos os demais momentos.

Aos professores do curso de engenharia Química da Unipampa, em especial a Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Luciana Machado Rodrigues pela amizade e ajuda no desenvolvimento deste trabalho.

Ao grupo de pesquisa, Engenharia de Processos em Sistemas Particulados da Unipampa, pela construção de novas ideias.

Ao Prof. Dr. André Ricardo Felkl e ao Prof. Dr. Marcílio Machado de Moraes pelos ensinamentos que contribuíram para que eu chegasse até aqui e por me instigarem na busca do conhecimento.

As minhas colegas de laboratório (Fabiola, Bárbara, Gisele e Elizandra) pelos momentos de descontração, apoio, companheirismo, conversas e risadas.

À amiga Fernanda, que sempre incansável ouvia as minhas queixas e as transformava em encorajamento e incentivo.

Aos meus amigos de longa data, muito obrigada por sempre estarem comigo, me apoiando nas minhas decisões e tornando minha vida mais alegre.

Ao CNPQ e ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia da Unipampa pelo apoio financeiro e oportunidade de realizar o curso de mestrado.

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

"Porque ter a mente boa não é o bastante; o principal é aplicá-la bem. As maiores almas são capazes tanto das maiores virtudes quanto dos maiores vícios, e aqueles que marcham lentamente podem avançar muito mais, se seguirem o caminho certo, do que os que correm, porém, dele se afastam."

DESCARTES, Discurso sobre o método

## RESUMO

O papel positivo dos fertilizantes foi comprovado como o fator que, isoladamente, mais contribui para o aumento da produtividade agrícola. O nitrogênio ocupa posição de destaque dentre os elementos essenciais ao desenvolvimento das espécies vegetais, fornecido geralmente através da aplicação da ureia. No entanto, o nitrogênio presente na ureia apresenta alta susceptibilidade à volatilização, que pode chegar a 80 % em algumas condições. Para que haja a minimização destas perdas, o recobrimento da ureia é uma estratégia que vem sendo muito difundida atualmente. Este trabalho teve como objetivo realizar o estudo da fluidodinâmica dos grânulos de ureia em leito de jorro e estudar o processo de recobrimento utilizando uma suspensão polimérica que proporcione uma liberação lenta do nitrogênio presente na ureia. As etapas deste estudo compreenderam: realizar a caracterização física das partículas de ureia; formular e caracterizar uma suspensão que possa ser utilizada no recobrimento de ureia e que seja composta por insumos de baixo custo; caracterizar o filme de recobrimento; estudar a fluidodinâmica das partículas no leito de jorro; utilizar um planejamento experimental fatorial do tipo composto central rotacional para o estudo do recobrimento; avaliar a taxa de liberação de nitrogênio por volatilização; e caracterizar o produto obtido. As variáveis estudadas no planejamento experimental fatorial foram: vazão da suspensão de recobrimento e temperatura do ar de entrada; e como respostas foram avaliadas a eficiência do recobrimento, o crescimento da partícula e a redução da volatilidade do nitrogênio presente na ureia. Os resultados mostraram que o rendimento do recobrimento variou de 17 a 46 %, enquanto o crescimento das partículas ficou entre 0,8 e 4,4 %. O filme de recobrimento proporcionou uma diminuição das perdas por volatilização de nitrogênio para todas as condições do planejamento experimental fatorial, em que o percentual de redução da volatilidade ficou entre de 11 e 50 %. O perfil de liberação do nitrogênio volatilizado durante o período analisado de 14 dias apresentou um pico de volatilização no terceiro dia. Este comportamento foi observado com menos intensidade para a ureia recoberta, demonstrando que o filme de recobrimento foi efetivo no controle da liberação do nitrogênio contido no interior da partícula. As análises obtidas por microscopia demonstraram que o filme de recobrimento envolveu a partícula conforme o esperado. As condições ótimas de temperatura do ar de entrada e vazão da suspensão foram estimadas com base na função desejabilidade.

Palavras-chave: leito de jorro, recobrimento de ureia, caracterização de partículas, volatilização de nitrogênio, função desejabilidade.

## ABSTRACT

The positive role of the fertilizers was proven as the factor that alone contributes most to increasing agricultural productivity. The nitrogen occupies a prominent position among the essential elements for the development of the vegetais species, usually provided through the application of urea. However, the nitrogen present in the urea is highly susceptible to volatilization, which can reach 80 % in some conditions. So the minimization of these losses can be performed by the lining of urea, a strategy that has been very utilized today. This work aims to conduct the study of fluid dynamics of urea granules in spouted bed and study the coating process using a polymer suspension that provides a slow release of nitrogen present in the urea. The steps of this study include: performed the physical characterization of urea particles; formulate and characterize a suspension that can be used in the coating of urea and is composed of inexpensive ingredients; characterize the coating film; study the particle fluid dynamics in spouted bed; use a central composite rotational design to coating study; evaluate the nitrogen release rate by volatilization; and characterize the product obtained. The variables studied in the experimental factorial design were: coating suspension flow rate and inlet air temperature; and the responses were evaluated as coating efficiency, particle growth and the volatility of the nitrogen present in the urea. The results showed that the yield obtained for the experimental design was from 17 to 46 %, while the growth of the particles was between 0.8 and 4.4 %. The coating film showed a decrease in nitrogen volatilization losses for all of the experimental factorial conditions, where the volatility reduction percentage was between 11 and 50 %. The release profile of nitrogen volatilized during the analysis period of 14 days presented a peak of volatilization on the third day. This behavior was observed with less intensity for the coated urea, demonstrating that the coating film was effective in controll nitrogen release contained within the particle. The analysis obtained by microscopy demonstrated that coating the film involved the particle as expected. The optimum conditions of inlet air temperature and suspension flow rate were estimated based on the desirability function.

Keywords: spouted bed, urea coating, particle characterization, nitrogen volatilization, desirability function.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 - Mapa da fertilidade do solo no Brasil.....	5
Figura 3.2 - Consumo de nutrientes com aplicações parceladas de fertilizante.....	9
Figura 3.3 - Camadas de recobrimento de um grânulo de fertilizante. ....	13
Figura 3.4 - Ureia revestida com enxofre. ....	14
Figura 3.5 - Ureia revestida com polímero.....	14
Figura 3.6 - Comportamento esperado no fertilizante de liberação controlada.....	15
Figura 3.7 - Equipamento de recobrimento por fluxo de ar. ....	20
Figura 3.8 - Dimensões características do leito de jorro convencional.....	24
Figura 3.9 - Regiões fluidodinâmicas no leito de jorro. ....	24
Figura 3.10 - Curva característica para o leito de jorro. ....	26
Figura 4.1 - Equipamento utilizado para picnometria a gás Hélio. ....	35
Figura 4.2 - Aparato para medição do ângulo de repouso.....	38
Figura 4.3 - Metodologia para formulação da suspensão utilizando cera de abelha como plastificante.....	39
Figura 4.4 - Metodologia para formulação da suspensão utilizando glicerol como plastificante. ....	39
Figura 4.5 - Agitador mecânico e chapa de aquecimento.....	42
Figura 4.6 - Procedimento experimental de preparação dos filmes. ....	43
Figura 4.7 - Representação do equipamento experimental utilizado para os ensaios de recobrimento.....	44
Figura 4.8 - Leito de jorro utilizado nos experimentos. ....	45
Figura 4.9 - Montagem do bico atomizador utilizado nos experimentos de recobrimento (a: fotografia ilustrativa, b: desenho das peças que compõem o bico atomizador).....	45
Figura 4.10 - Aparato experimental para determinação da volatilização da amônia. ....	51
Figura 4.11 - Aparatos mantidos com controle de temperatura. ....	52
Figura 4.12 - Equipamento utilizado para a destilação da amônia.....	53
Figura 5.1 - Distribuição granulométrica da ureia.....	56
Figura 5.2 - Micrografias da superfície dos filmes com magnitude de 250X.....	59

Figura 5.3 - Variação da massa específica da suspensão em função da temperatura.....	60
Figura 5.4 - Variação do pH da suspensão em função da temperatura. ....	61
Figura 5.5 - Queda de pressão no leito de jorro sem partículas em função da velocidade do ar de entrada.....	61
Figura 5.6 - Curva fluidodinâmica da ureia em leito de jorro, carga mássica de 500 g.....	62
Figura 5.7 - Curva fluidodinâmica da ureia em leito de jorro, carga mássica de 1000 g.....	62
Figura 5.8 - Curva fluidodinâmica da ureia em leito de jorro, carga mássica de 1500 g.....	63
Figura 5.9 - Curva fluidodinâmica da ureia em leito de jorro, carga mássica de 2000 g.....	63
Figura 5.10 - Diagrama de Pareto dos efeitos padronizados para a eficiência do processo. ....	66
Figura 5.11 - Distribuição dos resíduos do modelo gerado para a eficiência do processo.....	68
Figura 5.12 - Superfície de resposta e curvas de contorno para eficiência do processo. ....	69
Figura 5.13 - Diagrama de Pareto dos efeitos padronizados para o crescimento da partícula. ....	70
Figura 5.14 - Distribuição dos resíduos do modelo gerado para o crescimento da partícula... ..	71
Figura 5.15 - Superfície de resposta e curvas de contorno para o crescimento da partícula....	72
Figura 5.16 - Temperatura do ar de saída no leito em função do tempo de processo de recobrimento.....	73
Figura 5.17 - Umidade do ar na saída do ciclone em função do tempo de processo de recobrimento.....	73
Figura 5.18 - Micrografias da superfície das partículas de ureia antes e após o recobrimento, com magnitude de 250X, inteiras e em corte transversal.....	76
Figura 5.19 - Aparência da ureia sem e com recobrimento após 14 dias de liberação.....	79
Figura 5.20 - Perfil de liberação do nitrogênio volatilizado e da variação do pH do solo .....	79
Figura 5.21 - Diagrama de Pareto dos efeitos padronizados para a redução da volatilidade. ...	81
Figura 5.22 - Superfície de resposta e curvas de contorno para a redução da volatilidade.....	82
Figura 5.23 - Perfil dos valores preditos e desejabilidade para a eficiência, crescimento e redução da volatilidade.....	84
Figura 5.24 - Superfície de resposta da função desejabilidade global ( <i>D</i> ).....	85
Figura 5.25 - Micrografias da ureia durante a cinética de crescimento, com ampliação de 250X, inteiras e em corte transversal (a: 1 min, b: 3 min; c: 5 min; d: 10 min; e: 15 min; f: 20 min) .....	86

## LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1 - Composições das suspensões utilizadas nos ensaios preliminares (% P/P).....	39
Tabela 4.2 - Composições das suspensões utilizadas no segundo ensaio (% P/P).....	41
Tabela 4.3 - Variáveis e níveis utilizados no planejamento experimental fatorial.....	48
Tabela 4.4 - Planejamento experimental utilizado nos ensaios de recobrimento.....	48
Tabela 4.5 - Caracterização do solo utilizado na análise de volatilidade.....	50
Tabela 5.1 - Caracterização das partículas de ureia.....	55
Tabela 5.2 - Concentração de sólidos das suspensões preliminares.....	57
Tabela 5.3 - Concentração de sólidos das suspensões do segundo ensaio.....	58
Tabela 5.4 - Parâmetros fluidodinâmicos obtidos experimentalmente em leito de jorro.....	64
Tabela 5.5 - Matriz das variáveis independentes e das respostas para os ensaios de recobrimento.....	65
Tabela 5.6 - Análise de variância para a eficiência do recobrimento.....	67
Tabela 5.7 - Análise de variância para o crescimento da partícula.....	71
Tabela 5.8 - Ângulo de repouso das partículas de ureia antes e após o processo de recobrimento.....	75
Tabela 5.9 - Total de nitrogênio liberado após um período de 14 dias.....	78
Tabela 5.10 - Análise de variância para a redução da volatilidade.....	82
Tabela 5.11 - Parâmetros utilizados na otimização simultânea das respostas.....	83

## LISTA DE QUADROS

Quadro 3.1 - Parâmetros de processo envolvidos no recobrimento de partículas por aspersão. .....	28
---	----

## LISTA DE SIGLAS

2DSB – Leito de jorro bidimensional

A – Alvo ótimo

AAS – Ácido acetil salicílico

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas

AOAC – Association of Official Analytical Chemists

C – Ponto Central

CAP – Ftalato acetato de celulose

CNPQ – Conselho Nacional de Pesquisa

CSB – Leito de jorro convencional

DCPD – Diciclopentadieno

DCCR – Delineamento composto central rotacional

DTSB – Leito de jorro com tubo interno

EMBRAPA – Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária

EUA – Estados Unidos da América

F – Fisher

FISPQ – Ficha de Informações de Segurança de Produtos Químicos

FURG - Universidade Federal do Rio Grande

JSB – Leito de jorro diluído

LI – Limite inferior

LM – Limite médio

LS- Limite superior

NPK – Nitrogênio, fósforo e potássio

pH – Potencial hidrogeniônico

SCU – Ureia recoberta por enxofre

TVA – Tennessee Valley Authority

UNIPAMPA – Universidade Federal do Pampa

UR – Umidade relativa

USP – Universidade Estadual de São Paulo

VFB – Leito vibro-jorrado

## LISTA DE SÍMBOLOS

$b_i$	coeficiente	[-]
$C_s$	concentração de sólidos	[M.M <sup>-1</sup> ]
$d$	desejabilidade individual	[-]
$\bar{d}$	diâmetro médio	[L]
$\bar{d}_m$	diâmetro médio da abertura das peneiras	[L]
$d_p$	diâmetro da partícula	[L]
$D$	desejabilidade global	[-]
$D_c$	diâmetro da parte cilíndrica	[L]
$D_i$	diâmetro da entrada do leito	[L]
$F_{n-i}$	pontos de percentagem da distribuição de Fisher	[-]
$H$	altura total do leito	[L]
$H_c$	altura da parte cônica	[L]
$H_e$	altura do leito estático	[L]
$H_{jm}$	altura equivalente na condição de jorro mínimo	[L]
$i$	constante	[-]
$m$	massa da amostra	[M]
$m_0$	carga mássica inicial	[M]
$m_a$	massa de água contida na amostra	[M]
$m_f$	carga mássica após o recobrimento	[M]
$m_{ss}$	massa de sólidos secos	[M]
$m_t$	massa total	[M]
$MQ_r$	média quadrática dos resíduos	[-]
$MQ_R$	média quadrática da regressão	[-]
$n$	número de partículas	[-]
$N$	normalidade teórica da solução	[N]
$q$	velocidade do ar de jorro	[L.T <sup>-1</sup> ]
$q_{jm}$	velocidade de jorro mínimo	[L.T <sup>-1</sup> ]
$R$	redução da volatilidade	[%]
$s$	coeficiente	[-]
$SQ_{ep}$	soma quadrática do erro puro	[-]
$SQ_R$	soma quadrática da regressão	[-]

$SQ_T$	soma quadrática total	[-]
$t$	tempo	[T]
$T_{ar}$	temperatura do ar	[ $\theta$ ]
$U$	umidade da amostra em base úmida	[%]
$V'$	volume de NaOH gasto na prova em branco	[L <sup>3</sup> ]
$V^*$	volume de NaOH gasto na titulação	[L <sup>3</sup> ]
$\bar{V}$	valor real médio	[-]
$V_{nível+1}$	valor real do nível codificado + 1	[-]
$V_{nível-1}$	valor real do nível codificado - 1	[-]
$V_{total}$	volume total da partícula	[L <sup>3</sup> ]
$x_i$	variável codificada	[-]
$x_m$	fração mássica retida na peneira	[-]
$W_{ar\ de\ jorro}$	vazão do ar de jorro	[M.T <sup>-1</sup> ]
$W_s$	vazão da suspensão	[L <sup>3</sup> .T <sup>-1</sup> ]
$\hat{y}$	resposta predita	[-]

### Gregas

$\Delta h$	altura diferencial manométrica	[L]
$\Delta P$	queda de pressão	[M.T <sup>-2</sup> .L <sup>-1</sup> ]
$\Delta P_{jm}$	queda de pressão em condição de jorro mínimo	[M.T <sup>-2</sup> .L <sup>-1</sup> ]
$\Delta P_{máx}$	máxima queda de pressão	[M.T <sup>-2</sup> .L <sup>-1</sup> ]
$\delta_{exp}$	crescimento da partícula experimental	[%]
$\varepsilon$	porosidade do leito	[-]
$\eta$	eficiência do processo	[%]
$\rho_{ap}$	massa específica aparente	[M.L <sup>-3</sup> ]
$\rho_g$	massa específica do gás	[M.L <sup>-3</sup> ]
$\rho_{real}$	massa específica real	[M.L <sup>-3</sup> ]
$\rho_s$	massa específica do sólido	[M.L <sup>-3</sup> ]
$\tau$	coeficiente	[-]

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
<b>2 OBJETIVOS .....</b>	<b>3</b>
<b>2.1 Objetivo Geral .....</b>	<b>3</b>
<b>2.2 Objetivos Específicos.....</b>	<b>3</b>
<b>3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>4</b>
<b>3.1 Fertilizantes.....</b>	<b>4</b>
<b>3.1.1 Ureia.....</b>	<b>7</b>
<b>3.1.2 Perdas de Amônia por Volatilização.....</b>	<b>8</b>
<b>3.1.3 Método para Estimar a Volatilização da Amônia .....</b>	<b>10</b>
<b>3.1.4 Fertilizantes de Liberação Lenta e Controlada .....</b>	<b>12</b>
<b>3.2 Recobrimento de Partículas.....</b>	<b>16</b>
<b>3.2.1 Materiais de Recobrimento Poliméricos.....</b>	<b>17</b>
<b>3.2.2 Técnicas de Recobrimento .....</b>	<b>20</b>
<b>3.3 Leito de Jorro.....</b>	<b>23</b>
<b>3.3.1 Recobrimento de Partículas em Leito de Jorro .....</b>	<b>28</b>
<b>3.3.2 Recobrimento de Ureia em Leito de Jorro.....</b>	<b>32</b>
<b>4 MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>35</b>
<b>4.1 Materiais.....</b>	<b>35</b>
<b>4.2 Caracterização das Partículas .....</b>	<b>35</b>
<b>4.2.1 Massa Específica da Partícula .....</b>	<b>35</b>
<b>4.2.2 Diâmetro Médio .....</b>	<b>36</b>
<b>4.2.3 Porosidade do Leito de Partículas.....</b>	<b>37</b>
<b>4.2.4 Ângulo de Repouso Estático .....</b>	<b>37</b>
<b>4.2.5 Análise de Umidade.....</b>	<b>38</b>
<b>4.3 Formulação e Preparo da Suspensão de Recobrimento.....</b>	<b>38</b>
<b>4.4 Preparação dos Filmes .....</b>	<b>42</b>
<b>4.5 Caracterização da Suspensão de Recobrimento.....</b>	<b>43</b>
<b>4.6 Sistema Experimental de Recobrimento .....</b>	<b>44</b>
<b>4.6.1 Estudo Fluidodinâmico das Partículas de Ureia.....</b>	<b>46</b>

4.6.2 Ensaio de Recobrimento .....	46
4.6.3 Planejamento Experimental .....	47
4.6.3.1 Eficiência do Processo .....	49
4.6.3.2 Crescimento da Partícula.....	49
4.7 Análise do Produto Obtido .....	50
4.7.1 Caracterização Física e Análise Morfológica das Partículas.....	50
4.7.2 Determinação da Volatilidade do Nitrogênio.....	50
4.7.3 Determinação do Nitrogênio Total.....	52
4.8 Otimização das Variáveis Independentes.....	53
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>55</b>
5.1 Caracterização das Partículas .....	55
5.2 Formulação da Suspensão .....	57
5.3 Caracterização da Suspensão .....	60
5.4 Estudo Fluidodinâmico .....	61
5.5 Recobrimento em Leito de Jorro .....	65
5.5.1 Análise Estatística para a Eficiência do Recobrimento .....	66
5.5.2 Análise Estatística para o Crescimento da Partícula .....	69
5.6 Monitoramento das Propriedades do Ar.....	72
5.7 Análise do Produto Obtido .....	75
5.7.1 Ângulo de Repouso .....	75
5.7.2 Análise da Morfologia do Recobrimento.....	75
5.7.3 Análise de Volatilidade do Nitrogênio .....	77
5.7.4 Análise Estatística para a Redução da Volatilidade.....	77
5.8 Otimização das Variáveis Independentes pela Função Desejabilidade.....	83
5.9 Cinética do Crescimento da Partícula .....	85
<b>6 CONCLUSÃO.....</b>	<b>87</b>
<b>SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS.....</b>	<b>89</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>90</b>
<b>APÊNDICE A: Dados Experimentais de Umidade.....</b>	<b>100</b>
<b>APÊNDICE B: Dados Experimentais da Vazão da Suspensão de Recobrimento.....</b>	<b>102</b>
<b>ANEXO A: Classificação de Geldart .....</b>	<b>103</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Atualmente, o aumento da população acarretou a necessidade do aumento das produções de alimentos e energia. Dessa forma, cresce também a necessidade de maiores quantidades de nutrientes ao solo, resultando em maior demanda por fertilizantes (MOTA, 2013).

Os dez campi da Universidade Federal do Pampa (UNIPAMPA) estão localizados na Mesorregião do Sudoeste do Rio Grande do Sul. A economia desta região é baseada principalmente na pecuária e na agricultura. Segundo Streck (2002), a composição vegetativa é constituída por pampas com floras gramináceas rasteiras e o solo apresenta baixa disponibilidade de nutrientes, requerendo práticas conservacionistas intensivas e aplicação de elevados níveis de corretivos e fertilizantes.

Entre os diversos nutrientes necessários ao bom desenvolvimento das culturas agrícolas, o nitrogênio destaca-se como elemento fundamental e indispensável, atuando na manutenção e aumento da produtividade. O fertilizante de maior concentração de nitrogênio utilizado no Brasil é a ureia, entretanto, como desvantagens, este fertilizante possui alta susceptibilidade à lixiviação e volatilização do nitrogênio, fazendo com que a eficiência seja prejudicada, sendo observadas perdas de até 80 % do total do fertilizante aplicado no solo (DUARTE, 2007).

Segundo Cantarella (2007), muitas estratégias estão sendo desenvolvidas com o objetivo de minimizar as perdas de nitrogênio. Dentre estas estratégias, está incluído o uso da ureia recoberta, também conhecidos como fertilizantes de liberação lenta ou controlada.

Os fertilizantes de liberação controlada são produtos com propriedades de dissolução mais lenta no solo, obtidos através do recobrimento do fertilizante com materiais pouco permeáveis. A finalidade do encapsulamento é formar uma camada protetora contra os agentes causadores da perda de nutrientes e que esta proteção não interfira na disponibilização do nutriente à planta (VITTI; REIRINCHS, 2007).

Para fabricação deste tipo de fertilizante, um dos principais métodos é recobri-lo com um material pouco solúvel em água ou semipermeável com microporos. Isto controla a entrada e saída da água e, portanto, a taxa de dissolução dos nutrientes contidos dentro da cápsula, sincronizando a liberação de nutrientes de acordo com as necessidades das plantas (BORSARI, 2013).

De acordo com Tunala (2005), a utilização da técnica de recobrimento de partículas para aplicação em liberação controlada envolve um conhecimento global das condições de processo, principalmente quanto às características da camada encapsulante. Conforme Blaylock (2007), o recobrimento deste fertilizante com polímeros é muito empregado, onde a liberação se dá através da difusão pela camada de cobertura, determinada pela característica química do polímero, da espessura, do processo de cobertura e da temperatura do meio.

A tecnologia de recobrimento de partículas envolve o desenvolvimento de composições de recobrimento, processos e equipamentos para recobrir. Porém, de acordo com Ravagnani (2003), o dimensionamento desses equipamentos não é uma tarefa simples, sendo escassos os estudos relativos à influência de detalhes construtivos sobre o desempenho do equipamento e estabilidade do processo.

Os equipamentos mais utilizados para a operação de recobrimento são o tambor rotativo e leito de jorro nas suas diferentes conformações. O leito de jorro é um equipamento que devido à boa movimentação das partículas e ao ótimo contato fluido-partículas, tem sido tema de diversos trabalhos de recobrimento (MATHUR; EPSTEIN, 1974).

No leito de jorro, o recobrimento é feito pela movimentação das partículas por uma corrente de gás ascendente sobre as quais é pulverizada uma suspensão de recobrimento utilizando um bico atomizador. Neste caso, o recobrimento é caracterizado pelo crescimento que ocorre em torno da partícula, na qual a suspensão atomizada colide e adere-se à superfície formando camadas concêntricas, num processo simultâneo de umedecimento e secagem (SILVA, 2003).

Segundo Rezende (2007), o desempenho de um equipamento de recobrimento é avaliado com base em três critérios: qualidade do produto, eficiência do processo e tempo de processamento. Deste modo, a operação de recobrimento é considerada ótima quando o produto obtido apresenta a qualidade pretendida, apresentando um mínimo de aglomerados de partículas e liberação do material ativo dentro das especificações desejadas.

Diversos estudos comprovaram que a produtividade das culturas pode ser mantida utilizando cerca de 70 % da quantidade de ureia revestida em relação à ureia comum. Apesar dos dados mostrarem que os produtos mencionados podem levar a menores perdas e aumentar a eficiência agrônômica, ambiental e econômica, estes fertilizantes não são utilizados com frequência (BORSARI, 2013).

Segundo Arrobas *et al.* (2011), na maioria das vezes os fertilizantes de liberação controlada têm um preço significativamente mais elevado em comparação aos fertilizantes convencionais. Estes custos mais elevados decorrem geralmente devido aos processos complexos de industrialização, agregação do custo do material de recobrimento, baixa escala de produção e exigência de experimentação agrícola na venda do produto.

No entanto, a expectativa é de que a descoberta de produtos novos e, mais baratos, bem como a maior conscientização dos problemas ambientais, proporcione o reconhecimento da maior eficiência agrônômica desses fertilizantes. Finalmente, o que deverá convencer o produtor rural a optar pelo uso desses fertilizantes de liberação controlada será a economia de tempo e mão-de-obra, além de menores riscos (BLAYLOCK, 2007).

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 Objetivo Geral

Realizar o estudo da fluidodinâmica dos grânulos de ureia em leito de jorro e estudar o processo de recobrimento utilizando uma suspensão que proporcione uma liberação lenta do nitrogênio presente na ureia.

### 2.2 Objetivos Específicos

Realizar a caracterização física das partículas de ureia;

Formular e caracterizar uma suspensão que possa ser utilizada no recobrimento de ureia e que seja composta por insumos de baixo custo;

Caracterizar o filme de recobrimento;

Estudar a fluidodinâmica da partícula no leito de jorro, identificando uma condição adequada para o estudo experimental de recobrimento;

Realizar o estudo do recobrimento de ureia utilizando a técnica do planejamento experimental fatorial. As variáveis estudadas no planejamento experimental fatorial foram: vazão da suspensão de recobrimento e temperatura do ar de entrada; e como respostas: a eficiência do recobrimento, o crescimento da partícula e a volatilidade do nitrogênio presente na ureia;

Avaliar a taxa de liberação do nitrogênio para a ureia sem e com recobrimento;

Caracterizar o produto obtido através da determinação da umidade, diâmetro médio de *Sauter*, ângulo de repouso e avaliação da morfologia do recobrimento;

Realizar a otimização das condições de operação, para as variáveis de resposta definidas no planejamento experimental fatorial, através da utilização da função desejabilidade e, para essas condições, avaliar a morfologia do crescimento da partícula.

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O estudo do processo de recobrimento de partículas divide-se em diversas etapas que enfocam primariamente, o conhecimento de todos os parâmetros do processo e propriedades dos materiais envolvidos, e a maneira pela qual a relação entre estes parâmetros e propriedades afeta as características do produto final.

Esta revisão da literatura trata este tema dividindo os estudos relativos a esta metodologia em tópicos, de modo a dar a visão mais ampla destes processos na atualidade, definindo as relações entre os parâmetros e condições de operação.

#### 3.1 Fertilizantes

De acordo com a literatura, as plantas para sobreviver, necessitam de luz, ar, água, temperatura adequada e dos seguintes elementos minerais: nitrogênio, fósforo, potássio, cálcio, magnésio, enxofre, boro, cloro, cobre, ferro, manganês, molibdênio e zinco. Esses elementos, e mais o carbono, o hidrogênio e o oxigênio, presentes no ar e na água, constituem os nutrientes essenciais aos vegetais (ALCARDE; GUILDOLIN; LOPES, 1998).

Em relação à função de fornecedor de nutrientes, os solos podem ser ricos ou pobres nesses nutrientes, e solos ricos são empobrecidos com o decorrer da exploração agrícola. A função dos adubos ou fertilizantes é garantir a presença desses nutrientes vegetais no solo.

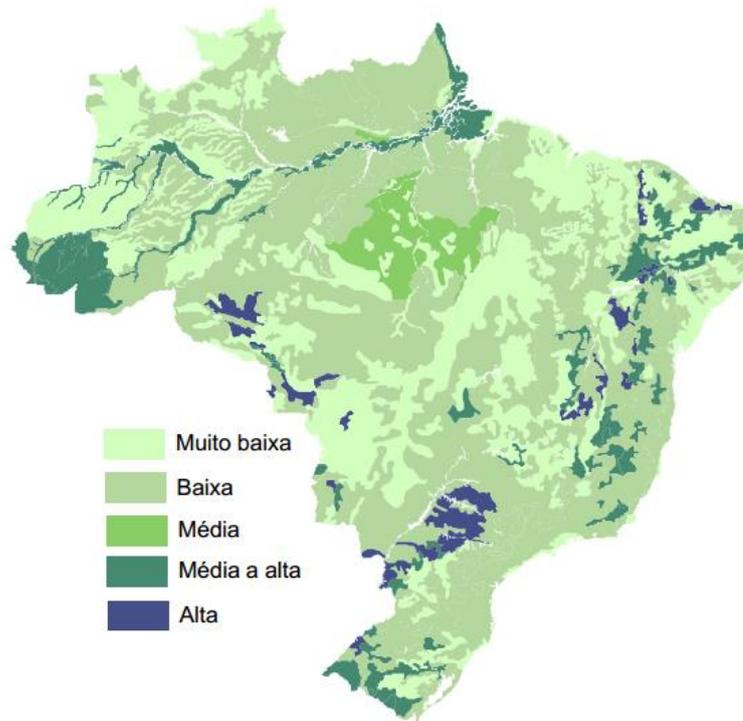
Os fertilizantes estão definidos na legislação brasileira (Decreto 6.894, de 16 de dezembro de 1980) como "substâncias minerais ou orgânicas, naturais ou sintéticas, fornecedoras de um ou mais nutrientes das plantas". Têm como função repor ao solo os elementos retirados em cada colheita, com a finalidade de manter ou mesmo ampliar o seu potencial produtivo.

Os primeiros materiais utilizados pelo homem para melhorar a produtividade de alimentos foram os excrementos de animais. Os chineses, durante 5000 anos, utilizaram esse recurso. Guano é o nome dado às fezes das aves e morcegos quando estas se acumulam em cavernas ou encostas rochosas. Pode ser usado como um excelente fertilizante devido aos seus altos níveis de nitrogênio. No século XIX, o Peru fazia a coleta de guano nas Ilhas Chincha e exportavam para o mercado Europeu. Até o advento de fertilizantes químicos, o guano possuía uma alta demanda, tornando-se um grande negócio e uma fonte de conflito internacional (AMAYO, 2004).

No Brasil, as primeiras fábricas de fertilizantes surgiram nos anos de 1940, com o processo de industrialização do país. Dedicavam-se exclusivamente à mistura NPK, com base em fertilizantes simples importados. Já no ano de 2013, o Brasil era o quarto maior consumidor mundial de fertilizantes, ficando atrás de Estados Unidos, China e Índia, e importando grande parte dos nitrogenados, do potássio e dos fosfatados consumidos internamente (SILVA; LODI; ORLOVICIN, 2013).

O Brasil é um dos poucos países do mundo com enorme potencial para aumentar a sua produção agrícola, seja pelo aumento de produtividade, seja pela expansão da área plantada. De todos os fatores relacionados ao potencial agrícola, o clima e o solo são os mais determinantes. No Brasil, o clima é dos mais favoráveis, dispondo, em abundância, de radiação solar, temperatura adequada e água. Em termos de solo, a área agricultável é extensa. Nestas condições naturais privilegiadas, ocorrem algumas deficiências: certa desuniformidade pluviométrica e solos com acidez elevada e pobres de nutrientes. A Figura 3.1 apresenta o mapa de fertilidade do solo do país.

Figura 3.1 - Mapa da fertilidade do solo no Brasil.



(Fonte: IBGE, 2012).

O conhecimento dos solos permite aumentar a produtividade das lavouras. Através da identificação das deficiências do solo é possível buscar correções do ponto de vista técnico por meio da irrigação e adubação. O papel positivo dos fertilizantes foi comprovado como o

fator que, isoladamente, mais contribui para o aumento da produtividade agrícola. Por essa razão, o Brasil é conceituado como “um país eminentemente agrícola” e que está predestinado a ser o “celeiro do mundo” (ALCARDE; GUILDOLIN; LOPES, 1998).

Ainda de acordo com o Decreto nº 6.894, de 16 de dezembro de 1980, os fertilizantes podem ser classificados em três tipos:

✓ Fertilizante mineral: produto de natureza fundamentalmente mineral, natural ou sintético, obtido por processo físico, químico ou físico-químico, fornecedor de um ou mais nutrientes das plantas.

✓ Fertilizante orgânico: produto de natureza fundamentalmente orgânica, obtido por processo físico, químico, físico-químico ou bioquímico, natural ou controlado, com base em matérias-primas de origem industrial, urbana ou rural, vegetal ou animal, enriquecido ou não de nutrientes minerais.

✓ Fertilizante organomineral: produto resultante da mistura física ou combinação de fertilizantes minerais e orgânicos.

Três dos nutrientes têm se destacado pela aplicação em grandes quantidades: nitrogênio, fósforo e potássio. Esses elementos têm uma grande variedade de funções essenciais no metabolismo das plantas.

O nitrogênio ocupa posição de destaque dentre os elementos essenciais ao desenvolvimento das espécies vegetais (GRASSI FILHO, 2010). Embora o ar que envolve a Terra contenha 78 % de nitrogênio, sua alta estabilidade em função da tripla ligação em condições naturais, o torna um nutriente escasso, já que este não se encontra em formas reativas que são disponíveis às plantas (SOUZA; FERNANDES, 2006).

A fonte natural de nitrogênio no solo é a matéria orgânica. O nitrogênio orgânico precisa sofrer o ataque de micro-organismos para que seja assimilado pelos vegetais. Assim, as bactérias amonificantes transformam o nitrogênio orgânico em nitrogênio amoniacal, e posteriormente as bactérias nitrificantes transformam o nitrogênio amoniacal em nitrogênio nítrico. Essas duas últimas formas de nitrogênio são consideradas diretamente assimiláveis pelos vegetais (PADILHA, 2005).

O nitrogênio amoniacal ( $\text{NH}_4^+$ ), 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 ( $\text{NO}_3^-$ ) 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 nitrogênio é o nutriente mais exigido quantitativamente pela maioria das plantas (1,5 % da massa seca). É relacionado, fisiologicamente, ao metabolismo vegetal das plantas, tais como fotossíntese, respiração, crescimento e produção de folhas, flores e frutos. Nas folhas, o nitrogênio é responsável pela constituição dos cloroplastos (clorofila) e hormônios vegetais, além de participar na síntese de vitaminas (GENUNCIO; NASCIMENTO; MATOS, 2012).

De acordo com Resende *et al.* (2008), as plantas deficientes em nitrogênio apresentam as folhas com uma coloração verde-pálida ou amarelada devida à falta de clorofila. Os ramos são mais finos e em menor número. As folhas caem prematuramente e ocorre necrose no ápice das bordas das folhas inferiores, que murcham e caem antes de secarem completamente. Quando há um suprimento adequado deste nutriente, as plantas crescem rapidamente, ao contrário, quando há deficiência, o crescimento é lento. Por esta razão, o melhoramento da qualidade dos cultivos requer aplicações de nitrogênio para se obter máximas produções.

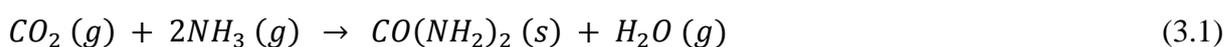
### 3.1.1 Ureia

Apesar de ser o nutriente mais abundante da atmosfera terrestre, o nitrogênio não figura como constituinte de qualquer rocha terrestre. Talvez, seja por este motivo que ele é o elemento mais caro dos fertilizantes, pois, para sua formação são necessárias diversas reações químicas, as quais necessitam de muita energia (MACHADO, 2002).

Tal afirmação é justificada pelo fato da difícil síntese e alto custo energético da formação do  $\text{NH}_3$ . Na reação de transformação do gás  $\text{N}_2$  em 2N são necessários  $2,2 \cdot 10^5$  kcal/kmol para quebrar a molécula de nitrogênio que contém uma tríplice ligação covalente muito estável, que se ligará ao hidrogênio formando a amônia (MACHADO, 2002).

Contudo, a adubação nitrogenada é a maior responsável pela disponibilidade do nitrogênio no solo. As formas em que o nitrogênio se apresenta nos adubos nitrogenados são: nítricas (ex. nitrato de cálcio), amoniacal (nitrato de amônia), orgânica e amídica (ureia). A concentração de nitrogênio nos adubos pode variar desde 82 % na amônia anidra até alguns décimos de 1 % nos adubos orgânicos.

A ureia ( $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ ) é o fertilizante nitrogenado mais usado no Brasil, caracterizada como um dos fertilizantes sólidos granulados de maior concentração de nitrogênio (45 %). A produção industrial da ureia, usada como fertilizante transcorre da reação entre o dióxido de carbono e a amônia, conforme a reação química mostrada pela Equação 3.1.



Como vantagem da utilização da ureia, 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 (MELGAR; CAMOZZI; FIGUEROA, 1999).

Como desvantagens, possui elevada higroscopicidade e susceptibilidade à volatilização. Portanto, ela não deve ser empregada com muita antecedência ao plantio, pois, havendo calor e umidade excessiva, o nitrogênio da ureia 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  $\text{NH}_3$  podem chegar até 80 % em algumas condições, que dependem do manejo do solo e das condições climáticas (MARTHA JR, 1999). Com isso, é de fundamental importância o desenvolvimento de processos de fabricação que possam minimizar as possíveis perdas por volatilização, lixiviação e desnitrificação (BREDA *et al.*, 2010).

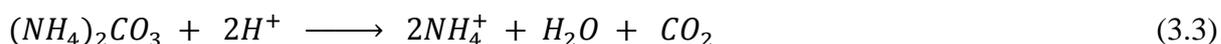
### 3.1.2 Perdas de Amônia por Volatilização

O processo de volatilização de amônia é definido como a transferência da amônia gasosa do solo para a atmosfera (DIEST, 1988). Para que esse processo ocorra é necessário que haja suprimento de amônia próximo à superfície do solo (MARTHA JR *et al.*, 2004). O sistema envolve, inicialmente, a hidrólise da ureia por meio da enzima urease, resultando na formação de carbonato de amônio, visto na Equação 3.2.



A urease é uma enzima extracelular produzida por bactérias e fungos do solo (LANNA *et al.*, 2010). A ureia aplicada pode ser rapidamente hidrolisada em dois ou três dias, dependendo da temperatura e umidade do solo, quantidade e forma pela qual a ureia é aplicada (REYNOLDS; WOLF; ARMBRUSTER, 1987 apud MOTA, 2013).

Devido o carbonato de amônio formado durante a hidrólise da ureia não ser estável, este se decompõe em  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CO}_2$  e água (RAIJ, 2009). Parte da  $\text{NH}_3$  reage com íons  $\text{H}^+$  da suspensão do solo e com íons  $\text{H}^+$  dissociáveis do complexo coloidal, resultando no cátion  $\text{NH}_4^+$ , como mostra a Equação 3.3.



A neutralização da acidez determina a elevação do pH, que pode atingir valores acima de 7 na região próxima aos grânulos do fertilizante aplicado. Esse aumento no pH do solo aumenta a possibilidade da ocorrência da reação do amônio ( $\text{NH}_4^+$ ) com a hidroxila ( $\text{OH}^-$ ) ocasionando as perdas de  $\text{NH}_3$  para a atmosfera (RODRIGUES; KIEHL, 1992). Essa reação é vista pela Equação 3.4.

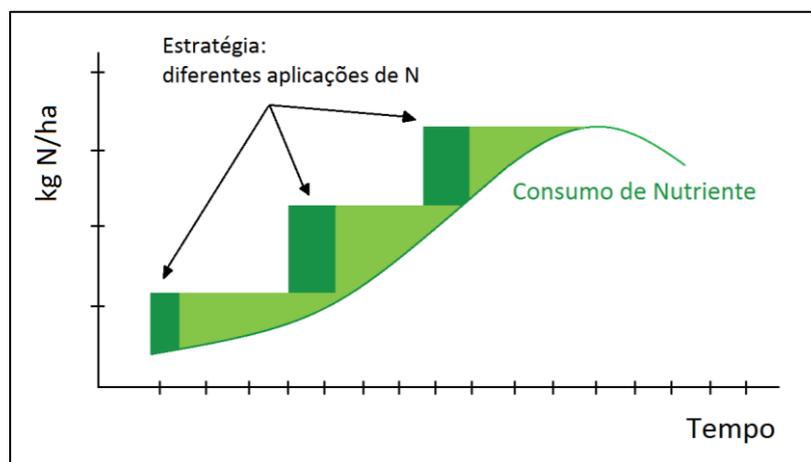


A perda do nitrogênio pode ocorrer quando o solo apresenta pH alcalino, baixa capacidade de troca de cátions, baixa capacidade tampão do hidrogênio, alta temperatura, baixa umidade e altas doses de nitrogênio, ou pela ação conjunta de dois ou mais destes fatores (OLIVEIRA; BALBINO,1995).

A aplicação de fertilizantes nitrogenados convencionais, especialmente quando aplicado em apenas uma vez, resulta em grande concentração deste elemento nos primeiros estágios de crescimento e pouca quantidade em fases posteriores. Segundo Borsari (2013), o fertilizante ideal deve liberar nutrientes num padrão sigmoideal para a nutrição da planta, reduzindo perdas de nutrientes por outros processos.

Uma das formas de se obter melhor eficácia é através da aplicação de fertilizantes em várias etapas durante o crescimento vegetativo, como mostra a Figura 3.2. Em sistemas de produção intensiva, a aplicação de fertilizantes parcelada em várias vezes pode levar ao aumento da eficiência na absorção do nitrogênio.

Figura 3.2 - Consumo de nutrientes com aplicações parceladas de fertilizante.



(Fonte: Trenkel, 2010, adaptado de Lammel, 2005).

Entretanto, o parcelamento das aplicações traz algumas desvantagens, tais como: maior gestão dos trabalhadores; aumento no custo de energia e manutenção a cada aplicação;

redução da flexibilidade do trabalho; dependência das condições meteorológicas e de campo; restrição na trafegabilidade do campo.

Outra estratégia para a minimização das perdas de amônia por volatilização é a aplicação da ureia em profundidade. Entretanto, a incorporação do fertilizante diretamente ao solo acrescenta custos adicionais de operações, aumenta o tempo de aplicação do adubo e exige equipamentos com maior potência. Uma alternativa seria incorporar a ureia através da ação de chuvas ou por água de irrigação, mas, como a hidrólise da ureia é rápida, a precipitação pluvial em quantidade suficiente tem que ocorrer dentro de 1 a 3 dias para ser efetiva (FRENEY *et al.*, 1994).

O desenvolvimento de novos materiais atualmente também está sendo estudado com o intuito de aumentar a eficiência dos fertilizantes nitrogenados. Dentre estes materiais, destaca-se o uso de inibidores de urease e de nitrificação, a adição de compostos acidificantes e o uso de ureia recoberta também conhecida como fertilizante de liberação lenta ou controlada (CANTARELLA, 2007). Experimentos conduzidos nos EUA mostraram eficiência maior no uso de nitrogênio quando se compara a ureia protegida em relação à ureia normal sem recobrimento, principalmente em solos arenosos (CANTARELLA, 2008).

### 3.1.3 Método para Estimar a Volatilização da Amônia

Segundo Oliveira *et al.* (2008), o conhecimento da eficiência do uso de fertilizantes no processo de adubação de pastagens é importante para a viabilidade econômica do sistema de produção. Além disso, o aumento da eficiência do uso de fertilizantes está diretamente relacionado com o grau do impacto ambiental causado.

As perdas gasosas pela emissão de óxidos de nitrogênio e de amônia na atmosfera são os principais fatores de ineficiência do uso dos fertilizantes nitrogenados. Essas perdas precisam ser bem compreendidas, para orientação do manejo de adubação que vise melhorar o aproveitamento dos fertilizantes aplicados. Porém, os métodos utilizados para estimar as perdas por volatilização apresentam custo elevado ou causam alterações nas condições ambientais próximas à superfície do solo, devido à presença da câmara coletora utilizada para captar a amônia (OLIVEIRA *et al.*, 2008).

Dada a dificuldade dessas medições no campo e os altos valores das perdas gasosas nitrogenadas em sistemas de pastagens, o desenvolvimento de métodos simples e acessíveis para a avaliação desses processos é necessária para o conhecimento do ciclo de nitrogênio (OLIVEIRA, 2001).

Segundo Borsari (2013), ainda não existem métodos padronizados para determinar o padrão de liberação de nutrientes, havendo uma falta de correlação entre os dados de testes de laboratório e o funcionamento real do padrão de liberação dos nutrientes em condições de campo.

Entre os métodos apresentados na literatura para estimar perdas por volatilização de amônia do solo, provenientes da aplicação de fertilizantes nitrogenados, os micrometeorológicos (métodos diretos) e o por balanço isotópico de  $^{15}\text{N}$  (método indireto) são os únicos que permitem quantificar o processo sem influenciar na atmosfera próxima à superfície do solo, como também nas propriedades químicas e biológicas deste.

O método direto caracteriza-se em captar a amônia desprendida do solo em uma suspensão de ácido diluído, com  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ou  $\text{HCl}$ . A captação da amônia pode ser praticada em sistema dinâmico, no qual um fluxo contínuo de ar é passado sobre o solo, arrastando, assim a amônia desprendida ou utilizando um sistema estático, sem fluxo de ar (RODRIGUES, 1983 apud DUARTE, 2007). O sistema fechado dinâmico de volatilização baseia-se em uma câmara fechada contendo solo e o tratamento a base de fertilizante nitrogenado em seu interior. Uma corrente de ar passa previamente em água e em suspensão ácida, para evitar a contaminação de  $\text{NH}_3$  do ar. Em seguida, ocorre o transporte do gás amônia volatilizado até o coletor contendo a suspensão ácida. Essa suspensão captura a amônia convertendo-a em uma forma mais estável para a análise. Periodicamente, realiza-se a retirada do coletor contendo ácido para a análise dessa suspensão, determinando a quantidade de nitrogênio que foi perdida pela forma de amônia (OVERREIN; MOE, 1967; OVERREIN, 1969; FENN; KISSEL, 1973).

Os métodos indiretos de determinação de perdas de amônia são efetuados por meio do uso de fertilizante marcado. Sua principal restrição está relacionada aos custos de fertilizantes marcados com  $^{15}\text{N}$  e aos de análises isotópicas, além da impossibilidade de determinar perdas de outras fontes nitrogenadas, que não a do material marcado (NÖMMIK, 1973).

Em 1980, os pesquisadores Marshal e Debell compararam quatro métodos diferentes para avaliar a volatilização da amônia (fechado-estático, semiaberto estático, balanço de massa  $^{15}\text{N}$  em campo e fechado-dinâmico em laboratório) no solo de uma floresta que possuía 50 anos de idade. Os pesquisadores aplicaram 220 kg/ha de nitrogênio na forma de ureia e realizaram amostragens sucessivas do solo, onde concluíram que o método fechado dinâmico foi o que melhor estimou as perdas, sendo mais representativo que os demais (MARSHAL; DEBELL, 1980).

### 3.1.4 Fertilizantes de Liberação Lenta e Controlada

Em 1999, o ministério japonês da Agricultura, Florestas e Pesca, recomendou a substituição de fertilizantes convencionais por quantidades menores de fertilizantes de liberação controlada. Segundo o texto publicado pelo governo, a aplicação de fertilizantes de liberação controlada poderia reduzir o estresse salino, especialmente em mudas, que são afetadas pelas aplicações de fertilizantes altamente concentrados, proporcionando danos específicos em diferentes estágios do crescimento. Isso reduziria substancialmente o risco de poluição ambiental (BORSARI, 2013).

Entre as preocupações de técnicos e pesquisadores da área de fertilizantes, tem-se a busca por fazer com que a quantidade de nutrientes disponíveis no solo por intermédio dos fertilizantes seja absorvida pelas plantas dentro de um determinado período de tempo, e a diminuição das perdas por lixiviação e volatilização.

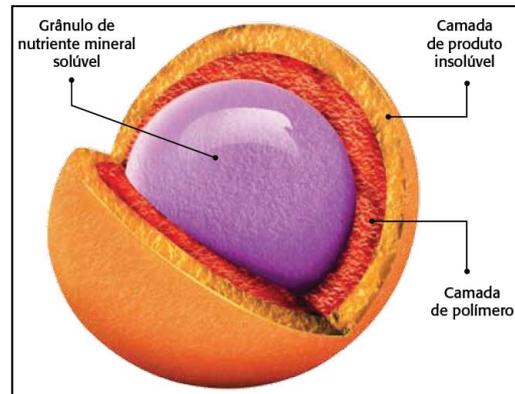
Os fertilizantes que estão dentro do conceito dos “fertilizantes inteligentes” fazem parte de um grupo maior de produtos denominados genericamente de fertilizantes de eficiência aprimorada (BLAYLOCK, 2007).

O termo fertilizante de liberação controlada (“*controlled release fertilizer*”) é aplicado quando os fatores que dominam a taxa, o padrão e a duração da liberação são bem conhecidos no tempo e influenciados principalmente pelo tipo de material de recobrimento. O termo fertilizante de liberação lenta (“*slow release fertilizer*”) é aplicado onde o padrão de liberação não pode ser previsto no tempo, dependentes principalmente das condições climáticas e do solo (BORSARI, 2013). Estes fertilizantes têm como característica, a agregação de tecnologias com a finalidade de reduzir as perdas de nutrientes para o sistema solo-atmosfera, e conseqüentemente, aumentar o aproveitamento destes pelas culturas.

Através do uso deste tipo de fertilizantes a liberação do nitrogênio ocorre em sincronia com o crescimento da planta, desta forma é possível providenciar nitrogênio suficiente em uma única aplicação, minimizando gastos com mecanização e distribuição.

De acordo com Borsari (2013), para fabricação de um fertilizante inteligente, um dos principais métodos é recobrir (encapsular) um fertilizante solúvel em água com um material pouco solúvel em água ou semipermeável com microporos. Desta maneira, há o controle da entrada e saída da água e, portanto, a taxa de dissolução dos nutrientes contidos dentro da cápsula, como mostra a Figura 3.3.

Figura 3.3 - Camadas de recobrimento de um grânulo de fertilizante.



(Fonte: Borsari, 2013.)

Ainda de acordo com o autor, os produtos mais importantes fabricados atualmente são:

- Os materiais que liberam nutrientes através da decomposição microbiana de compostos de baixa solubilidade com uma estrutura química complexa, tais como produtos de condensação de ureia-aldeído (por exemplo, ureia-formaldeído), ou compostos químicos capazes de se decomporem.

- Materiais de liberação de nutrientes através de uma barreira física, por exemplo, fertilizantes revestidos com materiais inorgânicos, tais como enxofre, minerais, ou polímeros orgânicos.

- Materiais que liberam nutrientes incorporados numa matriz, a qual também pode ser revestida, incluindo matrizes à base de gel ou base de matéria orgânica.

Os produtos de degradação microbiana, como ureia-formaldeído e outras ureia-aldeídos são comercialmente designados como fertilizantes de liberação lenta. Aqueles que são revestidos por películas de enxofre ou polímeros de natureza diversa são designados de fertilizantes de liberação controlada (TRENKEL, 1997).

Dentro dos fertilizantes de liberação controlada, os que resultam de recobrimentos da ureia com enxofre (“*sulfur coated urea*”, SCU) foram os primeiros a serem desenvolvidos em escala comercial, mostrado na Figura 3.4.

Figura 3.4 - Ureia revestida com enxofre.



(Fonte: Borsari, 2013)

Os SCU são fertilizantes solúveis cujos grânulos são envoltos num recobrimento de proteção para controlar a entrada de água e reduzir a dissolução do nutriente, e degradam-se lentamente no solo por processos microbiológicos, químicos e físicos. A liberação de nutrientes depende da espessura da membrana relativamente ao tamanho do grânulo. São comercializados desde a década de 1970 e tem a vantagem do enxofre ser um nutriente importante e um produto barato (TRENKEL, 1997).

Os fertilizantes revestidos com polímeros usam membranas semi-impermeáveis com poros pequenos, e segundo o mesmo autor a liberação de nutrientes fica dependente da temperatura e da permeabilidade da membrana à água. Na Figura 3.5 são vistas partículas de ureia revestida por polímero.

Figura 3.5 - Ureia revestida com polímero.



(Fonte: Nakano; Yamauchi; Uehara, 2003)

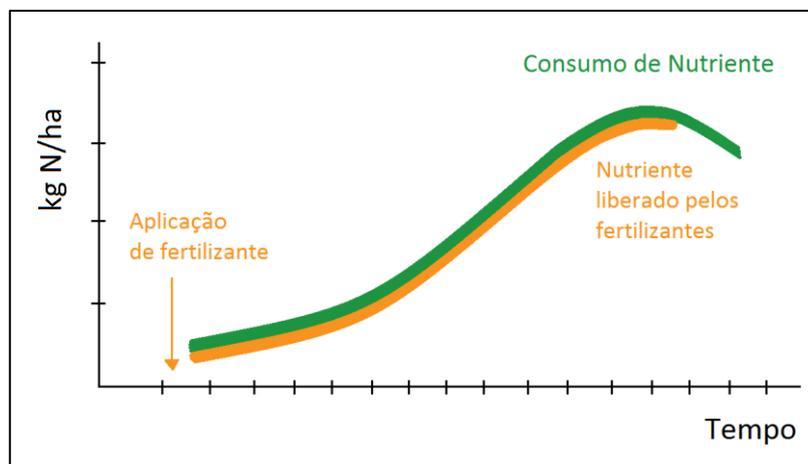
Silva (2003) cita como principais vantagens de realizar o recobrimento da ureia com polímeros: o tempo de processo e mão-de-obra reduzidos, pequeno acréscimo de peso das partículas e possibilidade de modificar e controlar seu processo de dissolução.

A liberação dos nutrientes fica dependente da temperatura e da permeabilidade da membrana à água. Muitos fertilizantes revestidos com polímeros geram resíduos no solo, pois os materiais de suas cápsulas são de difícil biodegradação, o que torna também importante a busca por materiais de mais fácil degradação no solo. Estes produtos têm a tendência de apresentarem custos mais elevados que os convencionais.

Além do tipo de material, o processo de encapsulação influi diretamente no mecanismo e intensidade do processo de liberação. A espessura e a natureza química da resina de recobrimento, a quantidade de microfissuras em sua superfície e, o tamanho do grânulo de fertilizante também contribuem para determinar a curva de liberação de nutrientes ao longo do tempo (TRENKEL, 1997).

Borsari (2013) apresentou as vantagens da utilização de fertilizantes de liberação controlada na redução das perdas de nutrientes e aumento da eficiência destes pela planta. Segundo o autor, a redução da toxicidade e do teor salino em substratos permite que quantidades substancialmente maiores de fertilizantes com esta tecnologia possam ser utilizadas, reduzindo a frequência de aplicação. Fertilizantes de liberação controlada também melhoram a absorção de nutrientes pelas plantas através da sincronização de liberação (de preferência sigmoideal) de elementos essenciais, como mostra a Figura 3.6.

Figura 3.6 - Comportamento esperado do fertilizante de liberação controlada.



(Fonte: Trenkel, 2010, adaptado de Lammel, 2005).

Além disso, os fertilizantes de eficiência aprimorada são responsáveis pela redução das perdas por lixiviação, evitando que as perdas para o ambiente tornem-se poluidoras, como a contaminação de águas subterrâneas e superficiais (SHAVIV, 2001).

Como desvantagens, Borsari (2013) cita os processos de fabricação mais complexos e a necessidade de materiais de recobrimento de alta tecnologia, como a razão para os fertilizantes inteligentes terem um preço significativamente mais elevado em comparação aos

fertilizantes convencionais. Os custos de produção mais elevados são geralmente decorrentes de fatores como processos complexos de industrialização, perda de produtos na padronização do tamanho dos grânulos, agregação do custo do material de recobrimento, baixa escala de produção e exigência de serviços e experimentação agrícola na venda do produto.

No Brasil, observa-se um crescimento do número de produtores que experimentam e adotam a aplicação de fertilizantes de liberação controlada ou lenta. No Japão, o desenvolvimento de fertilizantes de liberação controlada levou à inovação de técnicas para várias culturas, e incluiu novos conceitos de aplicação de fertilizantes. Na China, estes fertilizantes já representam um consumo de 1,5 milhões de t/ano (BORSARI, 2013).

Conforme visto, a importância das novas tecnologias em fertilizantes remete a necessidade de estudos a respeito tanto da disponibilidade, como das perdas sofridas pelo fertilizante e, também, de metodologias para que a validação da eficiência desses produtos seja reconhecida.

### **3.2 Recobrimento de Partículas**

O recobrimento de partículas é uma operação bastante antiga. Há registros de seu início em 865 d.C. com o médico persa Rhazés, que adaptou métodos de conservação de alimentos em remédios de sabor desagradável, recobrimo as pílulas com mucilagens de sementes de *Plantago psillium*. Em 980 d.C. Avicena empregou folhas de ouro e prata para o recobrimento da mesma forma farmacêutica. Garout em 1838 introduziu o emprego do recobrimento de pílulas com gelatina e em 1884 o médico Unna sugeriu o emprego de queratina para tornar as pílulas mais resistentes ao suco gástrico (PRISTA; ALVES; MORGADO, 2008).

Entre os anos de 850 a 923 a forma de recobrimento é mencionada na “Islamic Drug Literature” possivelmente como uma técnica para preservação dos alimentos. A cidade de Verdun, França, adquiriu a reputação por suas drágeas no século XIII, em que eram fabricadas em máquinas horizontais, suspensas por correntes sob fogo. O operador girava o equipamento manualmente para cobrir os centros com xarope, e posteriormente, eram encaminhados para etapa de secagem (AVIS; SHUKLA; CHANG, 1999).

O recobrimento de partículas apresentou uma evolução significativa a partir de 1950 quando foram introduzidos novos conceitos em equipamentos para recobrir e, nos anos 70, quando foi iniciado o recobrimento com materiais poliméricos, formadores de filme.

### 3.2.1 Materiais de Recobrimento Poliméricos

De forma geral, o processo de recobrimento consiste na aplicação de um material sobre a superfície externa de uma partícula sólida, conferindo benefícios e propriedades em relação à forma não revestida (HOGAN, 2005).

De acordo com Freire e Oliveira (1992), as formulações típicas usadas como agente de recobrimento são constituídas de um polímero formador de película (7-18 %), um plastificante (0,5-2,0 %), pigmentos corantes (2,5-8 %) e um solvente.

Recobrimentos usando materiais poliméricos têm sido frequentemente utilizados para se obter efetivo controle de liberação, uma vez que essa alternativa tem proporcionado liberação precisa, com excelente reprodutibilidade (BUNHAK *et al.*, 2007).

Os polímeros são cadeias longas de unidades estruturais repetidas chamados monômeros. Segundo Vasconcelos *et al.* (2010) são conhecidos atualmente mais de 10.000 polímeros, cada qual tem um comportamento diferenciado para o encapsulamento. Alguns têm sua liberação controlada pela umidade, outros pela temperatura, desta forma, é importante conhecer o comportamento destes materiais para que o resultado seja satisfatório na aplicação em fertilizantes de liberação controlada.

Dentre as principais características que o polímero utilizado deve ter, para que seja obtido um recobrimento ideal, incluem-se: dissolução ou permeabilidade baixa em meio aquoso; baixa viscosidade na concentração requerida; inerte física e quimicamente; fácil de aplicar; estável à luz, calor e umidade; elevada resistência ao impacto e à abrasão, e que seja capaz de ligar-se bem com pigmentos, cargas e aditivos (REMINGTON, 2004).

Dentre os polímeros que são comumente utilizados, o derivado celulósico carboximetilcelulose tem caráter hidrofílico, biocompatível e biodegradável e, forma filmes de fácil aplicação (GUTIERREZ *et al.*, 2012).

Copolímeros de ésteres de amino-metacrilato são basicamente insolúveis em água em pH inferior a 4,0. Porém, em meio neutro ou alcalino, o filme permite a solubilidade do fertilizante mediante intumescimento e aumento da sua permeabilidade.

O Eudragit<sup>®</sup> é um polímero formado por uma série de polimetacrilatos, sendo bastante empregado na indústria farmacêutica devido a sua baixa solubilidade no líquido gástrico, de maneira que o fármaco seja liberado durante um período de tempo específico. No entanto, sua maior desvantagem é a adição de elevados custos ao processo.

De acordo com Bunhak *et al.* (2007), recobrimentos de polímeros sintéticos tem sido associados com polímeros naturais, pois estes apresentam baixa toxicidade, alta estabilidade,

flexibilidade para modificação química, baixo custo e biodegradabilidade específica, justificando sua aplicação atrativa.

As modificações químicas destes polímeros naturais têm sido motivo de muitas investigações, na expectativa de se reduzir a solubilidade. Dentre eles, a gelatina e os amidos merecem destaque.

A gelatina desperta interesse por ser uma matéria-prima abundante, produzida praticamente em todo o mundo, de custo relativamente baixo e por ter excelentes propriedades funcionais e filmógenas (CARVALHO, 2002). É um polímero proteico de origem animal, obtido a partir do colágeno e tem sido utilizada como barreira à permeabilidade de gases em recobrimentos (KOKOSZKA *et al.*, 2010).

Já os amidos são constituídos por dois polímeros, a amilose e amilopectina, sendo que as cadeias desta última são ramificadas e as da amilose, retas. Além disso, a amilose forma géis firmes após o resfriamento e tem grande tendência à precipitação, enquanto que a amilopectina apresenta gelatinização lenta ou inexistente, precipitação lenta, e textura gomosa e coesiva (DAMODARAN; PARKIN; FENNEMA, 2010).

As fontes mais comuns de amido são cereais e raízes, como o arroz, milho, trigo, batata e mandioca. Eles apresentam baixo custo, grande disponibilidade e facilidade de armazenamento e manipulação (BALDASSO; MARTINS; SANGIOVANNI, 2004).

Do ponto de vista tecnológico, as propriedades dos filmes poliméricos também podem ser alteradas por meio de aditivos externos, entre eles, os plastificantes merecem elevada atenção na hora de se formular uma suspensão de recobrimento (REMINGTON, 2004).

Os plastificantes são comumente empregados para melhorar a qualidade dos filmes poliméricos de interesse, aumentando o alongamento e a flexibilidade e diminuindo a tensão de ruptura e a fragilidade dos filmes. Exemplos de plastificadores incluem glicerina, polióis, polietilenoglicol 400, triacetina, ésteres orgânicos, óleos, como óleos de coco fracionados, entre outros (SEITZ; MEHTA; YEAGER, 2001).

Alguns dos filmes de polissacarídeos sem plastificantes na sua constituição tornam-se bastante quebradiços. Quando estes não são adicionados, verifica-se a existência de microfissuras que aumentam a permeabilidade dos filmes (CANER; VERGANO; WILES, 1998); em outros casos, a sua adição pode levar ao aumento dos valores de permeabilidade a vapor de água devido à maior afinidade do sistema para atrair água (PINHEIRO *et al.*, 2010).

O glicerol possui ampla aplicação industrial como plastificante, pois reduz as pontes de hidrogênio, amplia os espaços intermoleculares e aumenta a flexibilidade do filme. Como todo plastificante, altera as propriedades físicas e mecânicas dos filmes (BANKER, 1966).

De maneira geral, os filmes de recobrimento são coloridos para identificação e também por motivos estéticos. Os corantes mais usados para filme de recobrimento são lacas de alumínio, dióxido de titânio e óxido de ferro sintético (MOURA, 2005). No entanto, de acordo com Viana (2006), os pigmentos possuem pequena vantagem sobre os corantes solúveis em água, devido à sua estabilidade química frente à luz, assim como pelo fato de proporcionarem uma menor permeabilidade da película ao vapor de água. Segundo Moura (2005), as dispersões do polímero e do pigmento são feitas separadamente e misturadas pouco antes de revestir. Assim, evita-se coagulação do polímero em virtude das altas forças de cisalhamento aplicadas às dispersões de pigmentos.

Durante a produção do recobrimento, os solventes são responsáveis por garantir uma deposição controlada do polímero sobre a superfície do núcleo de maneira a se obter um recobrimento coeso e aderente. Os principais solventes usados no recobrimento por película são álcoois, cetonas, ésteres, haletos de alquila e água. A boa interação entre o solvente e o polímero é necessária para assegurar que sejam alcançadas as propriedades ideais de película quando o recobrimento secar (REMINGTON, 2004).

Para impedir a aglomeração do material, agentes anti-aderentes também podem ser adicionados a suspensão, pois diminuem a adesão das partículas do material de recobrimento. O talco é o mais comumente empregado com este propósito, sendo necessário utilizá-lo em concentrações relativamente altas, o que pode ocasionar a sedimentação na suspensão de recobrimento e entupir o bico pulverizador do equipamento (AUGSBURGER; HOAG, 2008). Para que isso não ocorra, pode-se aumentar a quantidade de solvente na formulação da suspensão, porém isso aumentará o tempo de processo (FELTON; MCGINITY, 2002).

As formulações das suspensões de recobrimento podem ser submetidas a um processo de triagem por espalhamento. Por meio da preparação de uma série de filmes com pequenas alterações das fórmulas é possível eliminar as incompatibilidades físicas e selecionar as combinações de filmes adequadas.

A literatura sobre patentes cita inúmeras composições de filmes de recobrimento. Até julho de 2012, 232 patentes haviam sido registradas sobre fertilizantes de liberação lenta à base de ureia em todo o mundo. A seleção de uma formulação específica depende do equipamento e das condições disponíveis, da finalidade do recobrimento e da espessura do recobrimento pretendido (FERNANDES *et al.*, 2014).

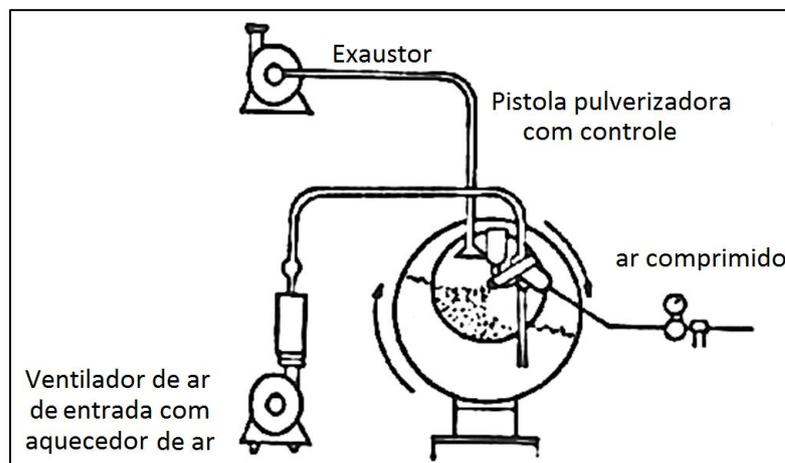
### 3.2.2 Técnicas de Recobrimento

O desenvolvimento de equipamentos de recobrimento, permitiu o emprego da técnica de recobrimento em larga escala, sendo inicialmente utilizadas, na indústria farmacêutica, as "panelas rotatórias" ou drageadeiras.

Neste equipamento, a suspensão de recobrimento podia ser aplicada às partículas manualmente ou por atomização, o que permitia a redução significativa do tempo de secagem e a aplicação contínua da suspensão para recobrimento tipo filme. Como desvantagens, as drageadeiras possuem tempo de residência relativamente alto e não fornecem uniformidade ao produto final (Rocha, 1992).

Por volta de 1950, Dale Wurster, professor da Universidade de Wisconsin, nos EUA, desenvolveu um novo equipamento, mostrado na Figura 3.7, para recobrimento utilizando um leito de comprimidos movimentado por um fluxo de ar, pré-aquecido, sobre o qual a suspensão de recobrimento é atomizada. A circulação provocada pelo fluido aquecido favorece uma melhor homogeneização e secagem da suspensão sobre as partículas (AVIS; SHUKLA; CHANG, 1999).

Figura 3.4 - Equipamento de recobrimento por fluxo de ar.



(Adaptado de Brito, 2008).

Atualmente, uma variedade de métodos tem sido desenvolvida e aplicada para este processo. A escolha da técnica adequada depende da distribuição de tamanho, uniformidade e carga de sólidos. Entre as principais técnicas para aplicação dos recobrimentos citados na literatura tem-se: o recobrimento por açúcar, recobrimento por pós, recobrimento por imersão, recobrimento por compressão e recobrimento por filme, sendo esta última a técnica mais moderna e frequentemente utilizada nas indústrias farmacêuticas devido às vantagens em relação a uniformidade do recobrimento.

O recobrimento por açúcar, também denominado drageamento, é considerado o método mais antigo de recobrimento de comprimidos e envolve a deposição, a partir de suspensões aquosas, de recobrimentos baseados predominantemente de sacarose (REMINGTON, 2004). Esse recobrimento é hidrossolúvel e se dissolve rapidamente após a ingestão. O drageamento protege o fármaco do meio e fornece, principalmente, uma barreira contra o gosto e odor desagradáveis (ANSEL; ALLEN; POPOVICH, 2013). O drageamento é uma tecnologia mais tradicional e não tem experimentado nenhum processo de inovação nas últimas décadas.

Ainda segundo os autores, o recobrimento com pós é constituído de pós insolúveis como carbonato de cálcio, talco, amido, diluídos em suspensão de goma arábica. Nesse processo não há presença de solventes orgânicos nem de água. Foi projetado com várias finalidades, incluindo: rápida liberação, controle da umidade, formação de películas protetoras e sistema de liberação controlada. Os benefícios da deposição eletrostática de pós de recobrimento incluem significativas economias de energia, equipamentos simples, redução da movimentação do ar e de limpeza, requisitos principais para reduzir os custos de operação.

O recobrimento por imersão é aplicado aos núcleos de um comprimido ao mergulhá-los no líquido de recobrimento. Os comprimidos molhados são secos de forma convencional numa bacia de recobrimento. Alternando a imersão com a secagem várias vezes, consegue-se obter um recobrimento uniforme. Este processo é demorado, pouco versátil e menos viável do que as técnicas de recobrimento por aspersão (SEITZ; MEHTA; YEAGER, 2001).

O recobrimento por compressão, também chamado a seco ou cobertura de compressão, consiste em aplicar nos comprimidos determinadas capas, o que se consegue mediante o uso de máquinas de compressão adequadas (CALLIGARIS, 1991). Este tipo de recobrimento se encontra em desuso, embora apresente vantagens como menor tempo de processamento, baixo custo dos equipamentos e uma técnica que não utiliza solvente (GUIMARÃES *et al.*, 2008).

O recobrimento por película ou filmes é um processo que envolve a deposição de uma película fina e uniforme na superfície do substrato (VIANA *et al.*, 2006). Esta é a técnica mais moderna e mais frequentemente empregada em recobrimentos. Quase todos os novos produtos revestidos lançados no mercado, apresentam recobrimento peliculado, em vez de drageamento. A tecnologia de recobrimento por filme está baseada na transformação de uma suspensão viscosa em um sólido visco-elástico na superfície da partícula.

As dispersões poliméricas apresentam um mecanismo especial de formação de filmes. Durante o primeiro estágio do processo de secagem, quando a água evapora, as partículas do polímero se aglomeram dando uma característica homogênea à substância polimérica. Este

processo é chamado de coalescência. Durante esse estágio, o restante da água é expulso para fora do sistema, formando um filme praticamente homogêneo (LAMIM, 2006).

No processo de recobrimento por filmes ocorrem forças de adesão que são relativas às interações que ocorrem entre as partículas e o substrato. Essas interações são funções das propriedades físicas dos materiais e dos processos físico-químicos envolvidos. As forças de adesão podem ser classificadas, quanto à natureza dessas interações, nas seguintes possibilidades: forças intermoleculares, forças eletrostáticas, pontes líquidas e pontes sólidas (FREIRE; OLIVEIRA, 1992; SPITZNER NETO, 2001).

As forças intermoleculares, como as forças de Van der Waals, resultantes da interação entre momentos dipolos de átomos e moléculas, não apresentam uma importância significativa no processo de recobrimento. As forças de atração eletrostáticas, baseadas na atração de partículas com cargas opostas devido ao atrito que ocorre entre partícula-partícula e partícula-parede, apresentam valores muito menores que o de outras forças presentes, atuantes nos mecanismos de ligação. As pontes líquidas ocorrem quando um líquido está em contato com um sólido sendo que as forças predominantes se devem à tensão superficial. Essa adesão envolve a característica de molhabilidade e espalhamento do recobrimento sobre o sólido. A molhabilidade é descrita como a habilidade da gota molhar a partícula e espalhar-se sobre a superfície. Isto é o que governa a adesão e a taxa de crescimento da partícula nos processos de recobrimento. As pontes sólidas são formadas pela cristalização dos materiais fundidos ou pela cristalização do material de recobrimento na superfície do substrato, durante a evaporação do solvente (LINK; SCHLÜNDER, 1997; SPITZNER NETO, 2001).

Esses aspectos demonstram a importância do processamento e do controle dos parâmetros durante o processo, de forma que as condições utilizadas não originem defeitos de qualidade no recobrimento, como rugosidade, superfície pouco uniforme, retração, enchimento, formação de bolhas, diminuição do brilho, variação da cor e rachaduras.

A necessidade de equipamentos para o recobrimento em nível industrial foi verificada por Lyne e Johnston (1981). De acordo com os autores, o tipo de equipamento utilizado para o recobrimento influencia na taxa de liberação do princípio ativo. Os equipamentos mais utilizados para a operação de recobrimento são o tambor rotativo, o leito fluidizado e o leito de jorro nas suas diferentes conformações (FREIRE; SILVEIRA, 2009; MATHUR; EPSTEIN, 1974). No entanto, as vantagens de um leito de jorro sobre os demais equipamentos, segundo Liu e Litster (1991), são: não formação de aglomerados; as partículas podem ser simultaneamente cobertas e secas; a cobertura obtida é uniforme; é mecanicamente simples. As desvantagens por sua vez, referem-se ao fato de não ser recomendado para

materiais mecanicamente frágeis ou sensíveis devido às altas taxas de atrição a que as partículas são submetidas, além de instabilidades hidrodinâmicas do regime de jorro e o difícil aumento de escala em função da inabilidade de se obter um jorro de boa qualidade em vasos de grande porte (FREIRE; SILVEIRA, 2009).

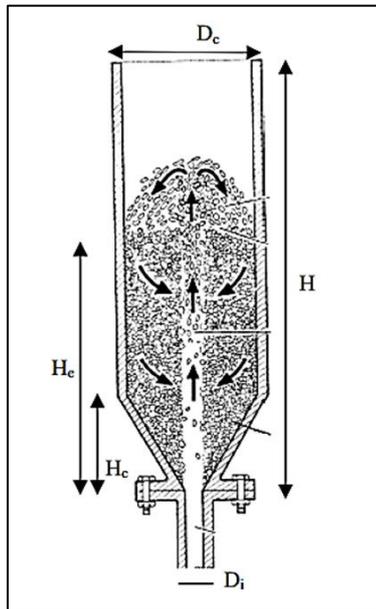
### 3.3 Leito de Jorro

Desenvolvido no Canadá por Mathur e Gishler em 1955 durante experimentos de fluidização para secagem de partículas grandes. Na tentativa de secar grãos de trigo em leito fluidizado, os pesquisadores observaram que partículas com diâmetro superior a 1 mm não fluidizavam bem. Após o rompimento acidental da placa de distribuição de ar do leito fluidizado, eles verificaram que submetendo as partículas a uma vazão maior de ar, o leito apresentava um movimento cíclico de partículas e executava certas operações úteis em partículas sólidas que não podem ser executadas em um leito fluidizado, devido ao movimento de partículas comparativamente aleatório (MATHUR; EPSTEIN, 1974).

O leito de jorro é um equipamento que tem por finalidade promover íntimo contato entre um fluido e partículas que apresentam fluidização de baixa qualidade. Esse equipamento tem sido aplicado a diferentes processos, tais como: secagem de grãos e pastas, granulação, recobrimento de sólidos, extração mecânica por atrito de produtos de alto valor agregado, dentre outros (COUTINHO, 1983; CONCEIÇÃO FILHO, 1997; DUARTE, 2002; ALMEIDA, 2002; MARTINS; OLIVEIRA, 2003, ALMEIDA, 2009; BORINI; ANDRADE; FREITAS, 2009). Devido a sua característica de apresentar movimentos cíclicos e homogêneos, promove um contato eficiente, possibilitando valores elevados dos coeficientes convectivos de troca de calor e massa entre as duas fases (MATHUR; EPSTEIN, 1974).

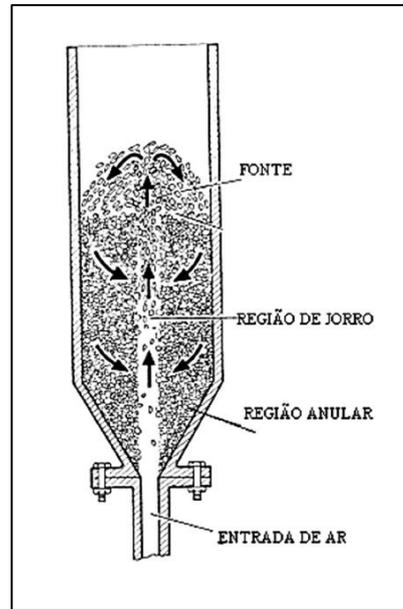
Ainda segundo os autores, o leito de jorro convencional (CSB) consiste num vaso parcialmente preenchido com partículas, que possui uma base cônica conectada a uma parte cilíndrica, como pode ser visto na Figura 3.8. Um fluido é injetado verticalmente através de um pequeno orifício localizado na parte inferior central do vaso, que, a altas taxas de injeção, leva à formação do jorro. Ao atingir certa taxa de injeção de fluido, forma-se um canal preferencial de passagem de ar na região central do leito e as partículas são suspensas até que forma-se o jorro, ou fonte. Essas partículas, após atingirem velocidade igual à zero, caem e retornam pela região anular à parte inferior do leito dando origem a um movimento cíclico de partículas. Essas regiões fluidodinâmicas podem ser vistas na Figura 3.9.

Figura 3.8 - Dimensões características do leito de jorro convencional.



(Fonte: Mathur e Epstein, 1974)

Figura 3.9 – Regiões fluidodinâmicas no leito de jorro.



(Adaptado de Mathur e Epstein, 1974)

Mesmo nos dias atuais, alguns autores consideram o leito de jorro como uma versão modificada do leito fluidizado, isto em função da pequena fluidização encontrada nesse tipo de leito quando em contato com partículas maiores (DUARTE, 2002). No entanto, segundo o mesmo autor, a consideração de um leito de jorro como uma versão modificada de leito fluidizado não é adequada, visto que o leito de jorro exibe características particulares que o fazem capaz de executar certas operações de ciclo úteis em partículas sólidas, que não podem ser executadas em um leito fluidizado devido ao seu movimento de partículas comparativamente aleatório.

Nos últimos anos têm surgido na literatura diversas alterações na técnica convencional do leito de jorro, dentre as quais, de acordo com Conceição Filho (1997), destacam-se:

a) leito de jorro cônico: constituído apenas por uma base cônica, esse leito tem como principal vantagem a capacidade de carga, ou seja, para uma mesma altura do leito é possível alimentar o equipamento com uma carga inicial maior do que aquela comparada com um leito convencional, onde o ângulo da base tronco-cônica é igual ao ângulo do leito cônico;

b) leito de jorro com tubo interno (DTSB): nesta variação há a inserção de um tubo concêntrico à parte cilíndrica do leito. Com a utilização desse artifício, consegue-se a melhora do comportamento fluidodinâmico, com o direcionamento do ar na região de jorro central, o que possibilita uma redução na queda de pressão máxima. Sua principal vantagem é o aumento no tempo de residência das partículas bem como na homogeneização da circulação

de partículas. Como desvantagens, destaca-se o comprometimento da permeação do ar na região anular e a diminuição das taxas de transferência de calor e massa nessa região, o que pode acarretar prejuízo às operações de secagem, por exemplo;

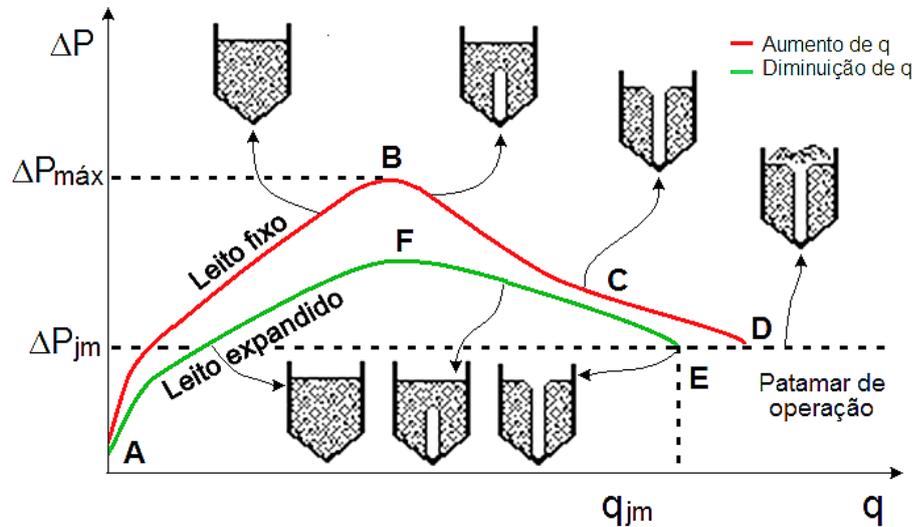
c) leito de jorro diluído (JSB): a característica que diferencia este grupo em relação ao convencional está no diâmetro de entrada do ar e no aumento da porosidade da região anular (acima de 85 %), além da diminuição do tempo de residência dos materiais, que pode ser uma vantagem adicional na secagem de pastas, por exemplo. Entretanto, na secagem de sistemas estruturados, o elevado grau de atrito interparticular pode ser uma característica desfavorável na aplicação desse regime;

d) leito de jorro bidimensional (2DSB): leito composto de um prisma retangular com uma base de tronco de pirâmide, muito utilizado para o estudo da influência do ângulo da base como uma das variáveis do processo de recobrimento. A entrada do ar na forma de fenda permite que o ar de jorro penetre por toda a extensão da câmara permitindo que sua operação seja feita em leitos de grandes dimensões sem a ocorrência de elevadas perdas de carga, e

e) leito vibro-jorrado (VFB): a movimentação das partículas é aumentada pela agitação oriunda de um sistema mecânico de vibração localizado na base do leito. A aplicação da vibração na direção vertical é amplamente utilizada em processos de revestimento de partículas e granulação. Já a aplicação da vibração na direção horizontal pode ser benéfica em processos de secagem de medicamentos e alimentos em que algumas vezes não é necessário fluidizar as partículas, as quais apenas necessitam secar a velocidades superficiais do gás menores do que a velocidade de mínima fluidização.

O conhecimento do comportamento dos sólidos no leito de jorro é de grande interesse para o projeto deste equipamento, pois a trajetória dos sólidos deve satisfazer às exigências do processo durante a operação. Segundo Cremasco (2012), a eficiência na utilização de um leito de jorro depende, em primeiro lugar, do conhecimento do mecanismo de fluidização através da determinação de parâmetros fluidodinâmicos que traduzam o comportamento do leito com a passagem do fluido. Para que tais parâmetros possam ser determinados e avaliados, deve-se analisar o efeito da velocidade do fluido sobre o gradiente de pressão no equipamento. Este estudo é essencial não só para o projeto de leitos fluidizados, como também para a avaliação das condições de um equipamento já projetado. O mecanismo de transição do leito estático para o leito de jorro é melhor descrito por meio da curva fluidodinâmica apresentada na Figura 3.10.

Figura 3.10 - Curva característica para o leito de jorro.



(Adaptado de Coutinho, 1983).

De acordo com a Figura 3.10, o acréscimo da vazão do fluido é indicado pela curva de linha contínua (ABCD), e o processo inverso com a redução dessa vazão é apontado na curva (DEFA). Com baixas vazões, o fluido apenas percola entre as partículas e o sistema se comporta como leito fixo. Com o incremento da vazão surge, nas proximidades do orifício de entrada do leito, uma cavidade, em decorrência da ação do jato de fluido que é o bastante para deslocar as partículas e provocar a mistura entre as fases. Essa cavidade alonga-se à medida que se aumenta a vazão do fluido, originando o jorro interno, ao tempo em que a queda de pressão aumenta até o ponto B, em que se verifica a situação de queda de pressão máxima do sistema, ( $\Delta P_{máx}$ ). Nesse ponto, a altura do jorro interno é bem maior do que aquela em que as partículas estão compactadas na parte superior do leito, de modo que incrementos no valor da vazão do fluido acarretam decréscimos na queda de pressão. Continuando com o aumento da vazão, a queda de pressão diminui até o ponto C, o qual corresponde ao jorro incipiente, em que existe a instabilidade no jorro interno em virtude da oscilação na sua altura. O jorro está próximo à superfície do leito, mas é instável em decorrência da formação frequente de bolhas na região adjacente mais densa de partículas (região anular). No ponto C, qualquer incremento na vazão do fluido faz com que a queda de pressão caia bruscamente até o ponto D, no qual o jorro aflora através da superfície deste leito. A partir desse ponto, incrementos na vazão do fluido ocasionam a elevação da altura da fonte de partículas e a queda de pressão mantém-se praticamente constante (CREMASCO, 2012).

No processo inverso, segundo o mesmo autor, com a redução da vazão do fluido, o jorro se mantém até o ponto E correspondente à situação de jorro mínimo ( $q_{jm}$ ) e a queda de pressão correspondente é  $\Delta P_{jm}$ . Na situação de jorro mínimo, tem-se o menor valor para a vazão do fluido com o qual se pode obter o jorro estável. Prosseguindo a redução dessa vazão, chega-se ao ponto F, máximo de queda de pressão, cujo valor é menor do que o valor de queda de pressão referente ao ponto D, pois, no processo inverso, a queda de pressão é devida à interação fluido-partícula, não havendo a ruptura do jato de fluido através do leito. A partir desse ponto, a queda de pressão volta a decrescer à medida que se processam as reduções da vazão do fluido e o leito, assim como na fluidização, passa a comportar-se como leito fixo, em que a sua porosidade é a de um leito expandido.

Os parâmetros fluidodinâmicos de maior importância no estudo dos regimes de jorro são: a queda de pressão máxima no leito de jorro, a queda de pressão no jorro estável, a altura máxima de jorro e a velocidade de jorro mínimo.

Os valores da queda de pressão de interesse prático no projeto e operação de um leito de jorro são os correspondentes aos pontos B e D da Figura 3.10, que são respectivamente, a queda de pressão máxima obtida do jorro inicial e a queda de pressão do jorro estável, que determina a potência operacional requerida para o processo.

O valor da máxima queda de pressão é de grande importância para o projeto de sopradores de ar em uma unidade de jorro (MATHUR; EPSTEIN, 1974). Na literatura encontram-se inúmeras equações, em sua maioria empíricas, para a estimativa dos parâmetros fluidodinâmicos em leito de jorro.

Já a velocidade mínima do fluido necessária para manutenção do regime jorro é função das propriedades dos sólidos, da geometria do leito e do próprio fluido. Para um determinado material, por exemplo, os valores de  $q_{jm}$  diminuem com o aumento do diâmetro da câmara de secagem e com a diminuição da altura do leito fixo de sólidos. O conhecimento deste parâmetro é importante pois, abaixo desta velocidade o leito entra em colapso (leito fixo), e muito acima dela, os sólidos são carregados para fora do leito (transporte pneumático) (MATHUR; EPSTEIN, 1974).

### 3.3.1 Recobrimento de Partículas em Leito de Jorro

Atualmente, há vários tipos de equipamentos para recobrimento de partículas, no entanto, o leito de jorro apresenta vantagens na transferência de calor e de massa em comparação a outros equipamentos de mesma finalidade.

De acordo com Silva (1999), o princípio básico do recobrimento em leito de jorro consiste na movimentação de um leito de partículas por uma corrente de gás ascendente e sobre as quais é aspergida uma suspensão ou suspensão de recobrimento. Esta suspensão vai envolvendo a partícula num processo simultâneo de umedecimento e secagem até formar uma camada com características específicas.

O recobrimento por aspersão é um processo complexo que envolve três operações fundamentais: jorro, atomização e secagem. Para que se tenha um processo adequado é necessário o conhecimento e controle dos parâmetros envolvidos, que são variáveis de operação, variáveis de projeto do equipamento e propriedades associadas à partícula e ao líquido de recobrimento. O desempenho de um equipamento de recobrimento é avaliado com base em três critérios: qualidade do produto, a eficiência do processo e o tempo de processamento. Uma operação de recobrimento é considerada ótima, quando o produto obtido apresenta qualidade desejada, quantidade mínima de partículas aglomeradas e o material ativo seja liberado em tempo e meio adequados (MAA; NGUYEN; HSU, 1996). O Quadro 3.1 apresenta os parâmetros fundamentais envolvidos num processo de recobrimento por aspersão em leito de jorro.

Quadro 3.1 - Parâmetros de processo envolvidos no recobrimento de partículas por aspersão.

JORRO	Vazão do ar de secagem
	Posição do bico de aspersão (topo, base ou tangencial)
	Projeto do leito (aço, inoxidável, vidro, acrílico, etc.)
	Tamanho e massa específica da partícula
	Carga de partículas
	Material de recobrimento
ATOMIZAÇÃO	Vazão do ar de atomização
	Vazão de líquido (suspensão ou solução)
	Projeto do bico (mistura interna ou externa)
	Viscosidade, tensão superficial e massa específica do líquido

SECAGEM	Temperatura do ar de entrada
	Vazão do ar de secagem
	Vazão de líquido (suspensão ou solução)
	Vazão do ar de atomização

(Fonte: MAA; NGUYEN; HSU, 1996).

Singiser e Lowenthal (1961) recobriram comprimidos em leito de jorro, de forma côncava padrão e diâmetro de 3,5 a 6,25 mm de face, com filme entérico. A temperatura do ar na saída do leito (32 a 38 °C) e a umidade dos comprimidos representaram os parâmetros de controle para a descarga do leito e tempo de secagem. Utilizaram-se três câmaras de recobrimento com 15,2; 25,4 e 38,1 cm e capacidade de 4, 20 e 40 kg de comprimidos, respectivamente. Como suspensão de recobrimento utilizou-se o padrão CAP (ftalato acetato de celulose) dissolvido em acetona e etanol na proporção de 625 mL de suspensão por 1 kg de comprimidos. A aplicação deste método apresentou as seguintes vantagens:

- a) após o recobrimento, os comprimidos apresentaram uma superfície lisa;
- b) o procedimento automatizado não requereu habilidade técnica;
- c) não houve necessidade de acabamento após o recobrimento;
- d) aplicação rápida;
- e) perda de material desprezível na parede equipamento;
- f) não houve escape de vapores do solvente no ambiente de trabalho;
- g) pequeno aumento de peso;
- h) quantidade de material de recobrimento uniforme, em cada batelada.

Em comparação aos métodos convencionais, o processo em leito de jorro leva 40 min para recobrir mais 20 min para a secagem de uma mesma quantidade de comprimidos que a drageadeira, na qual esse processo leva 2 h (TUERCK; CHARKHUFF, 1960).

Caldwell e Rosen (1964) estudaram o recobrimento de *pellets* de açúcar e sulfato de cálcio em leito de jorro, o equipamento operava em condições ótimas para uma carga de partículas de 10-25 kg. Os *pellets* foram recobertos com suspensões de glicídios dissolvidas em solventes orgânicos, aspergidas a partir da base do leito. A suspensão de recobrimento seca, não aderida à partícula, era arrastada e recolhida por um ciclone. A temperatura do ar de movimentação das partículas foi uma variável crítica na preparação dos *pellets* recobertos. A corrente de ar quente permitiu um recobrimento mais eficiente. Variando a temperatura de 40 para 50 °C, em bateladas com tempo de operação semelhante, a porcentagem da droga liberada variou de 17 a 100 % quando submetida a teste de liberação num fluido intestinal

padrão. Chegou-se à conclusão de que o equipamento é versátil e pode ser utilizado em vários processos farmacêuticos de recobrimento.

Robinson, Grass e Lant (1968) recobriram partículas sólidas de açúcar na faixa de 710-840  $\mu\text{m}$  com suspensões de etilcelulose. No processo, as partículas eram movimentadas no leito por um fluxo de gás turbulento, através de um tubo central por onde passaram as partículas em movimento ascendente, quando entravam em contato com gotículas de líquido que eram aspergidas por um bico atomizador que ficava no topo do leito. Após o recobrimento, foram feitos testes de dissolução e verificou-se que o material recoberto foi liberado 81 % em média, durante 4 h. Também foram recobertos cristais de AAS (ácido acetil salicílico) com suspensões de CAP (ftalato acetato de celulose). Para os testes de dissolução, utilizaram-se dois meios de liberação: no fluido gástrico houve liberação de 4 a 9 % em 4 h e no fluido intestinal, houve liberação acima de 98 % em 15 min.

Kleinbach e Rjede (1995) determinaram experimentalmente a influência do movimento dos sólidos no projeto do leito de jorro e na qualidade do recobrimento. Foram recobertas partículas do grupo D (segundo GELDART, 1986), 3,5 mm de diâmetro e massa específica de 2  $\text{g}/\text{cm}^3$ , com velocidade de jorro mínimo igual a 1,6 m/s. A suspensão de recobrimento foi uma dispersão polimérica aquosa com teor de sólidos de 15 e 25 % em peso. Utilizou-se um leito de 14 cm de diâmetro onde as partículas foram movimentadas por altas velocidades do gás (3 a 4,6 m/s), e o bico atomizador foi colocado na base do leito. Os autores concluíram que a definição dos parâmetros de processo é necessária para se chegar a uma qualidade satisfatória de recobrimento.

Almeida (2002) recobriu sementes de brócolos em leito de jorro e leito fluidizado, com a intenção de proporcionar proteção à alta concentração de vapor de água no ambiente, não prejudicando a absorção de água livre. As sementes foram recobertas com uma suspensão aquosa de hidroxietilcelulose, nas seguintes condições operacionais: temperatura do ar de jorro de 50 a 70  $^{\circ}\text{C}$ , pressão manométrica de ar de atomização de 15 a 25 psi, e vazão de suspensão de recobrimento de 6 a 8 mL/min, para o leito de jorro; pressão manométrica de ar de atomização de 15 a 25 psi e vazão de suspensão de recobrimento de 4,5 a 6,5 mL/min, para o leito fluidizado. A atomização da suspensão foi realizada por um bico atomizador instalado na parte superior do leito com o jato direcionado às sementes. Os resultados permitiram concluir que é possível recobrir sementes de brócolos em leito de jorro e em leito fluidizado, utilizando os valores das variáveis independentes propostos e o tempo de duração para cada processo, não alterando a qualidade fisiológica da semente. As melhores eficiências do recobrimento, em leito de jorro, foram obtidas com a menor pressão de atomização (15 psi),

juntamente com a maior vazão de suspensão (8 mL/min) e a menor temperatura do ar de jorro (50 °C), ou a menor vazão de suspensão (6 mL/min) e a maior temperatura do ar de jorro (70 °C). A eficiência do recobrimento em leito fluidizado, utilizando as condições operacionais deste trabalho, não foi viável economicamente.

Guignon *et al.* (2003) relatam que para obter uma distribuição uniforme de recobrimento em todas as partículas e uma subsequente secagem sem aglomeração, as partículas têm que se mover periodicamente em todas as partes da coluna do leito de jorro. Quando a distância de partição é fixa, o movimento cíclico das partículas pode ser controlado pela vazão de ar. Para haver transporte pneumático das partículas no tubo interno, a velocidade do ar no tubo precisa exceder a velocidade terminal da partícula. A velocidade terminal da partícula deve ser determinada para se calcular a velocidade de ar no tubo e a vazão de ar total para se aplicar às dadas partículas. Estes autores afirmam que para uma boa circulação em todo o leito, a velocidade do ar no tubo deve ser no mínimo duas vezes maior que a correspondente velocidade terminal da partícula.

Pissinatti e Oliveira (2003) estudaram a viabilidade do leito de jorro para a aplicação de recobrimento de resistência gástrica em partículas de gelatina, e analisaram em microscópio de varredura eletrônica, o tamanho e número de irregularidades como forma de avaliar a uniformidade do recobrimento. Estes autores relatam que a uniformidade do recobrimento aumentava com o aumento da razão entre vazão mássica de encapsulante e vazão mássica de gás fluidizante. Uma melhor qualidade de recobrimento foi observada por longos períodos de tempo de operação. O tempo de secagem das gotas aderidas à superfície da partícula também era maior quando altas razões eram utilizadas, deste modo a gota tinha tempo suficiente para se espalhar na superfície da cápsula facilitando a uniformidade e homogeneização do filme. A dependência entre a uniformidade do filme e o tempo de operação pode ser explicada pelo número de vezes que a partícula passa através da zona de recobrimento, que é alto para grandes períodos de tempo.

Martins e Oliveira (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 incluído 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, a massa de cápsulas no equipamento e a relação entre a taxa de fluxo de gás e a taxa mínima de fluxo de gás para a condição de jorro. As variáveis de resposta foram taxa de aumento da

massa de cápsulas e a eficiência da adesão. A análise de variância revelou que um aumento da relação entre a taxa de fluxo de alimentação da suspensão e taxa de alimentação de gás e o ângulo aumentou significativamente a eficiência da adesão. 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.

Rocha (2006) estudou o recobrimento contínuo de grânulos de extratos fitoterápicos secos em leito de jorro. Utilizou-se um leito de jorro de configuração cônico-cilíndrica, construído em acrílico com base cônica de 60°, diâmetro da coluna de 15 cm, altura de 45 cm e diâmetro de entrada do ar de 3,0 cm. A suspensão polimérica a base de Eudragit® foi atomizada sobre o leito de partículas, através do bico atomizador de duplo-fluido, localizado na parte superior da coluna. Trabalhou-se com uma carga de grânulos de 0,4 kg formada por partículas cuja distribuição granulométrica variou de 1,7 a 3,35 mm. Através da variação da pressão de atomização, vazão de suspensão de recobrimento e temperatura do ar de secagem, as eficiências obtidas variaram de 40 a 93 % e o crescimento relativo da partícula de 7 a 15 %.

### 3.3.2 Recobrimento de Ureia em Leito de Jorro

O primeiro processo de recobrimento de ureia foi o realizado com suspensões de enxofre. O processo foi desenvolvido pela Tennessee Valley Authority (TVA) e consistiu em cinco etapas: um pré-aquecimento por elevação da temperatura da ureia (60 a 80 °C); um tambor rotatório para o recobrimento onde o enxofre fundido (155 °C) foi 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 continha 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 era em torno de 10 a 15 min (AYUB, 1997).

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. Os grânulos de ureia foram jorradados 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 de 60°. As gotas de enxofre aderiram aos grânulos de ureia 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 região de jorro causaram a deposição de sucessivas camadas de enxofre até atingir a espessura desejada. A qualidade do produto final, bem como a dissolução de ureia nas amostras retiradas durante o recobrimento, foram determinadas pelo teste padrão de dissolução de sete dias. A dependência da qualidade do produto no pré-tratamento da ureia, 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. Meisen e Mathur (1978) 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. A qualidade do produto obtido no processo de leito de jorro foi superior à obtida pelo recobrimento em tambor rotatório.

Ayub (1997) estudou o processo de recobrimento de ureia com enxofre utilizando leito de jorro bidimensional. O autor avaliou a cinética de crescimento da ureia e a eficiência do processo. Os experimentos foram realizados nas seguintes condições de operação: temperatura de ar de jorro de 69,0 e 82,5 °C, vazão de enxofre de 26,8 g/min e 33,9 g/min e vazão de ar de atomização de 1,0 m<sup>3</sup>/h e 1,4 m<sup>3</sup>/h. Um atomizador de duplo fluido com mistura interna foi instalado na base do leito, e o enxofre liquefeito foi atomizado em concorrente com o ar de jorro. Os valores obtidos encontrados para a eficiência do processo ficaram entre 80,34 - 88,93 %. A melhor qualidade do produto foi obtida no nível mais elevado de temperatura de ar de jorro, vazão de enxofre e de ar de atomização. Também foi feita microscopia, onde essa revelou a presença de imperfeições nas partículas inertes, o que favorece a rápida difusão da ureia, pois estas aumentaram à medida que transcorria o recobrimento.

Donida (2000) estudou o recobrimento polimérico de ureia em leito de jorro bidimensional, através de um planejamento experimental fatorial de dois níveis. Foi verificada a relação da eficiência do processo, do crescimento da partícula, da cinética de crescimento da partícula, e de propriedades físicas (tamanho, massa específica aparente, esfericidade e capacidade de retenção de umidade do grânulo) com as variáveis operacionais: vazão de ar de jorro, temperatura de ar de jorro, pressão de ar de atomização e vazão de suspensão de recobrimento. Os grânulos de ureia comercial foram recobertos com uma suspensão aquosa de Eudragit®, em leito de jorro bidimensional, nas seguintes condições operacionais: vazão de ar de jorro de  $1,33 \cdot 10^{-2}$  a  $1,66 \cdot 10^{-2}$  kg/s, temperatura de ar de jorro de 50 a 70 °C, pressão de ar de atomização de  $1,38 \cdot 10^{+5}$  a  $2,07 \cdot 10^{+5}$  Pa e vazão de suspensão de recobrimento de  $1,077 \cdot 10^{-2}$  a  $1,425 \cdot 10^{-2}$  kg/s. A autora verificou que a eficiência do processo, bem como o crescimento da partícula, são influenciados positivamente pela vazão de suspensão, pressão de ar de atomização e negativamente pela temperatura do ar de jorro e pela vazão de ar de jorro, como também por interações dessas variáveis. O crescimento da partícula foi inferior a 6 % em massa, o que não influenciou na massa específica aparente, no tamanho do grânulo e na

esfericidade da ureia recoberta. Através de micrografia também foi constatada a influência das variáveis operacionais na qualidade do recobrimento, como uniformidade e rugosidade do filme.

Liu *et al.* (2008) estudaram o recobrimento da ureia para controlar sua liberação em solo usando enxofre modificado com dicitlopentadieno (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 ureia 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 a liberação controlada.

Rosa (2010) recobriu grânulos de ureia com uma suspensão aquosa de natureza polimérica contendo Eudragit<sup>®</sup> em leito de jorro. As variáveis estudadas no planejamento fatorial do tipo composto rotacional foram: temperatura do ar de jorro, vazão da suspensão de recobrimento e pressão do ar de atomização; e como respostas avaliaram-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. Na fase seguinte, foi realizado 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 %. A autora demonstrou, através de análises obtidas por microscopia eletrônica de varredura, que o filme formado sobre as partículas recobriu toda superfície de forma uniforme e homogênea.

Suherman e Anggoro (2012) recobriram ureia em leito de jorro por atomização, utilizando como revestimento uma suspensão formada com amido, ácido acrílico, glicerol e água. A influência da temperatura do leito (35 a 55 °C) e a concentração de amido (0 - 2 %) foram investigadas. A análise microscópica mostrou a formação de uma camada fina sobre a superfície da ureia revestida, apresentando uma morfologia diferente e sem quaisquer irregularidades no cristal. Também foi visto que a taxa de volatilidade do nitrogênio contido na ureia diminuiu com o aumento da concentração de amido e com a diminuição da temperatura do leito. O mesmo comportamento foi percebido para a resposta eficiência do processo de recobrimento.

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

Os estudos foram realizados no laboratório de Fenômenos de Transporte da Universidade Federal do Pampa (Unipampa) em Bagé, Rio Grande do Sul.

### 4.1 Materiais

A ureia utilizada no processo de recobrimento foi a ureia comercial em grânulos de lote único, concedida por agricultor da cidade de Bagé. Também foram utilizados reagentes para a formulação da suspensão de recobrimento, especificados no item 4.3.

### 4.2 Caracterização das Partículas

As partículas de ureia foram caracterizadas quanto ao tamanho, massa específica real e aparente (*bulk*), porosidade do leito, ângulo de repouso e umidade.

#### 4.2.1 Massa Específica da Partícula

A massa específica real é definida como a razão entre a massa da partícula e o volume que a partícula ocupa excluindo os poros do sólido. A determinação da massa específica real foi realizada por picnometria a gás Hélio, pelo equipamento Ultrapyc 1200e da marca Quantachrome, mostrado na Figura 4.1.

Figura 4.1 - Equipamento utilizado para picnometria a gás Hélio.



(Fonte: o autor, 2015).

A amostra foi colocada na respectiva câmara, que foi isolada, fechando a válvula de expansão até a pressão atmosférica. Depois de levado todo o sistema à pressão atmosférica, isolou-se a câmara de expansão, fechando a válvula de expansão e pressurizando a câmara que contém a amostra até uma pressão 1. A válvula é então aberta e, em consequência, ocorre um abaixamento até uma pressão 2. Admitindo comportamento ideal do hélio, a massa específica foi calculada através da relação entre a massa do sólido introduzida e o volume.

Realizou-se também a determinação desta característica pelo método clássico de deslocamento de líquido, utilizando um picnômetro calibrado e, como fluido, glicerina, de modo a comparar os resultados obtidos por ambos os métodos.

A massa específica aparente (também conhecida como massa específica *bulk*) dos sólidos é definida como a razão entre a massa de partículas e o volume que elas ocupam em um recipiente quando em arranjo normal, ou seja, são dispostas em queda livre em um recipiente de volume conhecido. Neste experimento foi utilizada uma proveta de 50 mL, preenchida até a marcação pela ureia granulada.

#### 4.2.2 Diâmetro Médio

A análise granulométrica das partículas foi determinada por peneiramento, utilizando seis peneiras padronizadas *Tyler* com *mesh* 4, 6, 8, 10, 12 e 14 da marca Bertel Indústria Metalúrgica.

As peneiras foram pesadas previamente e dispostas conforme seu *mesh*, em ordem decrescente. A amostra foi colocada na peneira, que foi agitada por 20 min. Após pesou-se o conjunto de peneiras mais a amostra retida.

O diâmetro médio foi calculado com a definição de *Sauter*, cuja relação superfície/volume é a mesma para todas as partículas, como mostra a Equação 4.1.

$$d_p = \frac{1}{\sum \frac{x_m}{d_m}} \quad (4.1)$$

onde  $x_m$  é a fração mássica retida na peneira e  $\bar{d}_m$  é o diâmetro médio da abertura da peneira superior e inferior.

Realizou-se também o ensaio de paquimetria e picnometria líquida a fim de comparar os resultados obtidos de diâmetro por ambos os métodos.

Para o ensaio de paquimetria utilizou-se um paquímetro digital da marca Kingtools com precisão de 0,01 mm para medir a dimensão das partículas de ureia, considerando as partículas esféricas. Foram escolhidas aleatoriamente vinte amostras, fazendo-se uma média com os valores encontrados.

Para a determinação do diâmetro médio por picnometria preencheu-se o picnômetro até um volume de aproximadamente 1/3 com as partículas de ureia, contando-se o número de partículas necessário, e pesou-se. Foram utilizadas 250 partículas e o ensaio foi realizado em triplicata. Utilizando a Equação 4.2 calculou-se o diâmetro médio das partículas de ureia por picnometria, considerando as partículas esféricas.

$$\bar{d} = \sqrt[3]{\frac{6.V_{total}}{n.\pi}} \quad (4.2)$$

onde  $V_{total}$  é o volume todas das partículas e  $n$  é o número de partículas.

#### 4.2.3 Porosidade do Leito de Partículas

A porosidade do leito de partículas foi obtida pela razão entre a massa específica aparente e a massa específica real das partículas, conforme a Equação 4.3.

$$\varepsilon = 1 - \frac{\rho_{ap}}{\rho_{real}} \quad (4.3)$$

#### 4.2.4 Ângulo de Repouso Estático

Materiais particulados que tenham tamanhos e formatos próximos, quando estão sobre uma superfície plana, formam uma elevação. À medida que a pilha cresce, as partículas vão descendo e se afastando do centro. O resultado é uma pilha geralmente em formato de cone. Essa pilha tem uma inclinação característica que depende de vários fatores, incluindo o tamanho e o formato dos grânulos. O ângulo da curva é chamado de ângulo de repouso.

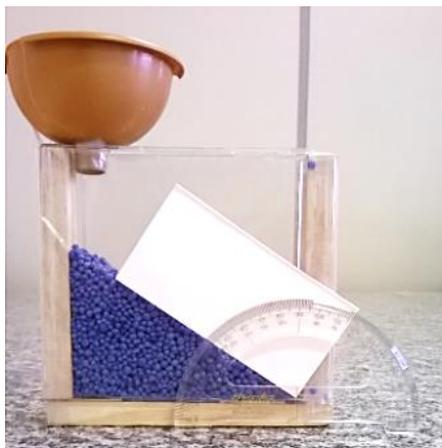
A determinação do ângulo de repouso foi realizada a partir de um protótipo desenvolvido com uma célula de Hele-Shaw, construída a partir de uma caixa com duas lâminas de acrílico medindo 15 cm x 15 cm, distantes 2 cm entre si, um transferidor e um funil pequeno de plástico.

Para medir o ângulo de repouso formado pelas partículas em queda foram despejados 100 g de ureia no funil. As partículas foram alimentadas com velocidade constante formando uma inclinação suficiente para determinar o ângulo de repouso, como mostra a Figura 4.2.

O método de determinação do ângulo de repouso consiste na utilização de relações trigonométricas expressa na Equação 4.4.

$$\text{arc tg} = \frac{\text{base}}{\text{altura}} \quad (4.4)$$

Figura 4.2 – Aparato para medição do ângulo de repouso.



(Fonte: o autor, 2015).

#### 4.2.5 Análise de Umidade

As amostras foram pesadas e levadas à estufa a 50 °C, por 24 h, conforme modificação do método 920.151 descrito pela *Association of Official Analytical Chemists* (AOAC, 1997), proposto por Alcarde *et al.* (1992) em virtude da concomitante eliminação da amônia. Após o período estipulado, as amostras foram pesadas, determinando-se a massa de amostra seca da ureia. A umidade em relação à massa da amostra foi determinada através da Equação 4.5.

$$U = \frac{m_t - m_{ss}}{m_t} = \frac{m_a}{m_t} \quad (4.5)$$

onde  $m_t$  é a massa total da amostra,  $m_{ss}$  é a massa de sólidos secos e  $m_a$  é a massa de água contida na amostra.

#### 4.3 Formulação e Preparo da Suspensão de Recobrimento

Estabeleceu-se trabalhar com uma suspensão de natureza polimérica que tenha capacidade de fornecer uma superfície de recobrimento uniforme e de baixo valor comercial. Portanto, foram realizados testes com o objetivo de obter uma formação de filme liso e uniforme, com concentração de sólidos adequada, visando obter espessura de filme suficiente, para minimizar as perdas de nitrogênio por volatilização.

A formulação das suspensões aquosas poliméricas testadas tem como base os estudos anteriores realizados por Freire (1992), Donida (2000) e Rosa (2010) para o recobrimento de ureia em leito de jorro, objetivando substituir o polímero Eudragit® por outro polímero que possui menor custo.

Para a realização dos testes preliminares, foram formuladas seis tipos de suspensões de recobrimento. Inicialmente foram testados: goma arábica, gelatina, amido de milho e carboximetilcelulose como polímeros alternativos, e glicerol e cera de abelha como plastificante e água como solvente. Através deste teste preliminar buscou-se verificar a interação entre os vários tipos de polímeros com os plastificantes escolhidos. A composição de cada suspensão é mostrada na Tabela 4.1.

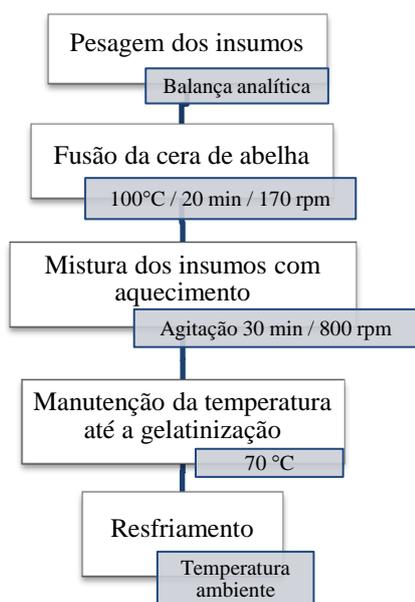
Tabela 4.1 - Composições das suspensões utilizadas nos ensaios preliminares (% P/P).

Insumos	Suspensões					
	1.1	1.2	1.3	1.4	1.5	1.6
Goma arábica	10	-	-	-	-	-
Gelatina	-	10	-	-	10	-
Amido de milho	-	-	10	-	-	10
Carboximetilcelulose	-	-	-	10	-	-
Glicerol	3	3	3	3	-	-
Cera de Abelha	-	-	-	-	3	3
Água	87	87	87	87	87	87

(Fonte: o autor, 2015).

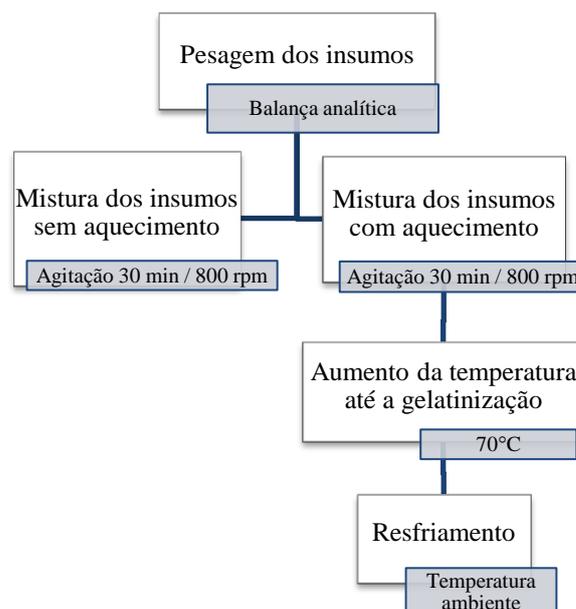
As metodologias utilizadas para a preparação das suspensões são apresentadas nos fluxogramas das Figuras 4.3 e 4.4.

Figura 4.3 - Metodologia para formulação da suspensão utilizando cera de abelha como plastificante.



(Fonte: o autor, 2015).

Figura 4.4 - Metodologia para formulação da suspensão utilizando glicerol como plastificante.



(Fonte: o autor, 2015).

Nas suspensões onde há adição de cera de abelha como plastificante, o fluxograma da Figura 4.3 representa o procedimento de preparação, onde primeiramente ocorre a fusão da cera de abelha em chapa de aquecimento com agitação magnética, a 100 °C com 50 % da água total. Concomitantemente, foi preparada a suspensão polimérica, misturando o restante da água ao polímero escolhido, sob agitação mecânica com aquecimento de 70 °C. A última etapa consiste em misturar as duas suspensões até a completa solubilização dos insumos.

Nas suspensões onde há adição de glicerol como plastificante à mistura, o fluxograma da Figura 4.4 representa o procedimento de preparação. Nesta formulação não há necessidade de fundir o plastificante, pois este já se encontra na forma líquida. O preparo é conduzido em dois caminhos dependendo da natureza do polímero. A goma arábica e o carboximetilcelulose seguiram o lado esquerdo do fluxograma da mistura sem aquecimento. A gelatina e o amido de milho seguiram o lado direito do fluxograma da mistura com aquecimento até a temperatura de gelatinização (70 °C). Os insumos foram então misturados sob agitação mecânica com a água total da mistura. As suspensões que necessitaram de aquecimento foram resfriadas até atingirem a temperatura ambiente.

A avaliação preliminar das suspensões de recobrimento foi feita qualitativamente, onde foi verificada a consistência e uniformidade das suspensões. Também foram realizadas análises de concentração de sólidos através do método 920.151 da AOAC (1997), que consistiu em manter as amostras em estufa a 105 °C durante 24 h. Visto que, de acordo com Donida (2000) a concentração adequada para o processo de recobrimento encontra-se entre 10 e 15 %.

Para a determinação da concentração de sólidos da suspensão foi utilizada a Equação 4.6.

$$C_s = \frac{m_{ss}}{m_t} = \frac{m_{ss}}{m_a + m_{ss}} \quad (4.6)$$

Os resultados obtidos nos testes preliminares motivaram a formulação dos filmes à base de gelatina, amido de milho e carboximetilcelulose com glicerol. Na formulação inicial, mostrada na Tabela 4.1, foi adicionado um polímero protetor com pigmentos coloridos, ColorSeed<sup>®</sup>, a fim de dar coloração e uniformidade à suspensão. Este produto se destaca no tratamento de sementes de milho, girassol, soja, sorgo, alfafa e gramíneas, não tendo sido constatada nenhuma incompatibilidade química ou germinativa (RIGRANTEC, 2014). Também foi adicionado talco, com o objetivo de aumentar a concentração de sólidos para diminuir o tempo de processo e evitar que haja sobrecarga de umidade no jorro. Atentando-se para utilizar concentrações que não ocasionassem sedimentação na suspensão

ou entupimento no bico atomizador. A Tabela 4.2 apresenta a relação e concentração dos insumos escolhidos no segundo teste de formulações de suspensões, em que assim como no primeiro teste, fixou-se o percentual de sólidos em 10 %.

Tabela 4.2 – Composições das suspensões utilizadas no segundo ensaio (% P/P).

Filme	Gelatina	Carboximetilc.	Amido	Corante	ColorSeed	Glicerol	Talco	Água
<b>2.1</b>	1			0,1		3	9	86,9
<b>2.2</b>		1		0,1		3	9	86,9
<b>2.3</b>			1	0,1		3	9	86,9
<b>2.4</b>	0,5	0,5		0,1		3	9	86,9
<b>2.5</b>	0,5		0,5	0,1		3	9	86,9
<b>2.6</b>		0,5	0,5	0,1		3	9	86,9
<b>2.7</b>	0,33	0,33	0,33	0,1		3	9	86,9
<b>2.8</b>	1				2	3	9	85
<b>2.9</b>		1			2	3	9	85
<b>2.10</b>			1		2	3	9	85
<b>2.11</b>	0,5	0,5			2	3	9	85
<b>2.12</b>	0,5		0,5		2	3	9	85
<b>2.13</b>		0,5	0,5		2	3	9	85
<b>2.14</b>	0,33	0,33	0,33		2	3	9	85

(Fonte: o autor, 2015).

No procedimento de preparo das suspensões, primeiramente foram pesados os insumos nas suas devidas proporções em balança analítica. Então foram adicionados 50 % da água destilada total junto ao talco e agitou-se a 800 rpm. Os agitadores foram sobrepostos para que houvesse simultaneamente agitação e aquecimento, visto que o agitador magnético proporciona no máximo 170 rpm e a mistura necessitava de agitação vigorosa, que foi proporcionada pelo agitador mecânico, como mostra a Figura 4.5. Após a completa solubilização do talco foi adicionada à suspensão o plastificante (glicerol), o pigmento (proporcionado pelo ColorSeed<sup>®</sup>) e por último o polímero (gelatina, amido ou carboximetilcelulose), onde permaneceu por 30 min.

Nas suspensões onde não foi adicionado o polímero ColorSeed<sup>®</sup>, foi adicionado um corante alimentício de tonalidade lilás (Arcolor<sup>®</sup>) a fim de observar a camada formada ao redor da partícula de ureia.

Figura 4.5 - Agitador mecânico e chapa de aquecimento.



(Fonte: o autor, 2015).

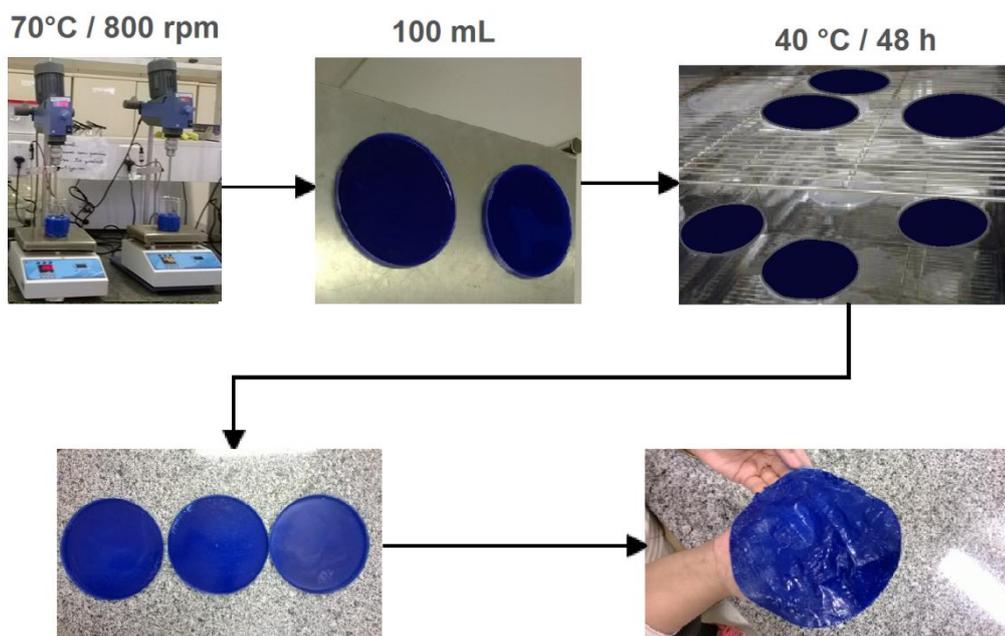
Assim como no primeiro teste foram feitas avaliações quanto à consistência e uniformidade das suspensões e sua concentração de sólidos.

#### 4.4 Preparação dos Filmes

Para auxiliar na escolha da formulação de recobrimento adequada foram preparados filmes, podendo assim avaliar a uniformidade e regularidade da película formada.

Após a preparação das suspensões, utilizou-se um volume de 100 mL para a preparação dos filmes, baseados nas formulações da Tabela 4.2. Distribuiu-se a amostra em placas de *petri* de acrílico, de diâmetro igual a 15 cm. Os filmes foram obtidos pelo método de *casting*, ou método de deposição por espalhamento de suspensão, onde a suspensão é espalhada e subsequentemente, o solvente é eliminado por evaporação, resultando na formação de uma película (filme) do material desejado. Essas placas foram acondicionadas em estufa durante 48 h em temperatura de 40 °C. Terminado o tempo de acondicionamento, os filmes foram retirados da placa acrílica. A Figura 4.6 apresenta imagens do procedimento de preparação dos filmes.

Figura 4.6 - Procedimento experimental de preparação dos filmes.



(Fonte: o autor, 2015).

Terminado o tempo de acondicionamento, os filmes foram retirados da placa acrílica para análise de uniformidade e regularidade da superfície em microscópio estereoscópico com ampliação de até 400X.

#### 4.5 Caracterização da Suspensão de Recobrimento

As formulações que apresentaram melhores resultados de concentração de sólidos e morfologia dos filmes obtidos foram testadas no bico atomizador de duplo fluido conectado a uma bomba peristáltica e um compressor. Estes testes preliminares objetivaram verificar a estabilidade do sistema que compõe o equipamento de leito de jorro para os ensaios de recobrimento.

Definida a suspensão de recobrimento que seria utilizada nos ensaios de recobrimento, esta foi caracterizada com relação à massa específica e pH.

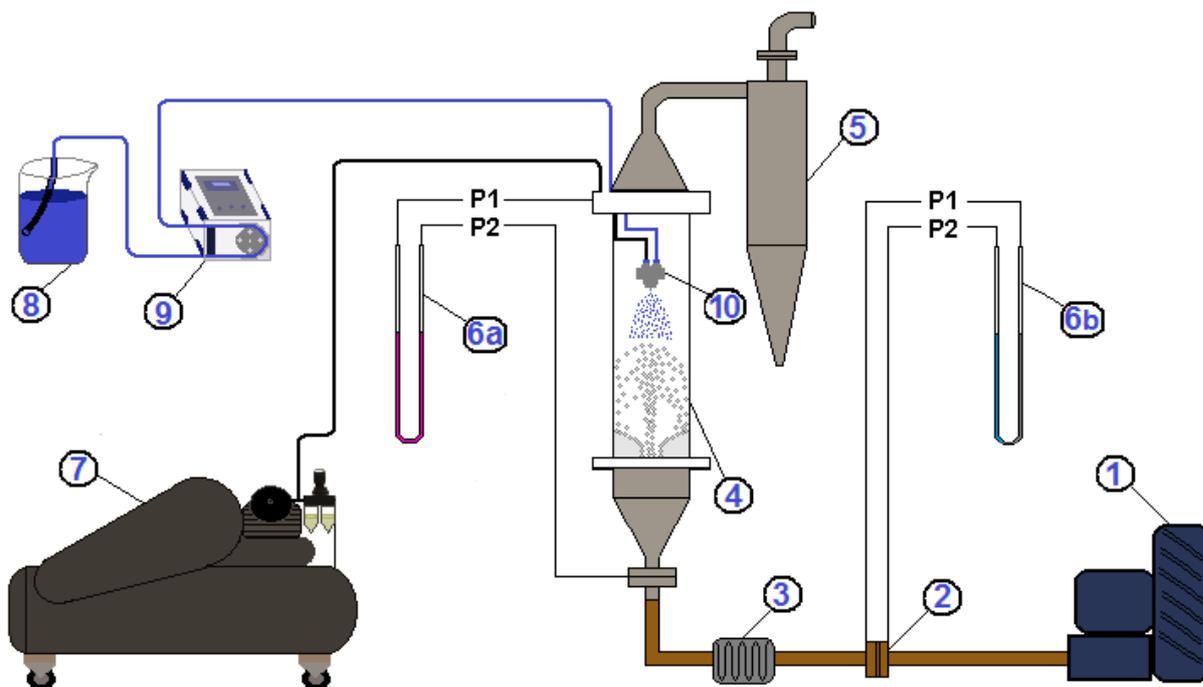
A massa específica da suspensão foi determinada por picnometria líquida. Foram feitas medidas de massa específica da suspensão variando a temperatura de 15 a 70 °C, medindo a cada 5 °C até a temperatura de 30 °C e após, variando de 10 em 10 °C.

O potencial hidrogeniônico das amostras foi medido através do medidor de pH (Metrohm Swisamade, Suíça), onde primeiramente foi feita a calibração do aparelho com soluções padrão e em seguida as medições com a amostra da suspensão.

## 4.6 Sistema Experimental de Recobrimento

O sistema experimental utilizado nos ensaios de recobrimento pode ser visto na Figura 4.7.

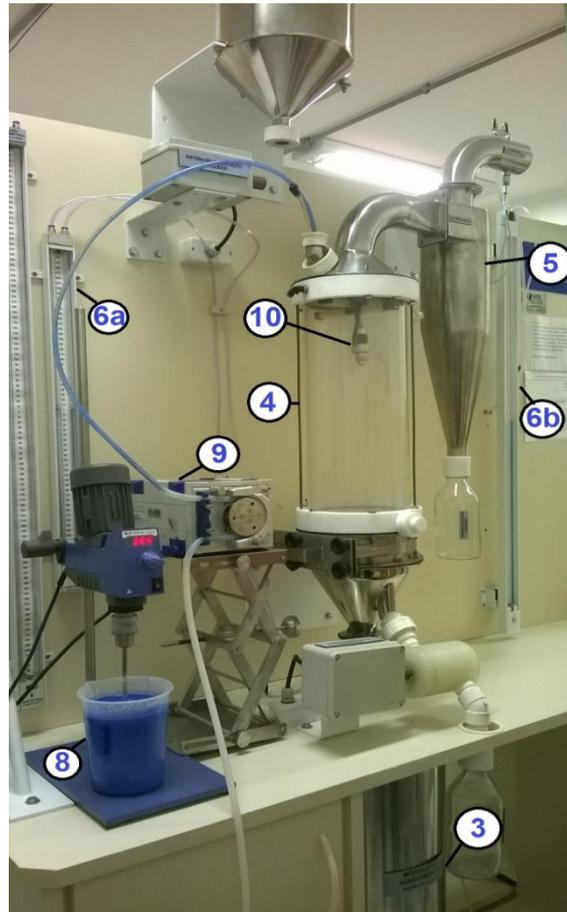
Figura 4.7 - Representação do equipamento experimental utilizado para os ensaios de recobrimento.



(Fonte: o autor, 2015).

No sistema observado, o ar de jorro é alimentado por um compressor centrífugo (1) (ARTEK, Brasil), com potência de 7,5 HP e vazão máxima de 6,2 m<sup>3</sup>/min. A vazão é ajustada no painel de controle e medida através de uma placa de orifício (orifício de 30 mm de diâmetro) (2), onde está acoplado um manômetro de tubo em U (6b). O ar atravessa um conjunto de resistências, com potência de até 18 kW (3), onde é aquecido. As temperaturas de entrada do ar, de saída do cilindro e de saída do ciclone (bulbo seco e úmido) são acompanhadas por indicadores de temperatura do painel de controle. A queda de pressão no leito é indicada por um manômetro de tubo em U (6a). O leito de jorro (4) é construído em vidro, com 20 cm de diâmetro e 50 cm de altura e a base cônica do leito tem ângulo incluso de 60°, altura de 15 cm e diâmetro de entrada do ar de 5 cm. O bico atomizador (10), de duplo fluido, encontra-se no interior do cilindro recebendo ar da linha de ar comprimido (7), fornecido através de um compressor (BRAVO, Brasil) com potência de 5 HP e suspensão de recobrimento (8) por meio de uma bomba peristáltica (9) (MARCONI, MA 2400/400, Brasil). Um ciclone tipo *Laple* (5) está conectado na parte superior do leito de jorro para coletar particulados arrastados pelo ar. A Figura 4.8 apresenta uma fotografia ilustrativa do leito de jorro.

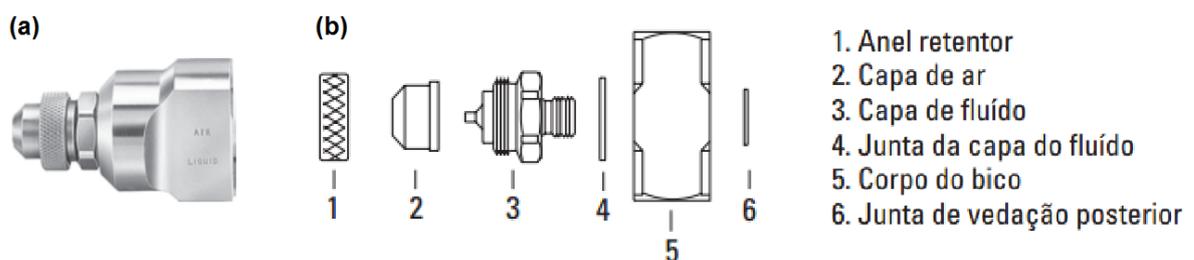
Figura 4.8 – Leito de jorro utilizado nos experimentos.



(Fonte: o autor, 2015).

Foi utilizado o bico atomizador de duplo fluido (SPRAYING SYSTEMS, ¼ BSPJBCSS, EUA). Este modelo possui linhas centrais de entrada do líquido e do ar, entrando na parte posterior do bico e nas paralelas ao eixo de projeção de pulverização. O líquido e o ar comprimido são misturados internamente para produzir a pulverização totalmente atomizada. O bico atomizador a ar utilizado nos experimentos de recobrimento está mostrado na Figura 4.9.

Figura 4.9 – Montagem do bico atomizador utilizado nos experimentos de recobrimento (a: fotografia ilustrativa, b: desenho das peças que compõem o bico atomizador).



(Fonte: o autor, 2015).

#### 4.6.1 Estudo Fluidodinâmico das Partículas de Ureia

Este estudo consistiu na obtenção das curvas fluidodinâmicas do leito de jorro. Estas curvas foram obtidas de acordo com a metodologia proposta por Mathur e Epstein (1974).

Foram realizados ensaios fluidodinâmicos variando-se as cargas mássicas de ureia com base na literatura de Rosa (2010), de 500 g até 2000 g em intervalos de 500 g. Para isso, o leito de jorro foi alimentado com a quantidade de partículas desejada e a vazão de ar foi gradativamente aumentada. A cada variação da vazão, efetuava-se a leitura dos valores de queda de pressão da placa de orifício e do leito. À medida que o processo era realizado, foram feitas anotações sobre mudanças no comportamento do leito de jorro. A vazão de ar foi então reduzida gradativamente, realizando procedimento idêntico à vazão crescente.

Também foi realizado um ensaio “branco”, registrando a queda de pressão causada pelo equipamento. Através de uma equação de ajuste obtida pela queda de pressão do leito em função da velocidade do ar no leito, esses valores foram descontados da queda de pressão total, resultando na queda de pressão causada somente pelo leito de partículas.

Foram elaboradas curvas típicas de fluidodinâmica, queda de pressão em função da 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 identificados os valores dos parâmetros fluidodinâmicos: velocidade de jorro mínimo ( $q_{jm}$ ), máxima queda de pressão ( $\Delta P_{máx}$ ) e queda de pressão de jorro estável ( $\Delta P_{jm}$ ) obtidos experimentalmente.

A vazão do ar de jorro foi determinada utilizando-se a equação de aferição para a placa de orifício (TB-60-3) de diâmetro de orifício igual a 30 mm, mostrada na Equação 4.7 (esta equação é válida para o intervalo de 0,022 a 0,095 kg/s).

$$W_{ar\ de\ jorro} = 0,0034(\sqrt{\Delta h}) - 0,0031 \quad (4.7)$$

onde  $\Delta h$  é a altura diferencial manométrica, em mmCA.

#### 4.6.2 Ensaio de Recobrimento

Testes preliminares de recobrimento foram realizados para permitir determinar as faixas operacionais que seriam usadas de temperatura do ar de entrada e vazão da suspensão.

Os experimentos de recobrimento consistiram em alimentar o leito de jorro com a carga de ureia de 500 g, previamente escolhida pelos testes fluidodinâmicos e verificada em testes preliminares de recobrimento. Alimentação do ar de jorro foi feita através do soprador, sendo que este ar foi aquecido através de passagem em um conjunto de resistências. A vazão do ar

foi ajustada no painel de controle e a temperatura do ar na entrada e saída do leito foram acompanhadas durante o experimento. Quando a temperatura do ar de entrada atingiu o valor desejado, deu-se início à alimentação da suspensão de recobrimento utilizando um bico atomizador de duplo fluido conectado com uma bomba peristáltica, na vazão de suspensão estabelecida e um compressor na pressão de atomização fixada em 0,5 kgf/cm<sup>2</sup>.

O tempo de atomização da suspensão foi fixado em 20 min para todos os experimentos, de acordo com as observações dos ensaios preliminares. A alimentação da suspensão e aquecimento do sistema foram interrompidos, sendo que as partículas continuaram jorrando por mais 5 min para diminuir a umidade e, então, eram retiradas do leito.

Durante o processo de recobrimento foram também acompanhadas as medidas das perdas de carga no leito e na placa de orifício, em manômetros de tubo em U.

#### 4.6.3 Planejamento Experimental

Foi elaborado um planejamento experimental fatorial do tipo estrela a fim de analisar a influência das condições operacionais sobre a eficiência do processo de recobrimento, crescimento da partícula e volatilidade do nitrogênio presente na ureia. As variáveis independentes foram: temperatura do ar de jorro ( $T_{ar}$ ) e vazão da suspensão de recobrimento ( $W_s$ ). Essas variáveis foram escolhidas com base na literatura de Adeodato (2003), Tunala (2005) e Rosa (2010).

O planejamento experimental fatorial em estrela é um exemplo de delineamento composto central rotacional (DCCR), onde é acrescentado ao planejamento inicial um planejamento idêntico, porém girado 45 graus em relação à orientação de partida. O resultado é uma distribuição octogonal, cujos pontos estão a uma distância de  $\pm\sqrt{2}$  unidades codificadas do ponto central. Esse tipo de planejamento permite obter modelos de segunda ordem (Equação 4.8), bem mais preditivos se comparados com planejamentos fatoriais simples (BARROS NETO; SCARMINO; BRUNS, 2002).

$$\hat{y} = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_{11}x_1^2 + b_{22}x_2^2 + b_{12}x_1x_2 \quad (4.8)$$

A codificação dos níveis das variáveis escolhidas estão apresentadas na Tabela 4.3 e foram obtidas através da Equação 4.9.

$$x = \frac{V - \bar{V}}{\frac{(V_{nível+1}) - (V_{nível-1})}{2}} \quad (4.9)$$

onde  $x$  é a variável codificada,  $V$  é a variável em unidades originais,  $\bar{V}$  é a média dos valores entre os níveis baixo e alto;  $V_{nível+1}$  é o valor do nível +1 e  $V_{nível-1}$  o valor do nível -1.

Tabela 4.3 - Variáveis e níveis utilizados no planejamento experimental fatorial.

Variáveis independentes	Níveis				
	-1,41	-1	0	1	+1,41
$T_{ar}$ (°C)	60,9	65	75	85	89,1
$W_s$ (mL/min)	7,8	9	12	15	16,2

(Fonte: o autor, 2015).

Os ensaios de recobrimento foram realizados de modo aleatório. Foram feitas 3 repetições no ponto central a fim de fornecer uma medida de erro puro, totalizando 11 ensaios de recobrimento, como mostra a Tabela 4.4.

Tabela 4.4 - Planejamento experimental utilizado nos ensaios de recobrimento.

Ensaio	$T_{ar}$	$W_s$
1	-1	-1
2	-1	1
3	1	-1
4	1	1
5	-1,41	0
6	1,41	0
7	0	-1,41
8	0	1,41
9 (C)	0	0
10 (C)	0	0
11 (C)	0	0

(Fonte: o autor, 2015).

A análise estatística dos resultados obtidos foi realizada com base em uma análise de variância (ANOVA) obtida utilizando o *software Statistica*, com o objetivo de verificar se os modelos matemáticos gerados poderiam ser usados para prever as respostas e as influências.

A percentagem de variação explicada foi obtida através da Equação 4.10 e percentagem da máxima de variação explicável pela Equação 4.11.

$$\% = \frac{SQ_R}{SQ_T} \quad (4.10)$$

$$\% = \frac{SQ_T - SQ_{ep}}{SQ_T} \quad (4.11)$$

onde  $SQ_R$  é a soma quadrática da regressão,  $SQ_T$  é a soma quadrática total e  $SQ_{ep}$  é a soma quadrática do erro puro.

Para testar se o modelo obtido é estatisticamente significativo foi realizado um teste F, onde o valor calculado pela Equação 4.12 foi comparado com valor tabelado  $F_{n-1,n-2}$ , no nível de confiança desejado.

$$\frac{MQ_R}{MQ_r} = F_{n-1,n-2} \quad (4.12)$$

onde  $MQ_R$  é a média quadrática da regressão,  $MQ_r$  é a média quadrática dos resíduos e  $n-1$  e  $n-2$  são os números de graus de liberdade da média quadrática devido à regressão e da média quadrática residual, respectivamente.

#### 4.6.3.1 Eficiência do Processo

A eficiência do processo de recobrimento é definida como a razão entre o crescimento obtido experimentalmente e o crescimento teórico, ou seja, o máximo crescimento obtido considerando-se que toda a massa de sólido atomizada fosse aderida à superfície da partícula, não havendo perdas por arraste e também por adesão nas paredes do leito. A eficiência é calculada a partir da Equação 4.13 também utilizada por vários pesquisadores (KUCHARSKI; KMIÉC, 1988; DONIDA, 2000).

$$\eta = \frac{m_f - m_0}{W_s \cdot \rho_s \cdot t \cdot c_s} \quad (4.13)$$

Na Equação 4.13,  $m_f$  é a carga mássica (sólidos secos) após o recobrimento,  $m_0$  é a carga mássica inicial (sólidos secos) adicionada ao leito de jorro,  $W_s$  é a vazão da suspensão de recobrimento,  $\rho_s$  é a massa específica da suspensão,  $c_s$  é a concentração de sólidos e  $t$  é o tempo de processo.

Para o cálculo da eficiência do processo foi utilizada a vazão real da suspensão obtida através de teste de vazão, apresentado na Tabela B.1 do Apêndice B.

#### 4.6.3.2 Crescimento da Partícula

O crescimento da partícula ( $\delta$ ) é definido como a razão entre a massa do filme formado durante o recobrimento e a massa original da partícula, sendo então calculada a partir da Equação 4.14 (ADEODATO, 2003).

$$\delta_{exp} = \frac{m_f - m_0}{m_0} \quad (4.14)$$

## 4.7 Análise do Produto Obtido

### 4.7.1 Caracterização Física e Análise Morfológica das Partículas

As partículas de ureia recobertas também foram caracterizadas quanto ao diâmetro médio de *Sauter* através de peneiramento e ângulo de repouso através da célula de Hele-Shaw, assim como para as partículas sem recobrimento, visto anteriormente.

As partículas de ureia sem recobrimento e recobertas foram analisadas quanto à uniformidade e regularidade da superfície do grânulo de ureia em microscópio estereoscópico (Motic SMZ, China), com magnitude de até 400X.

### 4.7.2 Determinação da Volatilidade do Nitrogênio

As análises da volatilidade do nitrogênio contido na ureia quando esta é aplicada em solo foram realizadas para a ureia convencional sem recobrimento e recoberta através dos ensaios em leito de jorro, 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. Para a análise foram utilizados 100 g de terra da marca Santa Rica (Caol Comércio) nos frascos, caracterizado quanto à umidade, percentual de saturação, condutividade elétrica e pH em água, de acordo com a Tabela 4.5.

Tabela 4.5 – Características do solo utilizado na análise de volatilidade.

Características	Valor médio/desvio padrão
Umidade (%)	24,169 ± 0,668
Percentual de saturação (%)	33,4 ± 1,5
Condutividade elétrica (mS/cm <sup>2</sup> )	7,61 ± 0,28
pH em água	7,28 ± 0,05

(Fonte: o autor, 2015).

O percentual de saturação foi determinado através do procedimento 23.2.1 proposto pela EMBRAPA (1997), e a condutividade elétrica foi medida por equipamento medidor de condutividade (Hanna Hi, 9835 EC/TDS/NaCl, USA), após 24 h de repouso em água, de acordo com as especificações do método 23.3.1 do mesmo autor. A umidade e o pH foram determinados através dos métodos anteriormente descritos.

A ureia foi distribuída na superfície do solo em uma quantidade correspondente a 100 kg N/hectare, de acordo com o método descrito por Vuolo (2006). Para captar a amônia

volatilizada, colocou-se um disco de papel filtro qualitativo tratado com 1 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  de concentração de 0,5 mol/L. O disco de papel (coletor), foi mantido em posição horizontal a cerca de 5 cm acima da terra, através de um suporte plástico, visto na Figura 4.10.

Figura 4.10 - Aparato experimental para determinação da volatilização da amônia.



(Fonte: o autor, 2015).

Fez-se o “branco” da análise utilizando amostra de terra sem aplicação de ureia, a fim de captar uma possível liberação de nitrogênio proveniente da terra.

Ao final de cada período de exposição do coletor no interior do frasco, este era substituído por um novo (também com 1 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  de concentração de 0,5 mol/L). O coletor exposto à amônia foi dobrado e colocado em *erlenmeyer*. A esse recipiente adicionou-se 75 mL de água destilada e três gotas de suspensão alcoólica de bromocresol verde. O ácido remanescente no coletor foi titulado com suspensão padronizada de NaOH 0,02 mol/L até a viragem do indicador de amarelo para azul.

A análise foi realizada em estufa incubadora com temperatura controlada de 25 °C (Figura 4.11) por um período de 14 dias, sendo que os coletores foram trocados no primeiro, terceiro, sétimo e décimo quarto dias. Todas as amostras foram analisadas em réplicas.

Figura 4.11 – Aparatos mantidos com controle de temperatura.



(Fonte: o autor, 2015).

A quantidade de nitrogênio volatilizada sob a forma de  $\text{NH}_3$  em cada período é calculada pela Equação 4.15.

$$mg \text{ N} - \text{NH}_{3\text{volatilizado}} = (V' - V^*) \cdot 0,28 \quad (4.15)$$

onde  $V^*$  é o volume do titulante gasto nas titulações das amostras e  $V'$  é o volume de titulante gasto na prova em branco.

#### 4.7.3 Determinação do Nitrogênio Total

Para verificar se as condições utilizadas no processo de recobrimento não afetaram a quantidade de nitrogênio disponível na ureia, foi feita a determinação do nitrogênio total da ureia branca e da ureia recoberta que apresentou a maior redução da volatilidade utilizando o método de micro Kjeldahl NBR 13796 (ABNT, 1997).

Este método consiste na transformação do nitrogênio da amostra em sulfato de amônio através da digestão com ácido sulfúrico e posterior destilação com liberação da amônia, que é fixada em solução ácida e titulada.

A amônia foi separada da mistura no destilador de nitrogênio RS 74, mostrado na Figura 4.12.

Figura 4.12 – Equipamento utilizado para a destilação da amônia.



(Fonte: o autor, 2015).

A percentagem de nitrogênio total foi calculada através da Equação 4.16.

$$\% \text{ de nitrogênio total} = \frac{V \cdot N \cdot 0,014 \cdot 100}{m} \quad (4.16)$$

onde  $N$  é a normalidade teórica da solução de ácido sulfúrico e  $m$  é a massa da amostra.

#### 4.8 Otimização das Variáveis Independentes

A estimativa das condições ótimas para o recobrimento das partículas de ureia em leite de jorro foi realizada com base nos modelos estatísticos propostos e com o auxílio da técnica de otimização simultânea denominada “Função Desejabilidade” conforme descrito em Akhnazarova e Kafarov (1982) e Barros Neto, Scarminio e Bruns (2007).

A técnica de otimização simultânea é baseada na transformação de uma função desejabilidade para cada variável de resposta, com valores descritos entre 0 e 1, onde 0 representa um valor completamente indesejado e a resposta transformada em 1 o valor mais desejável.

Utiliza-se  $A$  como o valor alvo ótimo, situado em algum ponto dentro da faixa de aceitação, cujos limites inferior e superior são representados por  $LI$  e  $LS$ , respectivamente. A função desejabilidade da resposta é definida pelas Equações 4.17 a 4.19.

$$d = \left( \frac{\hat{y} - LI}{A - LI} \right)^s, \text{ para } LI \leq \hat{y} \leq A ; \quad (4.17)$$

$$d = \left( \frac{\hat{y} - LS}{A - LS} \right)^\tau, \text{ para } A \leq \hat{y} \leq LS ; \quad (4.18)$$

$$d = 0, \text{ para } \hat{y} \text{ fora do intervalo } (LI, LS) ; \quad (4.19)$$

onde  $s$  e  $\tau$  são coeficientes.

À medida que o valor de  $\hat{y}$  se afasta do alvo  $A$ , o valor da desejabilidade diminui, tornando-se zero quando um dos limites da faixa de aceitação for alcançado (BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2007).

Uma vez que as funções de desejabilidade tenham sido especificadas para todas as respostas, essas foram combinadas em uma desejabilidade global, dada pela média geométrica das  $i$  desejabilidades individuais, vista na Equação 4.20.

$$D = \sqrt[i]{d_1 d_2 \dots d_i} \quad (4.20)$$

A interpretação dos resultados foi realizada utilizando o aplicativo *Statistica* e baseada na análise de variância e na análise estatística dos experimentos, visando encontrar um modelo que descreva, com base nas evidências experimentais, o comportamento do processo estudado. A determinação da condição ótima foi estimada em função das variáveis de entrada aplicando uma técnica analítica associada a uma função resposta.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Caracterização das Partículas

A Tabela 5.1 apresenta os resultados das análises realizadas para a determinação das características das partículas, através dos métodos anteriormente descritos.

Tabela 5.1 – Caracterização das partículas de ureia.

Características	Técnica de determinação	Valor médio/ desvio padrão
Massa específica real (g/cm <sup>3</sup> )	Picnometria líquida	1,2872 ± 0,0046
	Picnometria gasosa	1,3405 ± 0,0015
Massa específica aparente (g/cm <sup>3</sup> )	Teste de proveta	0,7679 ± 0,0189
Porosidade do leito	Relação entre $\rho_{ap}$ e $\rho_{real}$ obtido por picnometria líquida	0,4034 ± 0,0074
	Relação entre $\rho_{ap}$ e $\rho_{real}$ obtido por picnometria gasosa	0,4271 ± 0,0050
Diâmetro médio (mm)	Picnometria líquida	3,38 ± 0,02
	Paquimetria	3,08 ± 0,43
Diâmetro médio de <i>Sauter</i> (mm)	Peneiramento	2,83
Umidade (b.u.) (%)	Estufa	0,13 ± 0,02
Ângulo de repouso (°)	Célula de Hele-Shaw	40 ± 1

Através da Tabela 5.1 verifica-se que o valor para massa específica real encontrado através da técnica de picnometria gasosa está de acordo com a Ficha de Informações de Segurança de Produtos Químicos (FISPQ, 2010) em que a massa específica real é igual a 1,34 g/cm<sup>3</sup>. A massa específica real obtida através de picnometria líquida apresentou valor abaixo do encontrado na literatura. Esse comportamento era esperado, pois o raio atômico das moléculas do solvente utilizado nesta técnica (glicerina) é maior do que o raio atômico do gás hélio e, portanto, não preenche totalmente os poros presentes nas partículas de ureia. A massa específica aparente apresentada na mesma literatura apresenta valor igual a 0,730 g/cm<sup>3</sup>, isso pode ser devido à diferença de esfericidade das partículas de ureia estudadas, visto que a esfericidade interfere na compactação do leito de partículas e por consequência, na massa específica aparente e porosidade do leito.

A umidade obtida no ensaio mostrado na Tabela 5.1 está de acordo com a FISPQ (2010) em que a umidade máxima em base úmida da ureia chega a 0,5 %.

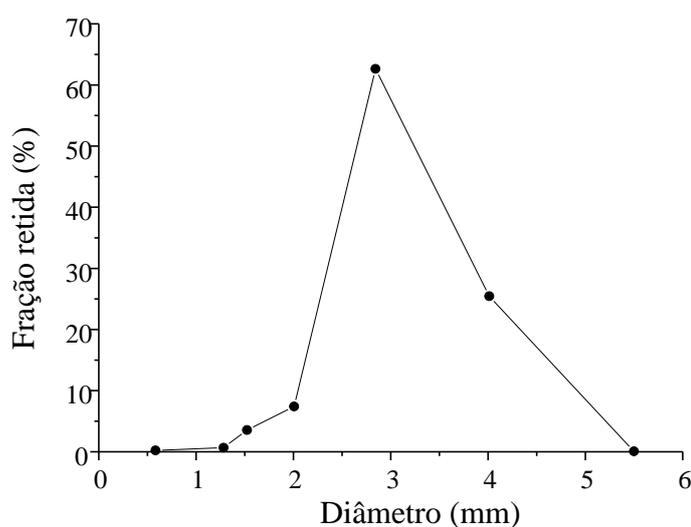
Através do ângulo de repouso a ureia foi classificada como um material que possui escoamento médio, pois o resultado obtido está na faixa de valores entre 38 e 45° que caracteriza essa classificação para o escoamento do material (WOODCOCK; MASON, 1987).

O ângulo de repouso é afetado por diversos fatores, como o tamanho da partícula, a esfericidade e o teor de umidade do material, conforme demonstraram Zou e Bruswitz (2002), que estudaram a escoabilidade de pó de calêndula não compactado com diferentes teores de umidade. Para maiores valores de ângulo de repouso, mais difícil é o escoamento das partículas sólidas. Isto ocorre porque os materiais mais coesivos tendem a deslizar menos, fazendo com que o ângulo formado entre o material e a horizontal seja maior em relação às partículas com menores graus de aderência, que escoam com maior facilidade.

De acordo com os valores de diâmetro (para qualquer técnica utilizada), massa específica real da partícula e massa específica do ar, a ureia pode ser classificada como partícula do grupo D (partícula jorrável) na classificação de Geldart (1973) apresentada na Figura A.1 do Anexo A.

O resultado para a análise de distribuição granulométrica das partículas está apresentado na Figura 5.1.

Figura 5.1 – Distribuição granulométrica da ureia.



Observando a Figura 5.1 é possível verificar que a faixa de tamanho das partículas de ureia encontra-se entre 0,58 e 5,49 mm, entretanto observa-se que cerca de 60 % da fração retida está próxima a 3 mm.

## 5.2 Formulação da Suspensão

A avaliação preliminar das suspensões de recobrimento foi feita qualitativamente, onde foi verificada a consistência e uniformidade das suspensões. Após a realização dos testes preliminares os resultados motivaram a formulação dos filmes à base de gelatina, amido de milho e carboximetilcelulose com glicerol.

Essa escolha pode ser justificada pelo fato de que as suspensões que possuíam em sua composição a goma arábica como polímero e a cera de abelha como plastificante apresentaram-se visualmente mais pastosas e menos homogêneas que as demais. Isto dificultou a agitação e sua atomização no momento do recobrimento, impedindo o controle da camada formada ao redor da partícula, devido à dificuldade de espalhamento uniforme.

Os resultados de concentração de sólidos são apresentados na Tabela 5.2.

Tabela 5.2 – Concentração de sólidos das suspensões preliminares.

Formulação	Concentração de sólidos/desvio médio (%)
1.1	5,78 ± 0,01
1.2	4,68 ± 0,19
1.3	3,15 ± 0,63
1.4	4,86 ± 0,47
1.5	6,16 ± 0,52
1.6	6,27 ± 0,41

A umidade dos insumos utilizados para as formulações descritas na Tabela 5.2 encontram-se na Tabela A.1 do Apêndice A.

Através da Tabela 5.2 foi verificada a necessidade de realizar novos testes de formulações a fim de aumentar a concentração de sólidos, que de acordo com Donida (2000) deve estar entre 10 e 15 % para fornecer um recobrimento capaz de minimizar as perdas de nitrogênio por volatilização. Nesse sentido, foi adicionado às novas formulações talco, por este ser inerte aos demais insumos utilizados.

Com a adição de talco foi possível a diminuição da utilização dos polímeros, uma vez que conferiam maior viscosidade a suspensão, possibilitando o entupimento no bico atomizador. Ainda com o intuito de oferecer uniformidade à suspensão foi verificado o efeito da adição do polímero ColorSeed<sup>®</sup> nas novas formulações.

Foram determinadas as concentrações das suspensões filmogênicas e os resultados são apresentados na Tabela 5.3.

Tabela 5.3 – Concentração de sólidos das suspensões do segundo ensaio.

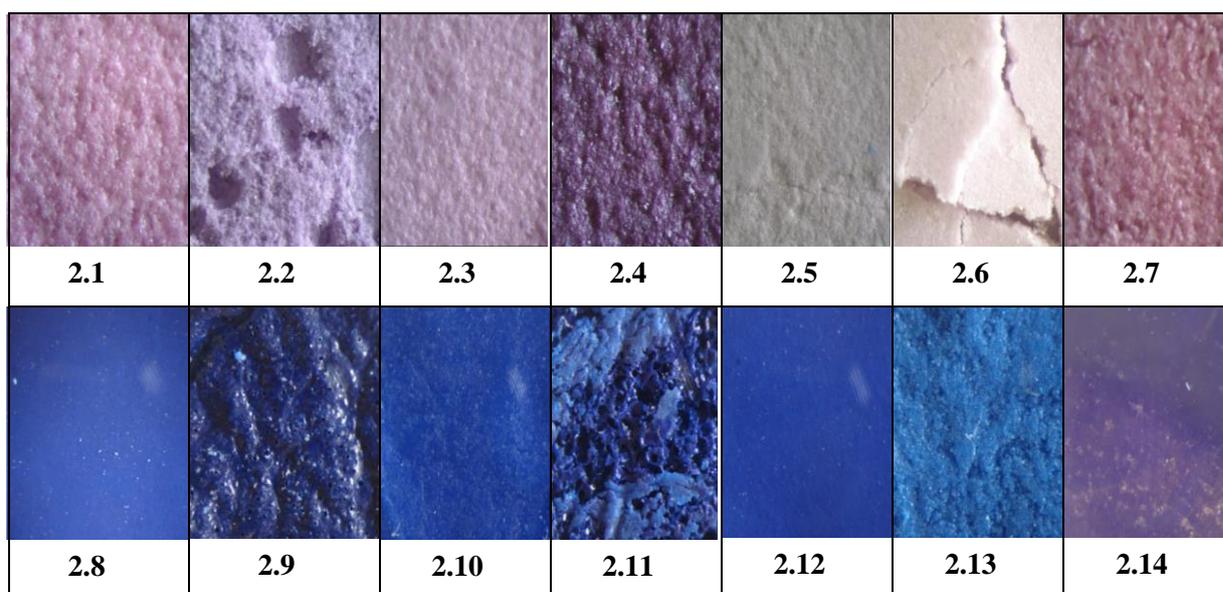
Formulação	Concentração de sólidos /desvio médio (%)
2.1	12,89± 0,31
2.2	9,74 ± 1,16
2.3	11,60 ± 1,33
2.4	11,13 ± 1,57
2.5	11,70 ± 1,64
2.6	10,92 ± 0,77
2.7	10,84 ± 1,71
2.8	14,73 ± 1,12
2.9	11,38 ± 1,67
2.10	11,89 ± 1,77
2.11	10,73 ± 0,65
2.12	12,85 ± 0,33
2.13	10,97 ± 0,87
2.14	11,91 ± 0,80

Através da Tabela 5.3 pode-se observar que os novos testes de formulações estão de acordo com a faixa sugerida por Donida (2000) para fornecer um recobrimento eficiente às partículas de ureia sem favorecer o entupimento do bico atomizador.

Para auxiliar na avaliação da uniformidade da camada conferida pela suspensão foram confeccionados filmes em placas de *petri* pelo método de deposição por espalhamento das suspensões mostradas na Tabela 4.4.

Os filmes obtidos foram analisados quanto à uniformidade e regularidade da superfície em microscópio estereoscópico. A Figura 5.2 apresenta a morfologia da superfície dos filmes de recobrimento obtida em microscópio estereoscópico com magnitude de 250X.

Figura 5.2 – Micrografias da superfície dos filmes com magnitude de 250X.



Como pode ser visto pelas micrografias apresentadas na Figura 5.2, as suspensões filmogênicas 2.2, 2.4, 2.9 e 2.11 apresentaram-se menos homogêneas e uniformes que as demais.

Também foi observado que os filmes de concentração 2.1, 2.6, 2.7, 2.13 e 2.14 apresentavam-se mais quebradiços e menos flexíveis, impossibilitando algumas vezes a sua retirada da placa sem que se rompessem.

Já os filmes 2.3, 2.5, 2.8, 2.10 e 2.12 apresentaram-se mais homogêneos e contínuos, e durante o preparo mostraram-se mais fáceis de manipular em relação aos demais, o que facilitou a agitação e transferência para as placas.

Observou-se que a adição do polímero ColorSeed<sup>®</sup> tornou, tanto a suspensão filmogênica quanto o filme, mais uniformes do que os filmes sem a adição deste polímero. Isso indica que a adição do polímero aos filmes, causou alterações na morfologia do material.

Apesar de todas as suspensões contendo ColorSeed<sup>®</sup> terem passado pelo mesmo procedimento de mistura e agitação constante que as suspensões sem o polímero, ainda observou-se a presença de alguns pontos brancos nos filmes 2.8, 2.10, 2.12 e 2.14 após a secagem. Dessa forma, há indícios que o talco pode não ter sido totalmente dispersado na suspensão, já que este possui a característica de se aglomerar em pequenas porções, o que torna bastante difícil sua total dispersão na suspensão filmogênica.

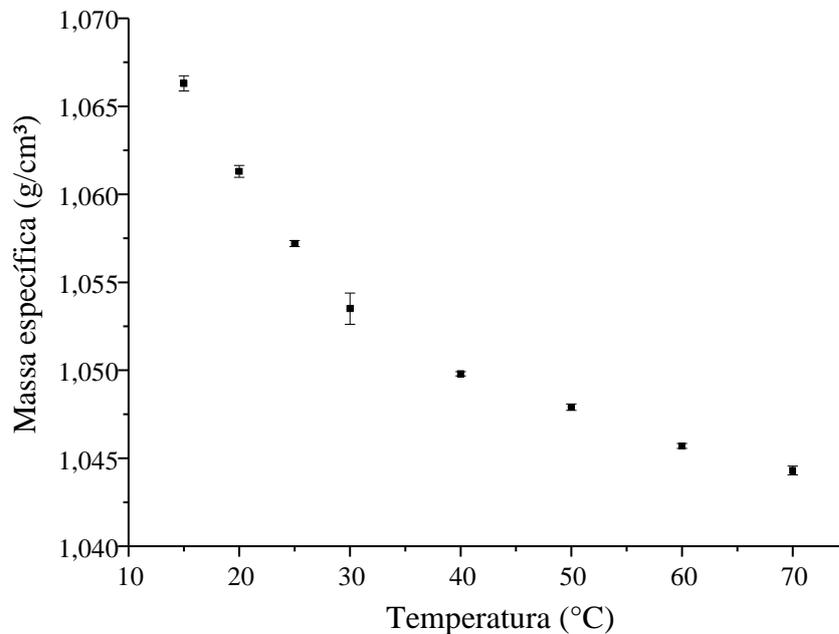
Através das análises morfológicas dos filmes e dos resultados de concentração, as suspensões 2.8 e 2.12 foram escolhidas para os testes preliminares de atomização.

Pelos testes de atomização, onde a suspensão escoou pelo bico atomizador com o auxílio de uma bomba peristáltica, a suspensão 2.8 ocasionou o entupimento do bico atomizador. Portanto, pelos testes realizados, optou-se por utilizar a suspensão 2.12 para os ensaios de recobrimento de ureia do planejamento experimental, que apresentou melhores resultados com relação à superfície do filme formado e em termos de operação e condução do processo de atomização, apresentando também razoável concentração de sólidos.

### 5.3 Caracterização da Suspensão

A Figura 5.3 apresenta a massa específica da suspensão em função das temperaturas avaliadas.

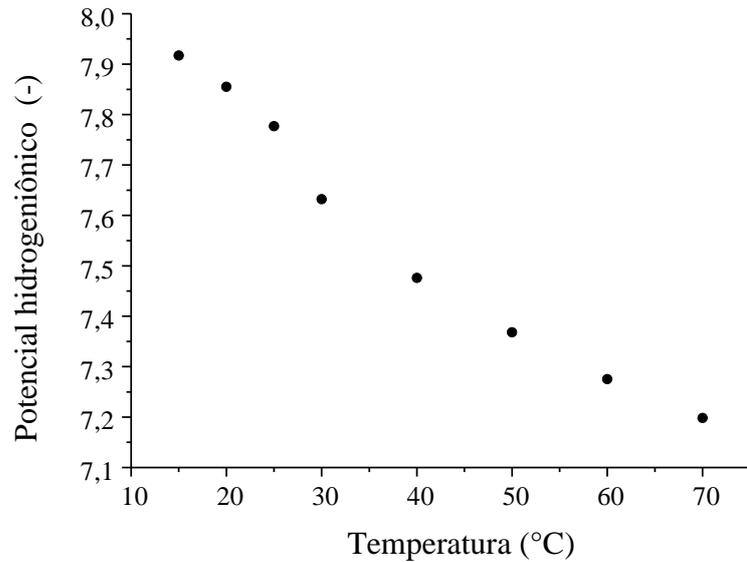
Figura 5.3 – Variação da massa específica da suspensão em função da temperatura.



De acordo com a Figura 5.3 com o aumento da temperatura da suspensão houve uma diminuição da massa específica, comportamento esperado para a maioria dos líquidos, visto que com o aumento da temperatura aumenta-se a energia cinética presente entre os átomos da substância fazendo com que haja a sua expansão. Como a massa específica é inversamente proporcional ao volume, aumentando-se o volume diminui-se a massa específica do líquido.

A Figura 5.4 apresenta a variação do pH da suspensão em relação a variação de temperatura.

Figura 5.4 – Variação do pH da suspensão em função da temperatura.

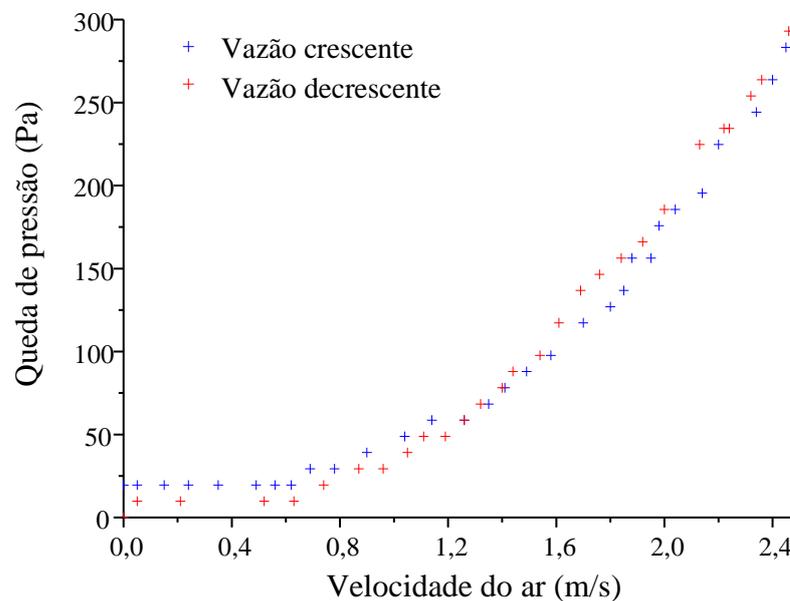


Observando a Figura 5.4 é possível verificar que a faixa de pH encontra-se entre 7,2 e 7,9 nas temperaturas analisadas, indicando comportamento alcalino. Também é percebido que com o aumento na temperatura, o pH diminui, onde de acordo com Kato (1983), a causa do pH de suspensões aquosas ser afetado pela temperatura, é que quando aumenta-se a temperatura, as moléculas de água tendem a separarem-se em íons hidrogênio e oxigênio. Ao aumentar a proporção de moléculas decompostas, mais hidrogênio é dissociado, aumentando o potencial hidrogeniônico.

#### 5.4 Estudo Fluidodinâmico

A Figura 5.5 apresenta a curva do teste em branco em vazões crescentes e decrescentes.

Figura 5.5 – Queda de pressão no leito de jorro sem partículas em função da velocidade do ar de entrada.



Os resultados obtidos foram ajustados sob a forma de uma função quadrática para descrever o comportamento do branco, mostrado na Equação 5.1, visto que a expressão utilizada para modelar a perda de carga de escoamentos internos em dutos é função do fator de atrito e da velocidade média do escoamento ao quadrado (POTTER; WIGGERT, 2010).

$$\Delta P = 44,438 \cdot q^2 \quad (5.1)$$

onde  $\Delta P$  é a queda de pressão, em Pa e  $q$  é a velocidade do ar de entrada, em m/s.

O ajuste da equação aos dados experimentais apresentou coeficiente de determinação igual a 0,991. As Figuras 5.6 a 5.9 apresentam as curvas fluidodinâmicas obtidas com os grânulos de ureia.

Figura 5.6 – Curva fluidodinâmica da ureia em leito de jorro, carga mássica de 500 g.

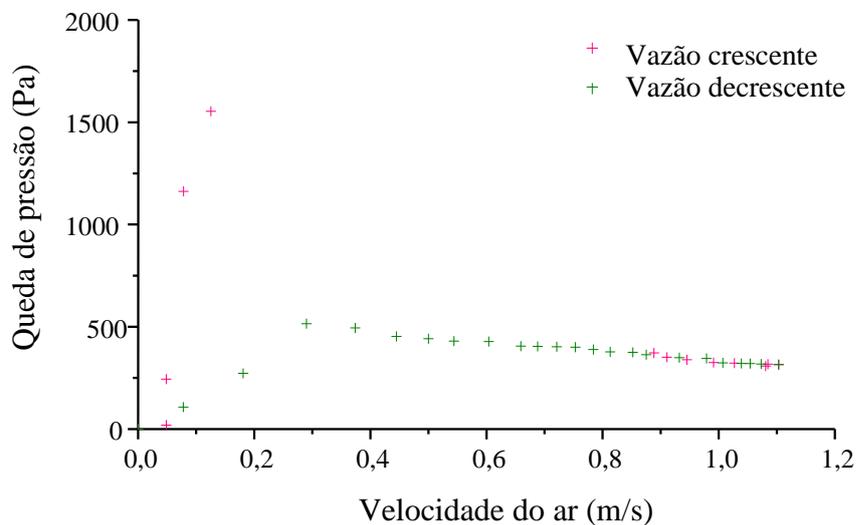


Figura 5.7 – Curva fluidodinâmica da ureia em leito de jorro, carga mássica de 1000 g.

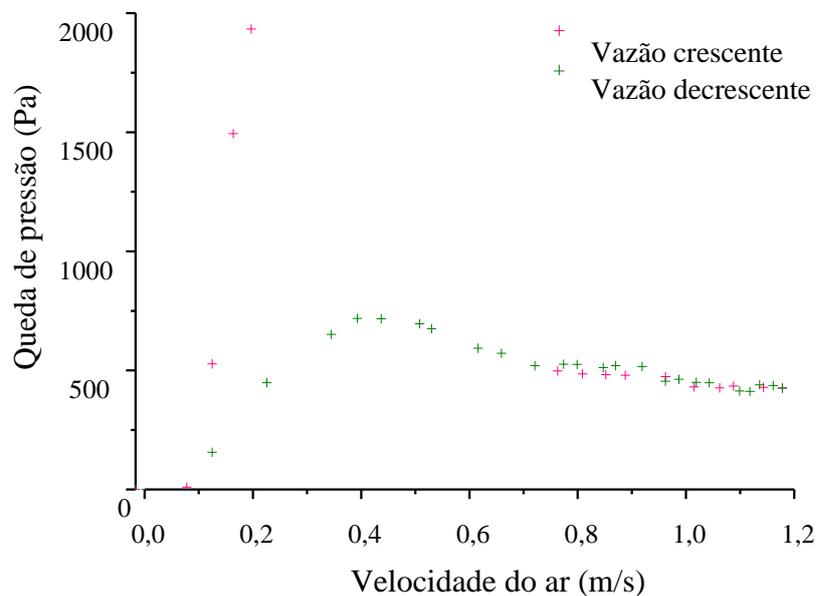


Figura 5.8 – Curva fluidodinâmica da ureia em leito de jorro, carga mássica de 1500 g.

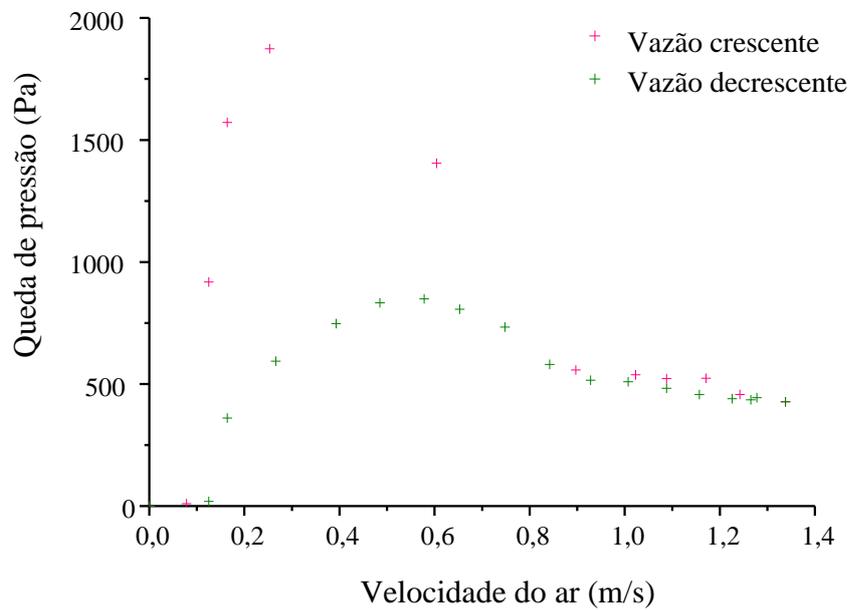
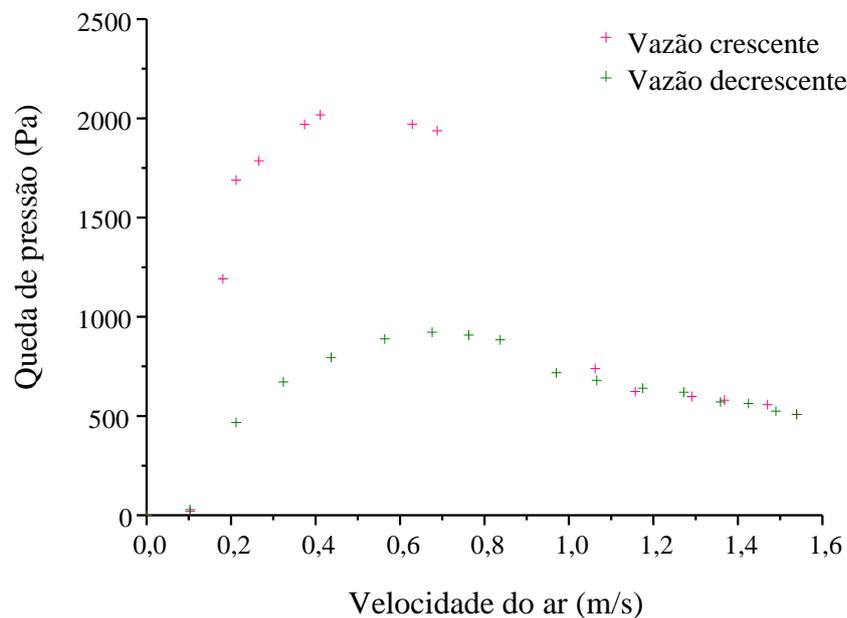


Figura 5.9 – Curva fluidodinâmica da ureia em leito de jorro, carga mássica de 2000 g.



As curvas fluidodinâmicas mostradas nessas figuras têm como objetivo determinar a queda de pressão máxima, a queda de pressão na condição de jorro mínimo e a velocidade de jorro mínimo. Nota-se que as curvas apresentadas têm a configuração típica de leito de jorro encontrada na literatura (MATHUR; EPSTEIN, 1974; ADEODATO, 2003; ALMEIDA, 2009; ROSA 2010; CREMASCO, 2012).

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 uma faixa de velocidade 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.

Através da análise da variação de pressão em jorro estável nota-se que todas as conformações mássicas apresentaram boa fluidodinâmica, ampla faixa de regime de jorro estável e boa circulação de partículas.

Na Tabela 5.4 são apresentados os dados experimentais obtidos para a  $\Delta P_{m\acute{a}x}$ ,  $\Delta P_{jm}$  e  $q_{mj}$ .

Tabela 5.4 – Parâmetros fluidodinâmicos obtidos experimentalmente em leito de jorro.

Carga mássica (g)	$\Delta P_{m\acute{a}x}$ (Pa)	$\Delta P_{jm}$ (Pa)	$q_{mj}$ (m/s)
500	1553,23	453,14	0,44
1000	1933,26	519,58	0,72
1500	1873,91	580,56	0,84
2000	2017,12	717,68	0,97

A queda de pressão máxima apresentou comportamento inesperado para as cargas mássicas de 1000 e 1500 g, visto que a pressão foi alta para a carga mássica mais baixa, sendo que este erro pode estar associado à incerteza das medições.

Optou-se por trabalhar com a carga de 500 g para obter uma maior circulação de partículas e para que a passagem das partículas de ureia pela região anular ocorresse em intervalos de tempo menores, como indicado na literatura (MATHUR; EPSTEIN, 1974; CONCEIÇÃO FILHO, 1997). Além disso, 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 velocidade de operação foi fixada em 20 % acima da velocidade de jorro mínimo, para suportar a carga extra, proveniente da suspensão de recobrimento, que é adicionada ao leito, com base nos estudos de Rocha (2006) e Rosa (2010).

Os ensaios fluidodinâmicos foram realizados a seco sem pressão de atomização, pois estudos anteriores realizados por Donida (2000) comprovaram que a presença do bico atomizador, pressurizando ar comprimido sobre o leito de ureia não alterava a fluidodinâmica das partículas, para as seguintes condições: carga de ureia de 1200 g e pressão de atomização de 2,1 kgf/cm<sup>2</sup>.

### 5.5 Recobrimento em Leito de Jorro

Para os ensaios de recobrimento, a pressão de atomização foi fixada em 0,5 kgf/cm<sup>2</sup> para todos os experimentos, esta foi a máxima pressão conseguida no compressor que não favorecesse o retorno da suspensão pela bomba peristáltica.

A altura do bico atomizador estabelecida foi de 25 cm acima da altura de leito fixo para a carga de 500 g, sendo a altura total da coluna cilíndrica do leito é igual a 50 cm. Essa altura foi escolhida com base na literatura de Borini, Andrade e Freitas (2008) para favorecer o contato do ar quente com a suspensão sem ocasionar entupimento do bico devido à facilidade de agregação de partículas ao bico.

A Tabela 5.5 apresenta as condições operacionais na forma codificada de cada ensaio de recobrimento, assim como a eficiência do processo e o crescimento da partícula de ureia.

Tabela 5.5 – Matriz das variáveis independentes e das respostas para os ensaios de recobrimento.

Ensaio	T <sub>ar</sub>	W <sub>s</sub>	Eficiência (%)	Crescimento (%)
1	-1	-1	17,26	0,85
2	-1	+1	42,05	3,46
3	+1	-1	33,84	1,94
4	+1	+1	42,33	3,48
5	-1,41	0	31,42	2,06
6	+1,41	0	46,87	3,26
7	0	-1,41	38,01	1,89
8	0	+1,41	46,98	4,41
9 (C)	0	0	23,78	1,60
10 (C)	0	0	25,59	1,72
11 (C)	0	0	26,82	1,80

Observando a Tabela 5.5 pode-se verificar que para um tempo fixo de processo de 20 min, a faixa obtida para o rendimento do recobrimento foi de 17 a 47 %. Para o crescimento da partícula, foram obtidos valores entre 0,8 e 4,41 %, para o mesmo tempo de processo citado anteriormente. De acordo com Donida (2000), recobrimentos do tipo filmes poliméricos são caracterizados por resultar em um crescimento da partícula de 2 a 5 % e de acordo com a Tabela 5.5 alguns resultados estão abaixo do esperado para um recobrimento tipo filme. Entretanto, tempos maiores de recobrimento poderiam aumentar a espessura do filme de recobrimento formado.

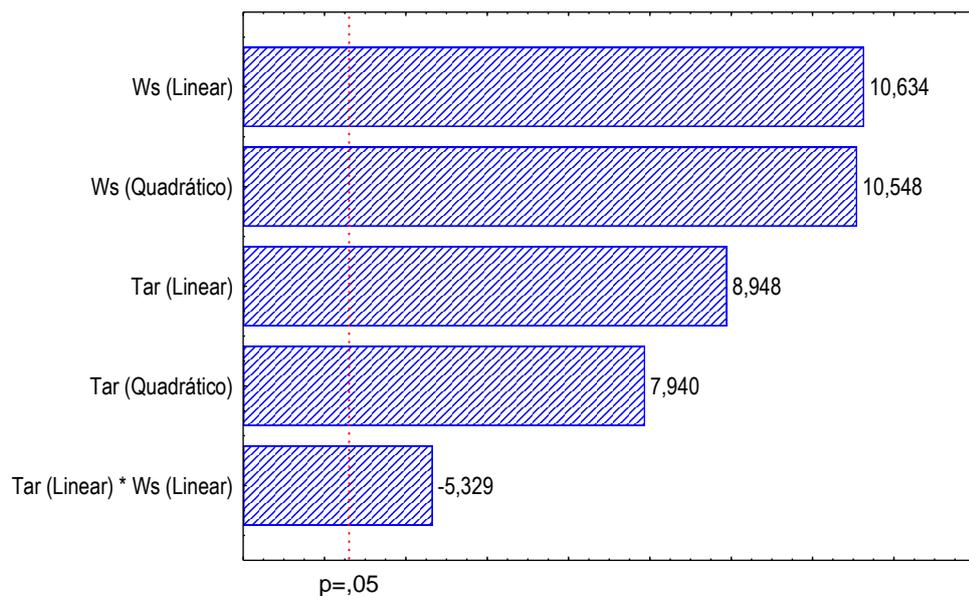
Foi verificada uma boa reprodutibilidade do processo de recobrimento através dos resultados obtidos pelos experimentos 9 a 11, que correspondem aos pontos centrais tanto para a eficiência do processo quanto para o crescimento da partícula.

Também foi visto que a eficiência e o crescimento estão interligados, uma vez que o crescimento é proporcional à massa de sólidos adicionada efetivamente ao leito de partículas.

### 5.5.1 Análise Estatística para a 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 Figura 5.10 mostra, para um limite de confiança de 95 % ( $p \leq 0,05$ ), a influência dos efeitos principais e de suas interações através do diagrama de Pareto.

Figura 5.10 – Diagrama de Pareto dos efeitos padronizados para a eficiência do processo.



A partir dos resultados apresentados da Figura 5.10 observa-se que os efeitos linear e quadrático da vazão foram os mais pronunciados para a eficiência do processo, sendo que esta influência foi positiva, ou seja, com um aumento da vazão de suspensão a eficiência do processo aumenta. Foi observada a maior eficiência do processo para a maior vazão de suspensão, conforme o esperado, apesar da influência da temperatura.

Verificou-se também que o efeito da temperatura foi significativo. No caso da temperatura, constatou-se que o aumento desta também provoca uma maior eficiência do processo ocasionando a secagem da película sobre a partícula. Nas temperaturas mais baixas foi observado visualmente nos ensaios maiores perdas da suspensão na parede do leito.

Estudos realizados por Rosa (2010) também constataram a influência da temperatura e da vazão de atomização na eficiência do processo de recobrimento nas seguintes condições de operação: temperatura de ar de jorro de 53 a 87 °C e vazão da suspensão de 7 a 13 mL/min. Foi observado neste estudo 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. Também verificou-se que o efeito da temperatura provocou uma menor eficiência em elevadas temperaturas do processo ocasionado por perdas da suspensão de recobrimento por elutriação, causada pela secagem das gotas antes de entrar em contato com as partículas, o que não ocorreu de acordo com o observado no estudo apresentado na Figura 5.10.

Já Donida (2000) verificou que para uma variação de temperatura de ar de jorro de 50 a 70 °C e uma variação na vazão da suspensão de  $1,077 \cdot 10^{-2}$  a  $1,425 \cdot 10^{-2}$  kg/s, a eficiência do processo de recobrimento da ureia, bem como o crescimento da partícula foram influenciados positivamente pela vazão da suspensão e negativamente pela temperatura de ar de jorro.

Foi gerado um modelo polinomial de segunda ordem (Equação 5.2) para a estimativa da eficiência do processo como uma função dos parâmetros estatisticamente significativos ( $p < 0,05$ ).

$$\eta = 25,398 + 4,848 T_{ar} + 5,134 T_{ar}^2 + 5,745 W_s + 6,809 W_s^2 - 4,073 T_{ar} \cdot W_s \quad (5.2)$$

A significância do modelo estatístico foi verificada através da análise de variância (ANOVA), conforme apresentado na Tabela 5.6.

Tabela 5.6 – Análise de variância para a eficiência do recobrimento.

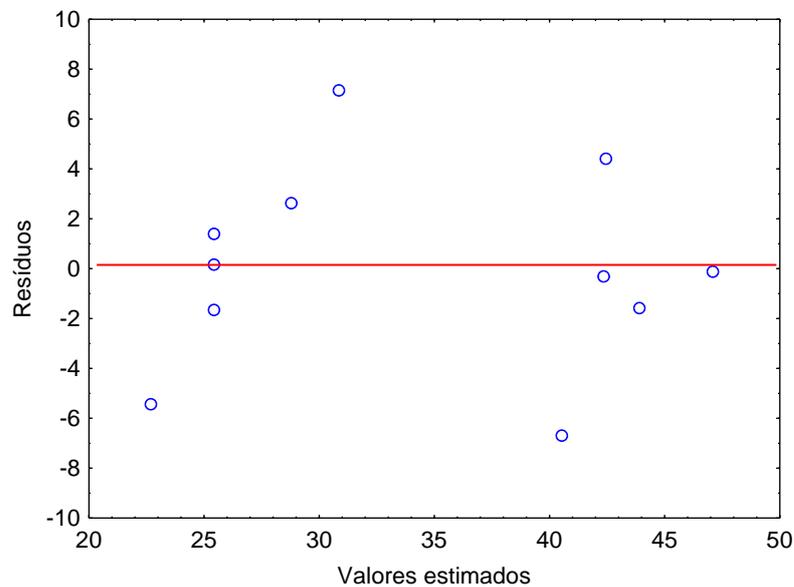
	Soma Quadrática	Graus de liberdade	Média Quadrática	F calculado	F tabelado
Regressão	928,43	5	928,43	17,43	5,05
Resíduos	157,44	5	53,26		
Falta de ajuste	152,77	3	50,92		
Erro puro	4,67	2	2,34		
Total	997,62	10			

Foi obtido um coeficiente de determinação (percentual de variação explicada) de 93,06 % para a regressão do modelo através da razão entre a soma quadrática da regressão pela soma quadrática total, em relação ao valor máximo explicável de 99,53 %. Isso significa que 93,06 % da variação total em torno da média é explicada pela regressão, ficando 6,94 %

para os resíduos. Através do teste F observa-se que a regressão foi significativa, pois o  $F_{\text{calculado}}$  foi maior que o  $F_{\text{tabelado}}$ .

O modelo de regressão ajustado aos dados gera os valores preditos para a variável resposta, os quais são empregados para o cálculo dos resíduos associados ao experimento, que por sua vez têm a função de validar ou não os resultados obtidos por meio da análise de variância. A validade desta suposição é verificada por meio do gráfico de distribuição de resíduos, mostrado na Figura 5.11.

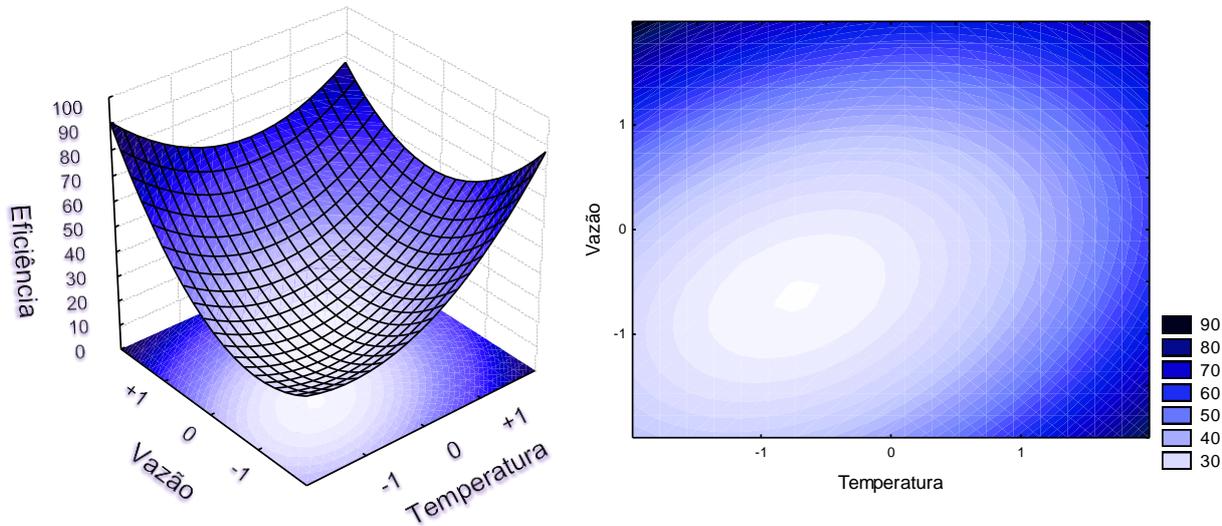
Figura 5.11 – Distribuição dos resíduos do modelo gerado para eficiência do processo.



A Figura 5.11 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.

O modelo obtido foi então usado para gerar a superfície de resposta e curvas de contorno para a eficiência do recobrimento, mostrada na Figura 5.12.

Figura 5.12 – Superfície de resposta e curvas de contorno para eficiência do processo.

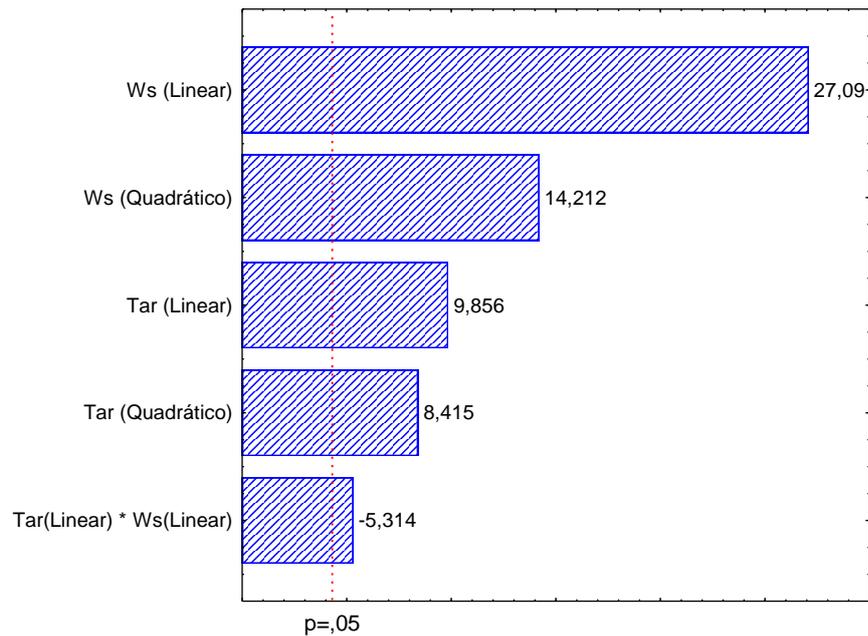


Observando a superfície e as curvas de contorno para a eficiência do processo pode-se verificar que a região que maximiza a eficiência do processo de recobrimento é próxima aos pontos extremos positivos, onde a temperatura e vazões são mais elevadas. Também está representada na superfície de resposta a área onde a vazão é alta e a temperatura é baixa e também em baixas vazões e temperaturas altas, pois nesse caso há menos umidade presente no leito e suspensão aderida as paredes do jorro.

### 5.5.2 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 Figura 5.13 mostra, para um limite de confiança de 95 % ( $p \leq 0,05$ ), a influência dos efeitos principais e de suas interações através do diagrama de Pareto.

Figura 5.13 – Diagrama de Pareto dos efeitos padronizados para o crescimento da partícula.



Através da Figura 5.13 verifica-se que os dois parâmetros operacionais estudados (vazão e temperatura) e a interação entre eles possuem efeitos significativos para o crescimento da partícula, com um limite de confiança de 95 %, pois estão localizadas à direita do limiar de significância ( $p \leq 0,05$ ).

O efeito mais pronunciado foi o da vazão da suspensão, que teve influência positiva sobre a resposta, semelhante ao constatado para a resposta eficiência do recobrimento. No caso do efeito da temperatura do ar é possível afirmar que os efeitos lineares e quadráticos também apresentaram influência positiva sobre a resposta. Isto indica que o crescimento da partícula é proporcional à vazão e temperatura, pois o aumento de um desses parâmetros causa o aumento do crescimento, e a diminuição causa o efeito contrário.

Foi gerado um modelo polinomial de segunda ordem (Equação 5.3) para a estimativa do crescimento das partículas como uma função dos parâmetros estatisticamente significativos ( $p < 0,05$ ).

$$\delta = 1,706 + 0,352 T_{ar} + 0,357 T_{ar}^2 + 0,965 W_s + 0,604 W_s^2 - 0,268 T_{ar} \cdot W_s \quad (5.3)$$

A significância do modelo estatístico foi verificada através da análise de variância (ANOVA), conforme apresentado na Tabela 5.7.

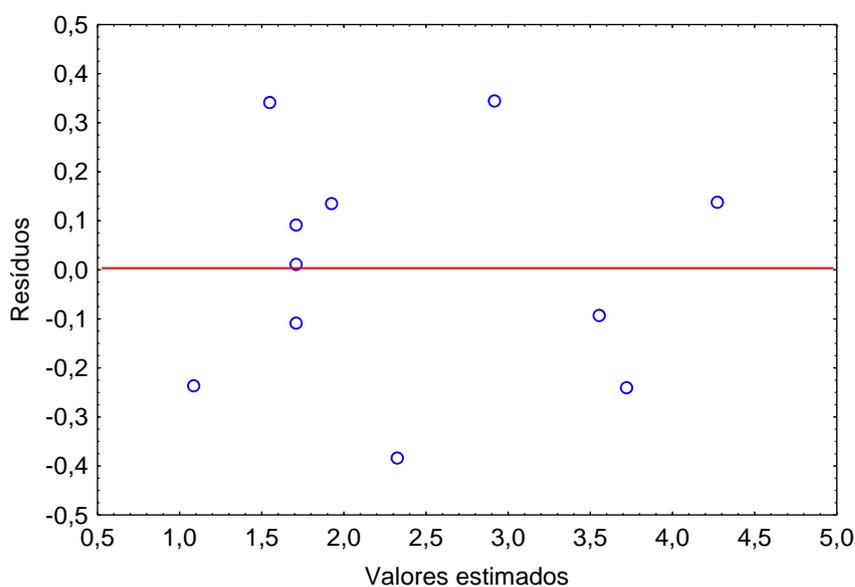
Tabela 5.7 – Análise de variância para o crescimento da partícula.

	Soma Quadrática	Graus de liberdade	Média Quadrática	F calculado	F tabelado
Regressão	11,51	5	11,51	61,47	5,05
Resíduos	0,55	5	0,19		
Falta de ajuste	0,53	3	0,18		
Erro puro	0,02	2	0,01		
Total	11,54	10			

Foi obtido um coeficiente de determinação de 99,74 % para a regressão do modelo, em relação ao valor máximo explicável de 99,81 %. Através do teste F observa-se que a regressão foi significativa ( $F_{\text{calculado}} > F_{\text{tabelado}}$ ). Nem sempre, porém, uma regressão dada como significativa pelo teste F é útil para realizar previsões. Pode acontecer que a faixa de variação coberta pelos fatores estudados seja pequena demais, fazendo com que o efeito sobre a resposta fique mascarado pela extensão do erro experimental. Uma regra prática empregada considera a regressão como útil para fins de previsão se o valor da média quadrática da regressão pela média quadrática dos resíduos for, pelo menos, de cerca de dez vezes o valor do ponto da distribuição F com o número apropriado de graus de liberdade, no nível de confiança escolhido (BOX; WETZ, 1973, BOX; DRAPER, 1987). Neste caso, seria necessário ter um valor superior a 50,5 e essa condição também é amplamente satisfeita.

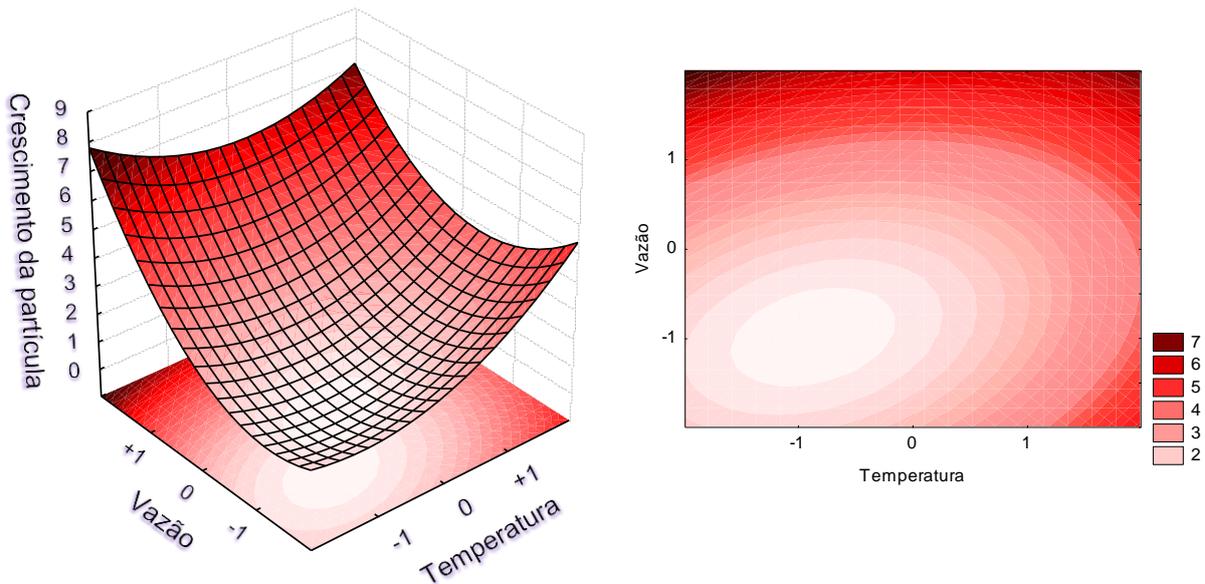
O modelo obtido apresentou a distribuição de resíduos mostrada na Figura 5.14.

Figura 5.14 – Distribuição dos resíduos do modelo gerado para o crescimento da partícula.



A distribuição dos resíduos mostrada na Figura 5.14 para o crescimento da partícula apresentou distribuição aleatória dos resíduos em torno do zero, validando a análise estatística e o modelo obtido. O modelo obtido foi então usado para gerar a superfícies de resposta e curvas de contorno para o crescimento da partícula, mostrada na Figura 5.15.

Figura 5.15 – Superfície de resposta e curvas de contorno para o crescimento da partícula.



Pode-se verificar que a região que maximiza o crescimento da partícula mostrada nas superfícies e curvas de contorno está próximo ao nível +1 de vazão, onde as vazões da suspensão são altas, ocasionando um maior crescimento da partícula. Já para a temperatura tanto o nível + 1 quanto - 1 apresentaram maior crescimento.

## 5.6 Monitoramento das Propriedades do Ar

As Figuras 5.16 e 5.17 apresentam os resultados do monitoramento da temperatura e umidade relativa na saída do leito durante o processo de recobrimento da ureia.

Figura 5.16 – Temperatura do ar de saída no leito em função do tempo de processo de recobrimento.

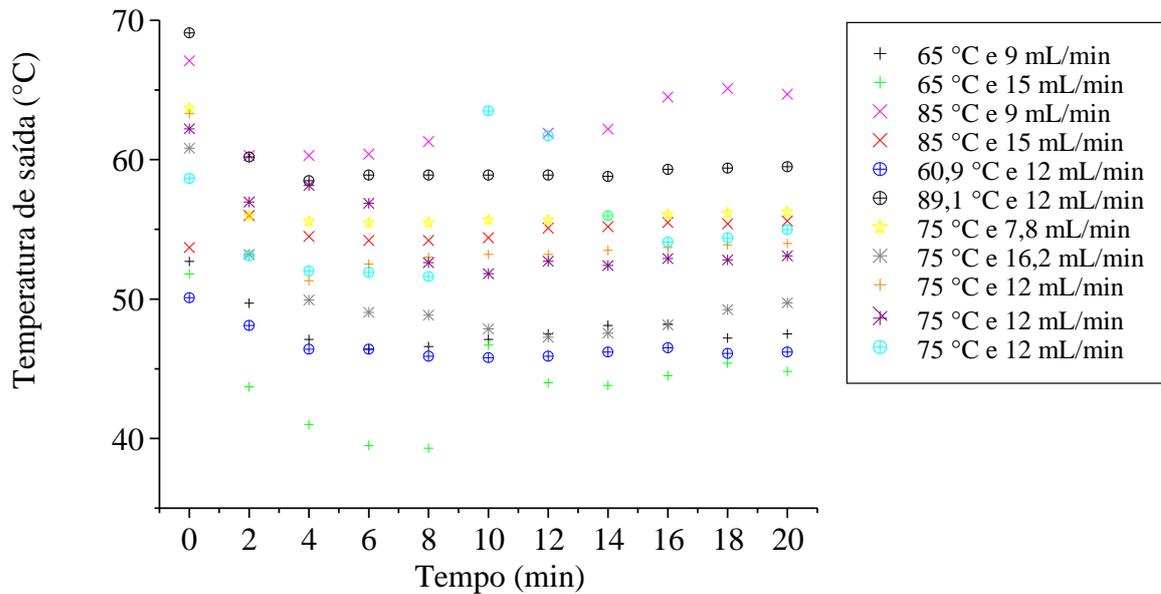
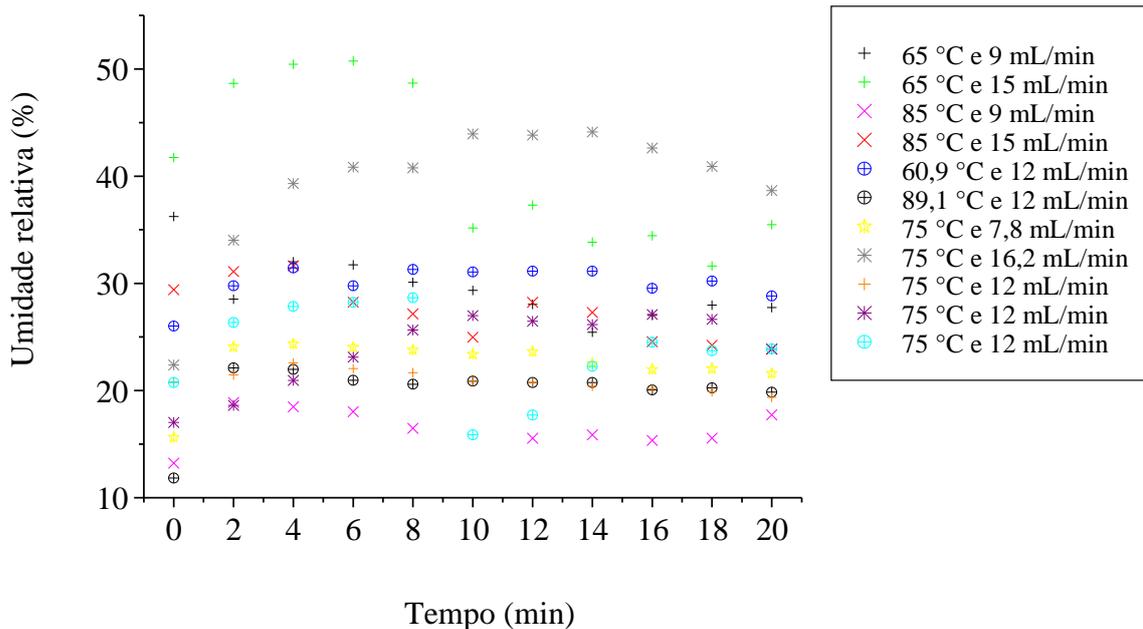


Figura 5.17 – Umidade do ar na saída do ciclone em função do tempo de processo de recobrimento.



Na Figura 5.16 observa-se que as temperaturas do ar de saída apresentam uma tendência decrescente pronunciada no início do experimento, devido ao aumento de umidade no interior do leito, chegando a um equilíbrio, como também foi observado em Almeida (2009) para secagem de pastas.

O ensaio que apresentou maior temperatura de saída durante a maior parte do processo de recobrimento foi o ensaio a 85 °C e 9 mL/min. Em ensaios a mesma temperatura, mas com vazão de entrada da suspensão maior, a temperatura de saída do leito foi menor devido a transferência de calor e massa proporcionada pelo excesso de água contida no leito.

O ensaio cuja temperatura de saída foi menor durante o processo de recobrimento foi o ensaio a 65 °C e 15 mL/min. Em ensaios na mesma temperatura ou temperaturas inferiores, mas com vazões de entrada da suspensão menores, as temperaturas de saída do leito foram maiores.

Para a umidade relativa, os ensaios a 65 °C e 15 mL/min e 75 °C e 16 mL/min apresentaram maiores valores durante o processo de recobrimento, visto que a vazão de suspensão é maior, mas a temperatura do ar de entrada é baixa. Já no ensaio 85 °C e 9 mL/min a umidade relativa durante o processo foi menor, pois apresenta baixa vazão da suspensão e alta temperatura de ar de entrada.

Durante a execução dos onze ensaios ocorreu um colapso do leito, sendo este no instante igual a 8 min do ensaio a 65 °C e 15 mL/min. Em todos os ensaios a alimentação da suspensão durante o recobrimento é feita continuamente, de forma que o leito encontra-se sempre úmido. O leito úmido apresenta uma velocidade mais baixa em relação à do leito seco, tendo em vista que as partículas se encontram mais pesadas, além do aumento das forças interpartículas, dificultando sua mobilidade no interior do leito. No momento do colapso aumentou-se um pouco a vazão de ar de jorro. Com o aumento da vazão, o leito se estabilizou por um curto intervalo de tempo e, em seguida, iniciou-se um processo de secagem da suspensão. Isto pode ser verificado na Figura 5.17, onde se observa que a umidade é alta nos instantes anteriores ao colapso. Na Figura 5.16 observa-se que a temperatura no instante seguinte aumenta, pois houve retirada da umidade nos períodos de secagem sem recobrimento.

No ensaio a 85 °C e 9 mL/min ocorreu o entupimento do bico atomizador no tempo de processo de 10 min. Nesse instante houve parada do processo para manutenção do bico e em seguida foram retomados os testes. No instante onde ocorre o entupimento do bico, observa-se um decréscimo da umidade relativa e aumento da temperatura de saída do leito.

## 5.7 Análise do Produto Obtido

### 5.7.1 Ângulo de Repouso

Após os ensaios de recobrimento foi determinado o ângulo de repouso a fim de verificar a se houve alteração devido o processo de recobrimento, como pode ser visto na Tabela 5.8.

Tabela 5.8 – Ângulo de repouso das partículas de ureia antes e após o processo de recobrimento.

Ensaio	Ângulo de repouso /desvio médio	Ensaio	Ângulo de repouso /desvio médio
Sem recobrimento	40 ± 1	6	40 ± 1
1	40 ± 1	7	40 ± 1
2	42 ± 1	8	41 ± 1
3	41 ± 1	9	41 ± 1
4	42 ± 1	10	40 ± 1
5	40 ± 1	11	40 ± 1

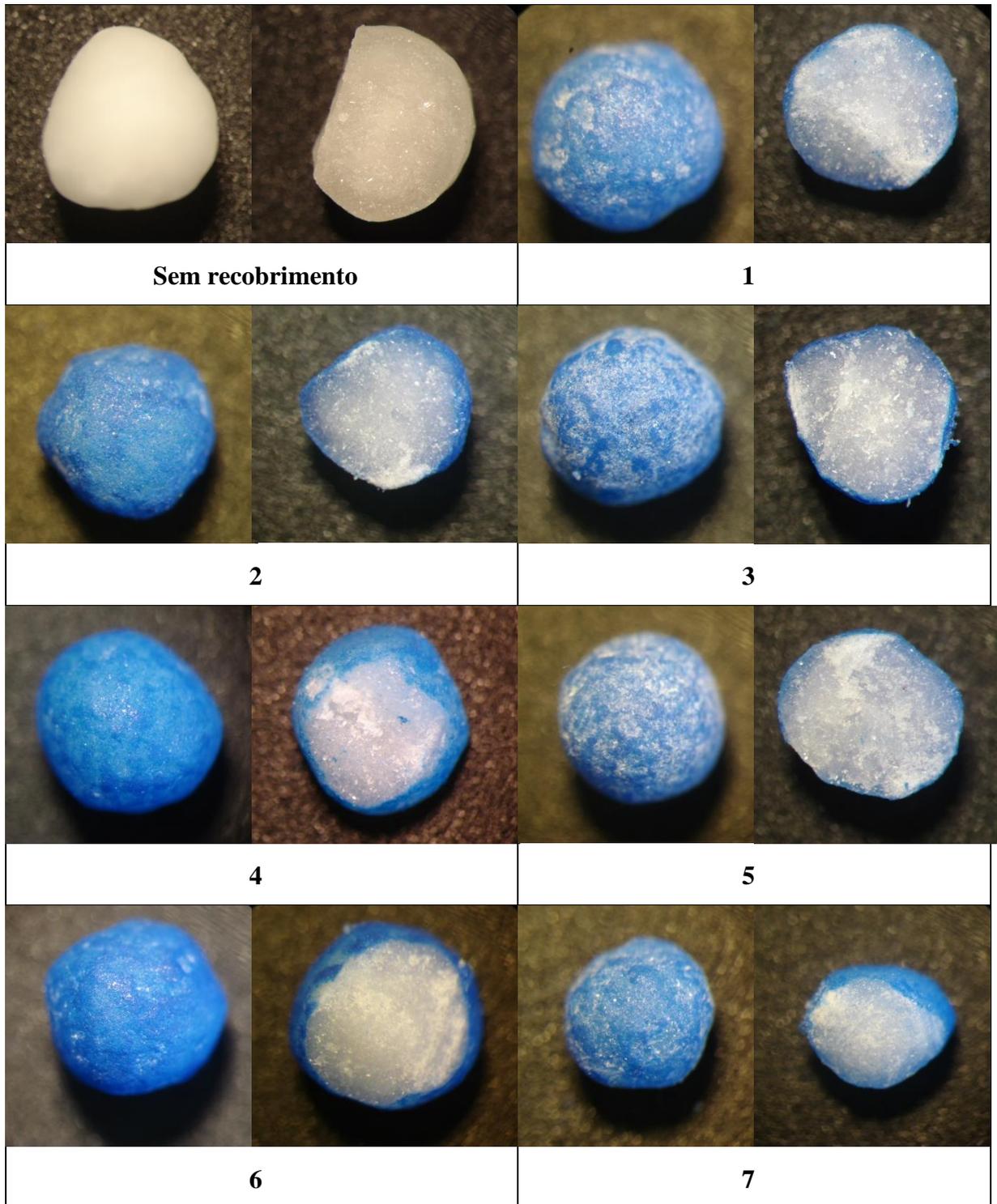
Observa-se que os resultados para a ureia com e sem recobrimento foram próximos e estão de acordo com os resultados obtidos por Luz (1997), o qual encontrou valores iguais a 35,8° para a ureia pura e 39,6° para uma formulação de ureia combinada. Portanto, pode-se afirmar que o processo de recobrimento feito não compromete a escoabilidade ou fluidez das partículas, assim como o aspecto agrônômico, uma vez que a uniformidade de aplicação pode ser mantida.

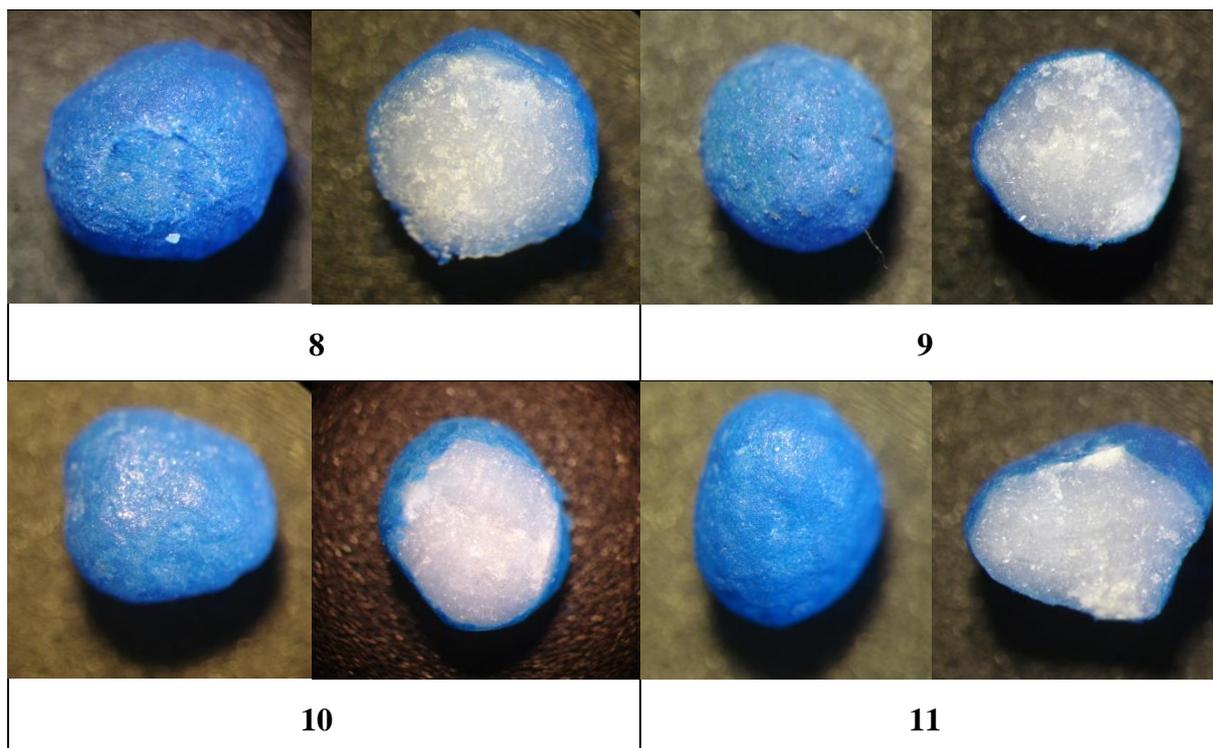
Com o mesmo objetivo, foi determinada a umidade da ureia após o recobrimento. Os resultados de umidade estão dispostos na Tabela A.2 do Apêndice A, onde foi verificado que a umidade média final dos ensaios variou de 0,22 a 0,62 %, indicando a necessidade de maiores tempos de secagem do filme após o recobrimento.

### 5.7.2 Análise da Morfologia do Recobrimento

As partículas de ureia foram analisadas antes e após o recobrimento quanto à uniformidade e regularidade da superfície dos grânulos em microscópio estereoscópico, visto na Figura 5.18.

Figura 5.18 – Micrografias da superfície das partículas de ureia antes e após o recobrimento, com magnitude de 250X, inteiras e em corte transversal.





Pode-se verificar pela Figura 5.18 que o filme de recobrimento envolveu a partícula conforme o esperado. Também foi verificado que a ureia sem recobrimento não apresenta uma superfície homogênea, contendo irregularidades.

As partículas de ureia recobertas através dos ensaios 2, 4, 6, 8, 9, 10 e 11 apresentaram uma superfície uniforme e homogênea, confirmando que o material de recobrimento teve um bom espalhamento e secagem na superfície das partículas.

Já nas partículas resultantes dos ensaios 1, 3, 5 e 7 é possível verificar algumas imperfeições no filme, sendo que estas podem ser causadas devido à baixa vazão de suspensão de recobrimento, o que dificulta a obtenção de um filme mais homogêneo.

### 5.7.3 Análise de Volatilidade do Nitrogênio

As análises da volatilidade do nitrogênio presente na ureia foram realizadas para a ureia sem recobrimento e para a ureia recoberta, para amostras de cada experimento do planejamento experimental. Utilizou-se uma massa de 190 mg de ureia, correspondente a 70 mg de nitrogênio, que foi adicionada a terra.

Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 5.9, que mostra 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 ureia recoberta em relação à não recoberta.

Tabela 5.9 – Total de nitrogênio liberado após um período de 14 dias.

Ensaio	Total liberado (mg NH <sub>3</sub> ) / desvio médio	% de redução
Ureia sem recobrimento	9,59 ± 2,00	-
1	7,89 ± 2,33	17,80
2	5,67 ± 1,94	40,95
3	5,69 ± 1,92	40,66
4	4,70 ± 2,06	50,97
5	6,77 ± 1,81	29,47
6	6,08 ± 2,63	36,67
7	8,47 ± 1,77	11,77
8	4,82 ± 2,05	49,81
9 (C)	5,92 ± 2,17	38,33
10 (C)	6,01 ± 2,14	37,35
11 (C)	6,07 ± 1,76	36,77

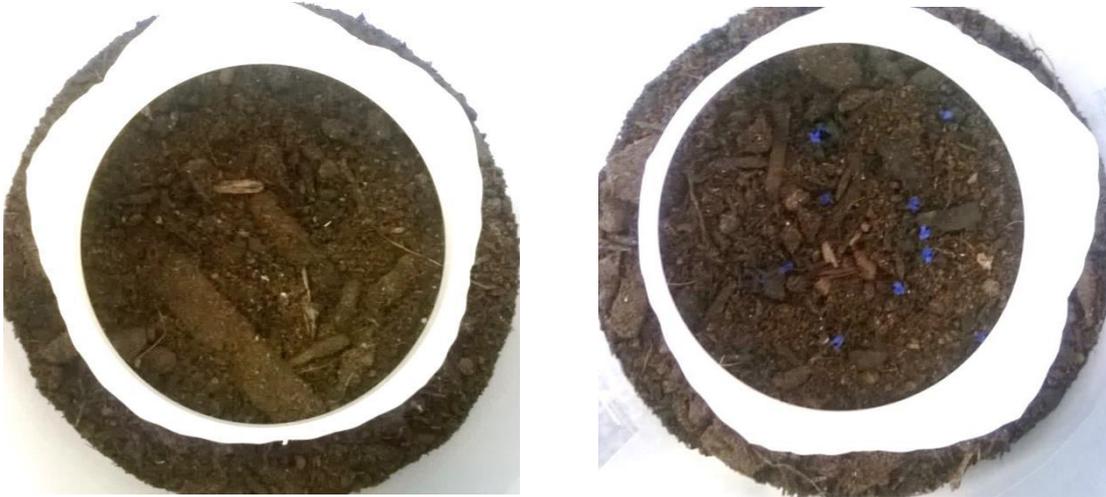
Observando a Tabela 5.9 verifica-se que o filme de recobrimento proporcionou uma diminuição das perdas por volatilização de nitrogênio para todas as condições do planejamento experimental, em que o percentual de redução da volatilidade ficou entre de 11 e 51 %, sendo estes resultados bastante satisfatórios.

Segundo Mota (2013), as perdas de nitrogênio são influenciadas pela temperatura, umidade, pH, velocidade do vento e tipo de fertilizante. A técnica de recobrimento utilizada nos ensaios causa variações bruscas de temperatura e umidade, o que poderia reduzir a quantidade de nitrogênio disponível na ureia. Neste sentido, foi determinada quantidade de nitrogênio total da ureia branca e da ureia recoberta que provocou a maior redução da volatilidade (ensaio 4) para avaliar se o processo de recobrimento provocou prejuízo na disponibilidade de nitrogênio contido nas partículas de ureia.

A ureia branca apresentou  $31,73 \pm 1,24$  % de nitrogênio total e a ureia recoberta apresentou  $33,6 \pm 1,86$  %. Isso indica que, apesar das condições desfavoráveis, o processo não causou alterações na quantidade de nitrogênio disponível no produto, possivelmente devido ao baixo tempo de processamento. Ainda foi visto que houve um aumento na quantidade de nitrogênio total na ureia recoberta, isso pode ser devido à quantidade de gelatina adicionada à formulação da suspensão de recobrimento, pois segundo Brazeiro (2014) as gelatinas apresentam cerca de 14 % de nitrogênio total na sua composição.

A Figura 5.19 mostra o aspecto da ureia após 14 dias de liberação de nitrogênio sem e com recobrimento, respectivamente.

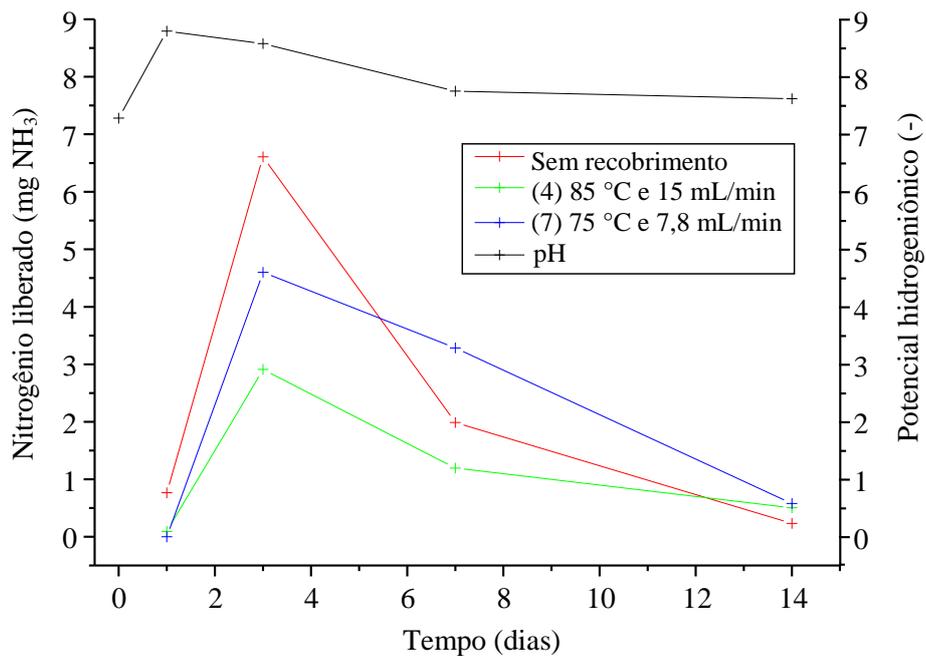
Figura 5.19 – Aparência da ureia sem e com recobrimento após 14 dias de liberação.



Através da Figura 5.19 não se observa a presença das partículas de ureia sem recobrimento, enquanto que as partículas que passaram pelo processo de recobrimento são observadas, o que indica que a liberação dos nutrientes está ocorrendo de maneira mais lenta.

A Figura 5.20 apresenta o perfil de liberação do nitrogênio volatilizado diário, durante um período de 14 dias para a ureia sem e com recobrimento.

Figura 5.20 – Perfil de liberação do nitrogênio volatilizado e da variação do pH do solo.



Pode-se observar na Figura 5.20 que a ureia sem recobrimento apresentou um pico correspondente a uma elevada quantidade de nitrogênio volatilizado no terceiro dia. Este comportamento foi observado com menos intensidade para a ureia recoberta, demonstrando que o filme de recobrimento foi efetivo no controle da liberação do nitrogênio contido no interior da partícula.

Rosa (2010) relatou valores semelhantes para o terceiro dia de liberação de amônia presente na ureia recoberta.

Estudos realizados por Vitti e Cantarella (2007) 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 ureia.

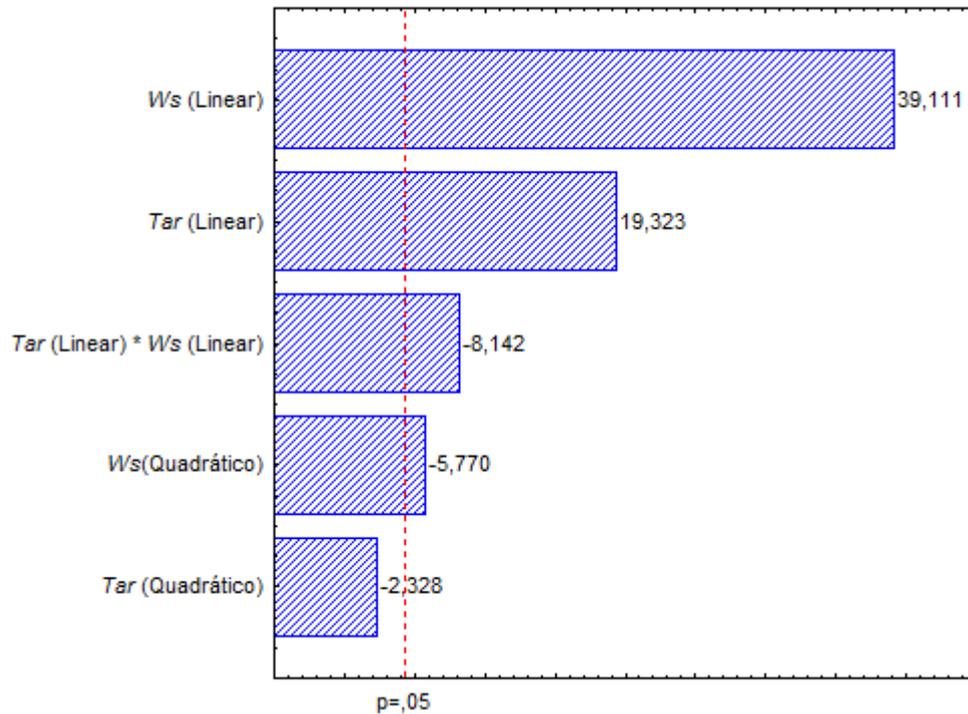
A ureia aplicada pode ser rapidamente hidrolisada em 2 ou 3 dias, dependendo da temperatura e umidade do solo, resultando na formação de carbonato de amônio. (REYNOLDS; WOLF; ARMBRUSTER, 1987 apud MOTA, 2013). O carbonato de amônio desdobra-se em  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CO}_2$  e água (RAIJ, 1991). Parte da amônia ( $\text{NH}_3$ ) formada reage com íons  $\text{H}^+$  do solo, resultando no cátion  $\text{NH}_4^+$ . Entretanto, a neutralização da acidez trocável determina a elevação do pH, que pode atingir valores acima de 7 na região próxima aos grânulos do fertilizante aplicado (RODRIGUES; KIEHL, 1992). Esse aumento no pH do solo em torno do grânulo aumenta a possibilidade da ocorrência da reação do amônio ( $\text{NH}_4^+$ ) com o  $\text{OH}^-$  ocasionando as perdas de  $\text{NH}_3$  para a atmosfera.

Como pode ser visto pela Figura 5.20, após a primeira semana as perdas diminuem, provavelmente, devido a diminuição do pH do solo.

#### 5.7.4 Análise Estatística para a Redução da Volatilidade

Através da análise estatística dos resultados obtidos, verificou-se a influência das condições operacionais do processo sobre a redução da volatilização. A Figura 5.21 mostra, para um limite de confiança de 95 %, a influência da temperatura, da vazão e da sua interação sobre a resposta, através do diagrama de Pareto.

Figura 5.21 – Diagrama de Pareto dos efeitos padronizados para a redução da volatilidade.



Observa-se pela Figura 5.21 que o efeito linear da vazão da suspensão foi o mais pronunciado, seguido pelo efeito linear da temperatura do ar de entrada. Ambos os efeitos tiveram influência positiva sobre a resposta, indicando que a redução da volatilização é proporcional à vazão e temperatura, onde o aumento de uma desses parâmetros causa o aumento da redução da volatilização e a diminuição causa o efeito contrário.

Como para as respostas anteriores, foi gerado um modelo polinomial de segunda ordem para a estimativa da redução da volatilidade como uma função dos parâmetros estatisticamente significativos ( $p \leq 0,05$ ). Este modelo está na forma codificada, onde R corresponde ao percentual de redução da volatilidade. O modelo é apresentado através da Equação 5.4.

$$R = 36,739 + 5,383 T_{ar} + 10,907 W_s - 1,698 W_s^2 - 3,21 T_{ar} \cdot W_s \quad (5.4)$$

A significância do modelo estatístico foi verificada através da análise de variância, conforme apresentado na Tabela 5.10.

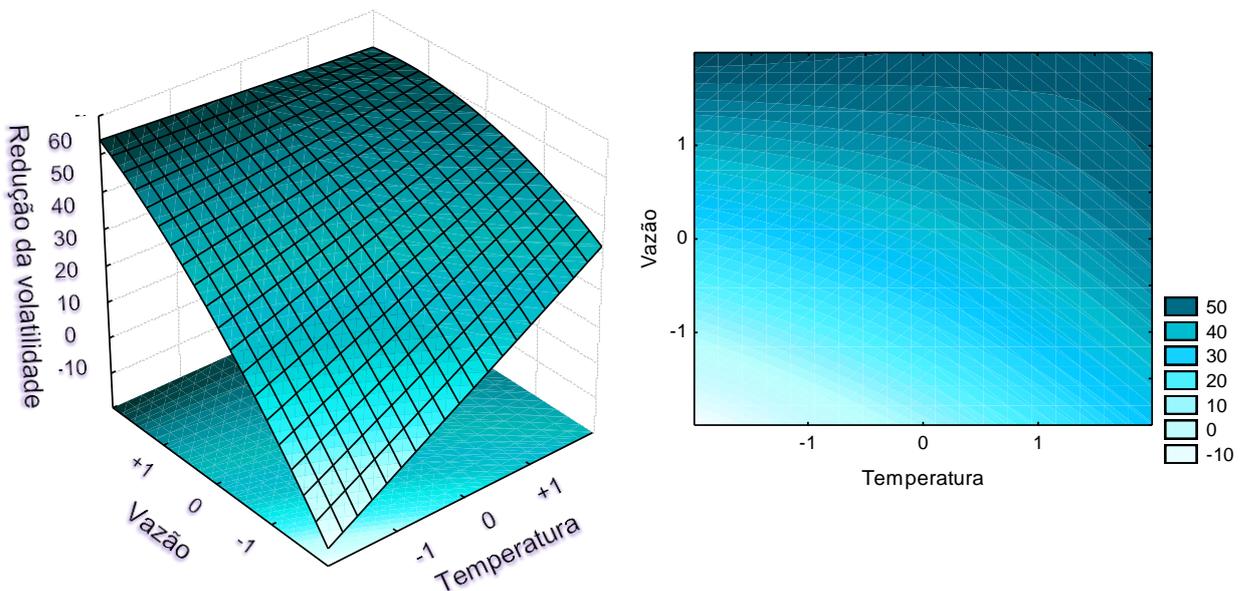
Tabela 5.10 – Análise de variância para a redução da volatilidade.

	Soma Quadrática	Graus de liberdade	Média Quadrática	F calculado	F tabelado
Regressão	1242,55	4	1242,55	26,68	4,53
Resíduos	185,05	6	46,57		
Falta de ajuste	183,81	4	45,95		
Erro puro	1,24	2	0,62		
Total	1427,60	10			

Foi obtido um coeficiente de determinação de 87,03 % para a regressão do modelo, em relação ao valor máximo explicável de 99,91 %. Através do teste F observou-se que a regressão foi significativa ( $F_{\text{calculado}} > F_{\text{tabelado}}$ ).

Apesar da falta de ajuste do modelo obtido foram geradas as superfícies de resposta para poder analisar o comportamento da redução da volatilidade, mostrada na Figura 5.22.

Figura 5.22 – Superfície de resposta e curvas de contorno para a redução da volatilidade.



Pode-se verificar que aumentando a vazão há o aumento do potencial de redução da volatilidade da partícula de ureia, ao passo que a temperatura apresentou efeito menos pronunciado.

Sendo assim, o próximo passo deste estudo é estimar a condição ótima de recobrimento para este leito com base nos modelos estatísticos propostos e com o auxílio da técnica de otimização simultânea denominada função desejabilidade, os quais resultem nas melhores condições para o processo.

## 5.8 Otimização das Variáveis Independentes pela Função Desejabilidade

A estimativa das condições ótimas, para as variáveis de resposta definidas no planejamento experimental, foi realizada com base nos modelos estatístico propostos e com o auxílio da técnica de otimização simultânea denominada "Função Desejabilidade". A Tabela 5.11 apresenta as especificações dos valores numéricos para o limite inferior, valor médio e limite superior, além dos expoentes  $s$  e  $\tau$  e da desejabilidade requeridos pelo *software Statistica* como entrada para a otimização do processo de recobrimento realizado.

Tabela 5.11 - Parâmetros utilizados na otimização simultânea das respostas.

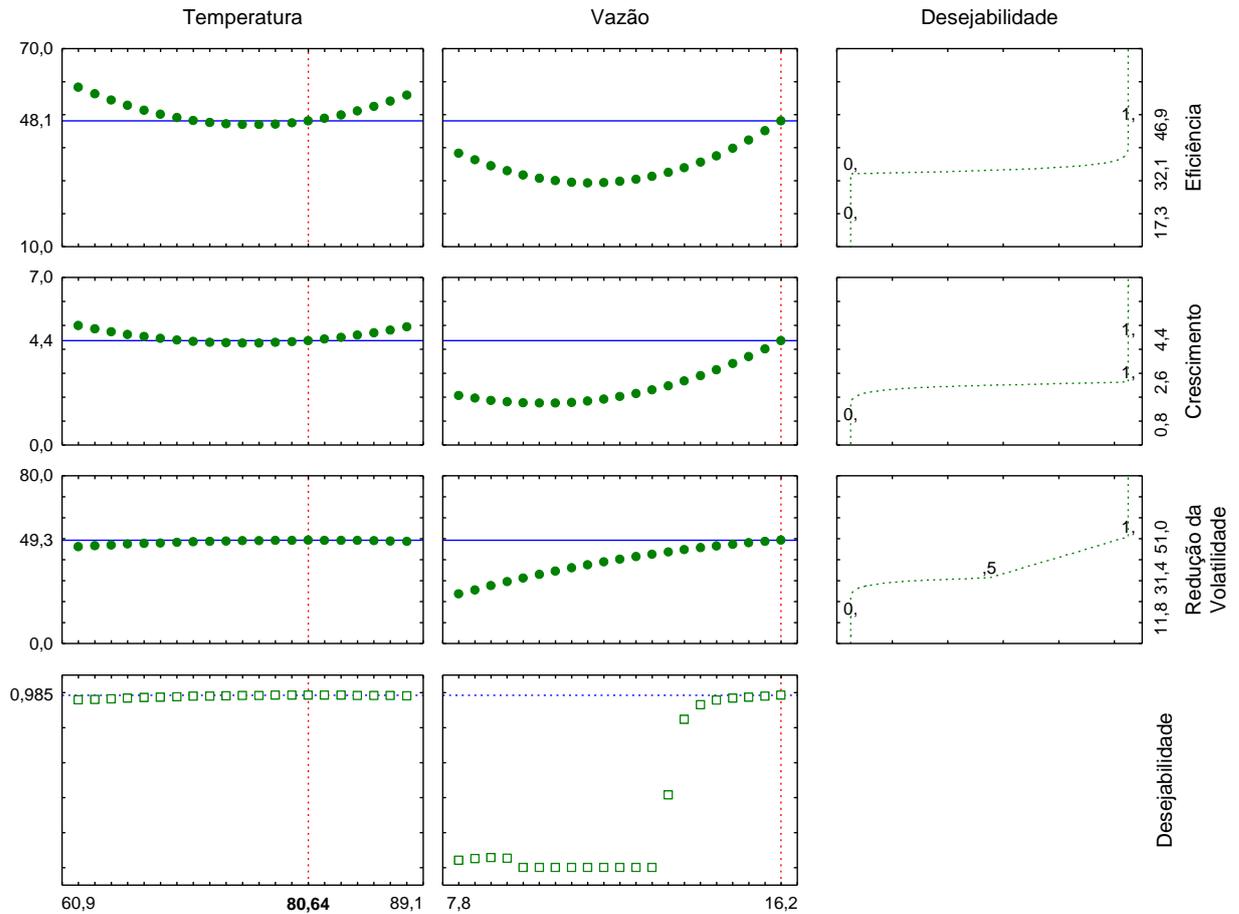
Resposta	$LI$	$M$	$LS$	$s$	$\tau$
Eficiência do processo (%)	17,25 (0)	32,12 (0)	46,97 (1)	10	10
Crescimento da partícula (%)	0,84 (0)	2,63 (1)	4,41 (1)	5	5
Redução da volatilidade (%)	11,77 (0)	31,37 (0,5)	50,97 (1)	10	1

Os valores entre parênteses são as desejabilidades. Para a eficiência do processo foram consideradas inaceitáveis as respostas abaixo de 32,12 %. Como o objetivo era maximizar esta propriedade, o limite superior foi considerado desejável. A taxa de variação da desejabilidade com a resposta estimada pelo modelo é definida pelos valores dos expoentes  $s$  e  $\tau$ . A escolha depende da prioridade ou da importância relativa que é atribuída a cada resposta (BARROS NETO; SCARMINO; BRUNS, 2002). Para a resposta eficiência do processo, os valores altos dos expoentes  $s$  e  $\tau$  fazem com que a desejabilidade seja muito pequena se a resposta não estiver muito próxima do valor alvo (46,97 %).

Para o crescimento da partícula são aceitos valores acima de 0,84 %, mas o desejável é que eles fiquem acima de 2,63 %. Já a redução da volatilidade é considerada insatisfatória abaixo de 11,77 %, aceitáveis próximos do ponto médio e satisfatórios próximas do limite superior. O alto valor escolhido  $s$  frente ao baixo valor de  $\tau$  faz com que a desejabilidade diminua rapidamente, tornando-se muito baixa a menos que  $\hat{y}$  esteja muito perto do alvo e neste caso é mais aceitável que o valor da resposta fique acima do alvo do que abaixo dele.

A Figura 5.23 mostra os resultados do algoritmo de otimização. Foi utilizada uma grade de 20 pontos em cada um dos dois fatores, o que significa que os valores das respostas e suas correspondentes desejabilidades foram calculadas em 400 combinações de níveis dos fatores. Todas as respostas foram ajustadas com modelos quadráticos completos.

Figura 5.23 - Perfil dos valores preditos e desejabilidade para a eficiência, crescimento e redução da volatilidade.



Os três gráficos da última coluna mostram os perfis das desejabilidades das respostas, definidos de acordo com os valores escolhidos para os limites e os expoentes da Tabela 5.11. Para a eficiência do processo há um patamar de desejabilidade 0 abaixo de 32,1 % e para o crescimento da partícula um patamar com desejabilidades 1 acima de 2,6. A desejabilidade esperada para a redução da volatilidade apresenta perfil crescente de acordo com o aumento dessa propriedade.

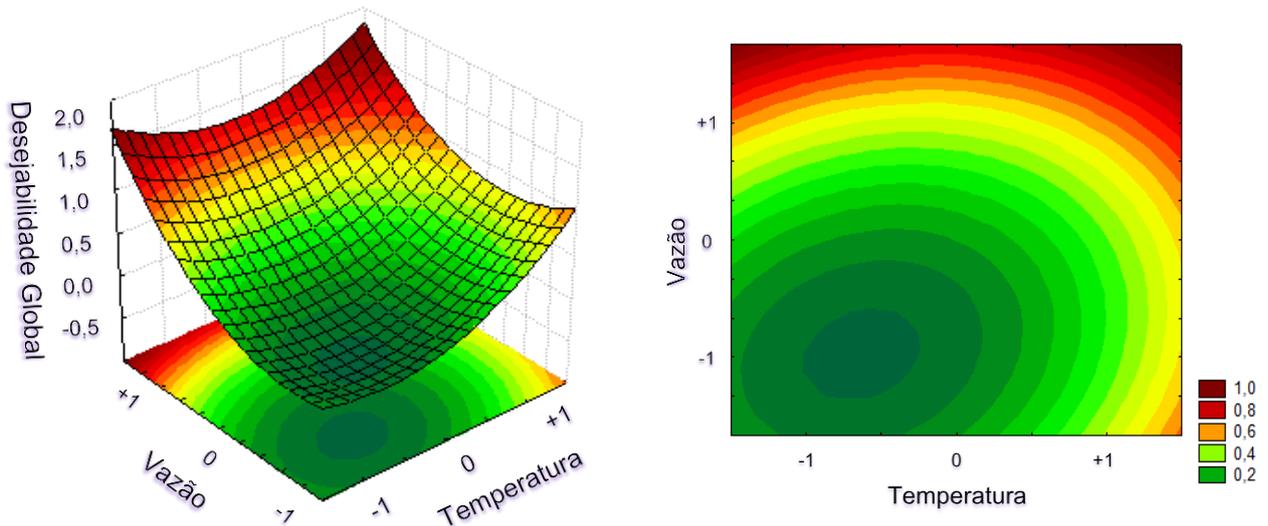
As curvas mostram como as respostas variam com cada fator, mantidos fixos os níveis dos outros fatores nos valores especificados. No terceiro gráfico da primeira coluna, por exemplo, pode-se observar que a redução da volatilidade praticamente não é afetada pela variação da temperatura, como já foi observado na superfície de resposta e curvas de contorno para redução da volatilidade (Figura 5.22). O fator determinante para a obtenção do ponto ótimo neste caso é a vazão da suspensão de recobrimento, que apresenta as inclinações mais pronunciadas. O gráfico da desejabilidade em função da temperatura (quarta linha e primeira coluna) mostra que este fator pode variar em uma faixa razoável sem prejudicar muito o valor

de  $D$ . Por outro lado, qualquer alteração na vazão da suspensão provocará uma queda brusca na desejabilidade. Este fator, portanto, deve ser mantido sob controle mais rigoroso.

As linhas tracejadas verticais indicam as condições de máxima desejabilidade global, que para este conjunto de ensaios de recobrimento chegou a 0,985, como mostra a última linha de gráfico (linha tracejada azul). Ela foi obtido em  $T_{ar} = 80,64 \text{ }^\circ\text{C}$  e  $W_s = 16,2 \text{ mL/min}$  (linha tracejada vermelha). Nessas condições será possível obter uma eficiência igual a 48,1 %, um crescimento de 4,4 % e uma redução na volatilidade de 49,3 %, como mostram os valores assinalados nos respectivos eixos (linha contínua azul).

A Figura 5.24 apresenta a superfície e curvas de contorno da função desejabilidade e as combinações das duas variáveis experimentais investigadas.

Figura 5.24 - Superfície de resposta da função desejabilidade global ( $D$ ).

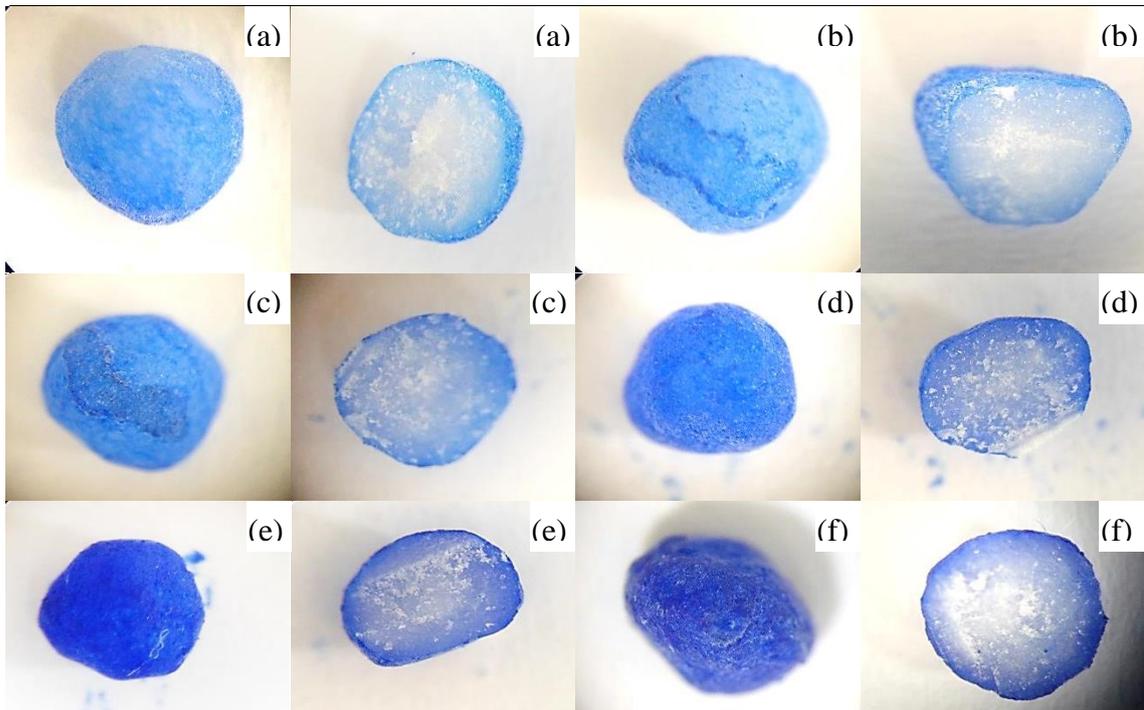


Observa-se que foi alcançada uma região de máximo, representado pela cor em vermelho, correspondente aos valores ótimos para  $D$ , o que corrobora os valores obtidos na Fig. 5.23. Essa região foi observada principalmente em elevadas vazões de suspensão de recobrimento.

## 5.9 Cinética do Crescimento da Partícula

Após a realização e análise dos resultados obtidos para o planejamento experimental, foi avaliada morfologia do crescimento da partícula de ureia durante o recobrimento nas condições de operação estatisticamente otimizadas. A Figura 5.25 apresenta as micrografias da ureia recoberta utilizando as condições otimizadas, sendo cada micrografia referente a um determinado tempo de processo.

Figura 5.25 - Micrografias da ureia durante a cinética de crescimento, com ampliação de 250X, inteiras e em corte transversal (a: 1 min, b: 3 min; c: 5 min; d: 10 min; e: 15 min; f: 20 min).



Observa-se na Figura 5.25 a evolução da formação do filme de recobrimento sobre a partícula de ureia, 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 ureia sem recobrimento, o que dificulta a obtenção de um filme mais homogêneo.

## 6 CONCLUSÃO

A massa específica real da ureia sem recobrimento determinada por picnometria gasosa apresentou valor igual  $1,34 \text{ g/cm}^3$  e está de acordo com a literatura. Através da distribuição granulométrica verificou-se que a faixa de tamanho das partículas de ureia encontra-se entre 0,58 e 5,49 mm, entretanto observa-se que cerca de 60 % da fração retida está próxima a 3 mm e o diâmetro médio de *Sauter* das partículas sem recobrimento é 2,83 mm.

Por meio deste estudo verificou-se que a ureia pode ser classificada como partícula do grupo D (partícula jorrável) na classificação de Geldart e como material que possui escoamento médio através do ângulo de repouso.

As concentrações de sólidos das suspensões de recobrimento formuladas encontraram-se entre 9,74 e 14,73 % indicando que estão de acordo com a faixa sugerida pela literatura para fornecer um recobrimento eficiente às partículas de ureia.

Através das análises morfológicas dos filmes optou-se por utilizar a suspensão de 0,5 % gelatina, 0,5% amido e 2% ColorSeed® nos ensaios de recobrimento de ureia, pois esta suspensão apresentou melhores resultados com relação à superfície do filme formado e em termos de operação e condução do processo de atomização, apresentando também razoável concentração de sólidos.

Através da análise das curvas fluidodinâmicas determinou-se a carga mássica de 500 g, pois esta apresentou ampla faixa de regime de jorro estável e maior circulação de partículas.

O processo de recobrimento das partículas de ureia em leito de jorro proporcionou a obtenção de resultados satisfatórios tanto do ponto de vista do desempenho do processo como da qualidade do produto final.

A faixa obtida para o rendimento do recobrimento foi de 17 a 47 %, enquanto o crescimento das partículas ficou entre 0,8 e 4,41 %. Também foi verificada uma boa reprodutibilidade do processo de recobrimento através dos resultados obtidos pelos experimentos pontos centrais, que se mostraram próximos.

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

Através das análises da volatilidade pode-se afirmar que o filme de recobrimento proporcionou uma diminuição das perdas por volatilização de nitrogênio para todas as

condições do planejamento experimental, em que o percentual de redução da volatilidade ficou entre de 11 e 51 %.

O perfil de liberação do nitrogênio volatilizado durante o período analisado para a ureia sem e com recobrimento apresentou um pico correspondente a uma elevada quantidade de nitrogênio volatilizado no terceiro dia. Este comportamento foi observado com menos intensidade para a ureia recoberta, demonstrando que o filme de recobrimento foi efetivo no controle da liberação do nitrogênio contido no interior da partícula.

As micrografias da superfície da ureia recoberta mostraram que o filme de recobrimento envolveu a partícula. As partículas de ureia recobertas através dos ensaios com altas vazões de suspensão de recobrimento apresentaram uma superfície uniforme e homogênea, confirmando que o material de recobrimento teve um bom espalhamento e secagem na superfície das partículas. Já nas partículas resultantes dos ensaios à baixa vazão é possível verificar algumas imperfeições no filme, o que dificultou a obtenção de um filme mais homogêneo.

A estimativa das condições ótimas, para as variáveis de resposta definidas no planejamento experimental, realizada com base na técnica de otimização simultânea denominada função desejabilidade, apresentou como condições otimizadas 80,64 °C de temperatura do ar de entrada e 16,2 mL/min de suspensão de recobrimento. Nessas condições é possível obter uma eficiência igual a 48,1 %, um crescimento de partícula de 4,4 % e uma redução na volatilidade de 49,3 %.

## SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

Com base neste estudo sugere-se como complementação da pesquisa:

Aprofundar a análise das curvas fluidodinâmicas da ureia em leito de jorro, visando a modelagem e simulação do processo;

Acompanhar a cinética de secagem do processo de recobrimento, identificando cada período;

Testar limites do leito de jorro em relação às condições operacionais utilizadas neste trabalho, temperatura do ar de entrada e vazão da suspensão;

Realizar experimentos de recobrimento com maiores tempos de aspensão da suspensão, com o objetivo de aumentar a espessura da película formada sobre a partícula;

Desenvolver correlações específicas para a estimativa da taxa de circulação da ureia e da altura da fonte em leito de jorro com a geometria estudada neste trabalho;

Quantificar as perdas por elutriação da suspensão de recobrimento em relação à carga de ureia recoberta produzida no leito de jorro;

Desenvolver formulações de suspensões poliméricas, a partir de outros polímeros com o intuito de recobrir melhor as imperfeições existentes na ureia, podendo assim controlar a liberação de ureia na água e no solo;

Adicionar a suspensão polimérica macronutrientes secundários importantes à maioria das culturas que utilizem a ureia como fonte de nitrogênio, como por exemplo, cálcio, magnésio e enxofre;

Explorar a aplicação de resíduos líquidos ou sólidos proveniente da indústria para a formulação de diferentes tipos de suspensões de recobrimento;

Realizar experimentos de liberação em solos da região;

Realizar estudo de vida de prateleira da ureia em diferentes níveis de umidade, visando a conservação e armazenamento das partículas;

Realizar a análise econômica do processo de recobrimento de ureia, a fim de produzi-lo em escala industrial.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABNT, Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 13796. Determinação de nitrogênio orgânico, Kjeldahl e total - métodos macro e micro Kjeldahl.** Rio de Janeiro, 1997.
- ADEODATO, Melissa Gurgel. **Análise da Fluidodinâmica de Leito de Jorro Durante o Recobrimento de Partículas.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Estadual de Campinas. Campinas, 2003.
- AKHNAZAROVA, S.; KAFAROV, V. **Experiment optimization in chemistry and chemical engineering.** Moscow: Mir, 1982.
- ALCARDE, José Carlos, et al. **Avaliação da higroscopicidade de fertilizantes e corretivos.** Scientia Agrícola, v.49, p.137-144, 1992.
- ALCARDE, José Carlos; GUIDOLIN, José Adroaldo; LOPES, Alfredo Scheid. **Os adubos e a eficiência das adubações.** 3. ed. ANDA, São Paulo, 1998.p. 35.
- ALMEIDA, André Ricardo Felkl de. **Análise da Secagem de Pastas em Leito de Jorro.** (Tese Doutorado) – Universidade Federal de São Carlos. São Carlos, 2009.
- ALMEIDA, Celina. **Recobrimento de Sementes de Brócolos em Leito de Jorro e Leito Fluidizado.** (Tese Doutorado) – Universidade Estadual de Campinas. Campinas, 2002.
- AMAYO, Enrique. O Impacto da Globalização na Amazônia e no Pacífico Sul-Americano. In: SIMPÓSIO INTERNACIONAL DE GLOBALIZAÇÃO-ANÁLISECOMPARATIVA A PARTIR DA PERSPECTIVA LOCAL E REGIONAL, São Paulo. **Anais...** Tóquio: Universidade Sofia Japão, 2004. p. 1-26.
- ANSEL, Howard C.; ALLEN, Lloyd; POPOVICH, Nicholas G. **Formas Farmacêuticas e Sistemas de Liberação de Fármacos.** ARTMED, 9.ed. 2013.p. 716.
- AOAC, Association of Official Analytical Chemists. **Official methods of analysis.** 16. ed., 3. rev, v. 2, Gaithersburg: Published by AOAC International, 1997.
- ARROBAS, Margarida et al. Nitrogen-use efficiency and economic efficiency of slow-release N fertilisers applied to irrigated turfs in a Mediterranean environment. **Nutrient Cycling in Agroecosystems**, apr.2011, v. 89 p. 329-339. Disponível em: <<http://link.springer.com/article/10.1007%2Fs10705-010-9397-x#page-1>>. Acesso em: 21 jul. 2014.
- AUGSBURGER, Lary L.; HOAG, Stephen W., **Pharmaceutical dosage forms: tablets.** 3. ed., v. 1., Informa Healthcare. New York, USA.
- AVIS, Kenneth E; SKUKLA, Atul J.; CHANG, Rong-Kun. **Coating: Pharmaceutical Unit Operations**, 1 ed., v. 3, Editora Buffalo Grove, 1999. p. 348.
- AYUB, Gamel Said Eduardo. **Desenvolvimento de Processo de Recobrimento de Ureia com Enxofre Utilizando Leito de Jorro Bidimensional.** Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Estadual de Campinas. Campinas, 1997.
- BALDASSO, Camila; MARTINS, Shaiana; SANGIOVANNI, Paula. **Espessantes.** Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2004.

BANKER, Gilbert S. Film coating theory and practice. **Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 55, n. 1, 1966.p. 81-89.

BARROS NETO, Benício; SCARMINIO, Ieda Spacino; BRUNS, Roy Edward. **Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria I**. Editora da Unicamp. Campinas, SP. 2001.

BLAYLOCK, Alan. Novos Fertilizantes nitrogenados: O futuro dos fertilizantes nitrogenados de liberação controlada. **IPNI** (Informações Agronômicas), Piracicaba, n. 120, p. 8-10, dez. 2007. Disponível em: <[http://www.ipni.net/publication/ia-brasil.nsf/0/6CEA9D9A5D2B825683257AA1005D87E3/\\$FILE/Jornal120.pdf](http://www.ipni.net/publication/ia-brasil.nsf/0/6CEA9D9A5D2B825683257AA1005D87E3/$FILE/Jornal120.pdf)>. Acesso em: 20 jul. 2014.

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, 2009. p. 520- 527.

BORSARI, Franco. Fertilizantes inteligentes: As novas tecnologias permitem o consumo dos nutrientes pelas plantas de forma gradativa, lenta e controlada. **Agro DBO**, São Paulo, Nº 45, jun. 2013. Disponível em: <[http://issuu.com/eriklm/docs/ed\\_agro\\_45\\_968a961f50d9b8/1?e=5757079/3086374](http://issuu.com/eriklm/docs/ed_agro_45_968a961f50d9b8/1?e=5757079/3086374)>. Acesso em: 19 jul. 2014.

BOX, G. E. P.; DRAPER, N. R. **Empirical model-building and response surfaces**. New York, Wiley, 1987.

BOX, G. E. P.; WETZ, J. **Criteria for judging adequacy of estimation by an approximate response function**. University of Wisconsin Technical Report 9, 1973.

BRASIL. Decreto-lei nº 6.894, de 16 de dezembro de 1980. Dispõe sobre o registro, padronização, classificação, inspeção e fiscalização da produção e do comércio de fertilizantes, corretivos, inoculantes ou biofertilizantes destinados à agricultura..**Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Brasília, DF, 17 dez. 1980. Disponível em: <[http://www.planalto.gov.br/ccivil\\_03/leis/1980-1988/L6894.htm](http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/leis/1980-1988/L6894.htm)>. Acesso em: 22jul. 2014.

BRAZEIRO, Fernanda Saraiva Gomes et al. Filmes de Gelatina Suína e de Pescado com Glicerol: Avaliação da Permeabilidade ao Vapor de Água. In: XXVI CONGRESSO REGIONAL DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA E TECNOLÓGICA EM ENGENHARIA, CRICTE. Alegrete. **Anais...** Alegrete, 2014.

BREDA, Farley Alexandre da Fonseca et al. Perdas por volatilização de N – ureia revestida com polímero. In: XXIX REUNIÃO BRASILEIRA DE FERTILIDADE DO SOLO E NUTRIÇÃO DE PLANTAS; XIII REUNIÃO BRASILEIRA SOBRE MICORRIZAS; XI SIMPÓSIO BRASILEIRO DE MICROBIOLOGIA DO SOLO; VIII REUNIÃO BRASILEIRA DE BIOLOGIA DO SOLO. Guarapari. **Anais...** Guarapari, SESC, 2010.

BRITO, Valéria de Oliveira. **Análise das propriedades mecânicas e sonoras durante o desenvolvimento de uma cobertura para amendoim crocante**. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) – Universidade Estadual de Londrina, 2008.

BUNHAK, Élcio José et al. Influência do sulfato de condroitina na formação de filmes isolados de polimetacrilato: avaliação do índice de intumescimento e permeabilidade ao vapor d'água. **Química. Nova**, v.30, 2007.p 312-317.

CALDWELL, H. C.; ROSEN Earl. New air suspension apparatus for coating discrete solids. **Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 53. n. 11, 1964. p. 1387-1391.

CALLIGARIS, Darcio. **Farmacotécnica: Recobrimento de formas farmacêuticas sólidas**. UNIDERP, 1.ed., São Paulo, 1991, 94 p.

CANER, C.; VERGANO, P.J.; WILES, J.L. Chitosan film mechanical and permeation properties as affected by acid, plasticizer and storage. **Food Science**. 63. 1998. p. 1049-1053. Disponível em: <<http://lib3.dss.go.th/fulltext/Journal/Journal%20of%20food%20science/1998%20v.63/no.6/jfsv63n6p1049-1053ms0448%5B1%5D.pdf>>. Acesso em: 13 ago. 2014.

CANTARELLA, Heitor. Nitrogênio. In: NOVAIS, Roberto Ferreira et al. **Fertilidade do solo**. 2. ed. Sociedade Brasileira de Ciencia do Solo, Viçosa, 2007. p.375-470.

CANTARELLA, Heitor. Fontes alternativas de nitrogênio para a cultura do milho. **Informações Agrônomicas**. N.º 12, Viçosa, 2008.

CARVALHO, Rosemary Aparecida. **Desenvolvimento e Caracterização de Biofilmes de Gelatina Modificada Química e Enzimaticamente**. Tese (Doutorado em Alimentos e Nutrição) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2002.

CONCEIÇÃO FILHO, Reinaldo Sauer. **Recobrimento de Sementes de Soja com Fertilizantes em Leito de Jorro**. (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Uberlândia, 1997.

COUTINHO, Pedro Luiz de Andrade. **Secagem de soja em leito de jorro**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Coppe, Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 1983.

CREMASCO, Marco Aurélio. **Operações Unitárias Em Sistemas Particulados e Fluidomecânicos**. Edgard Blucher, 1. ed. São Paulo, 2012. p. 424.

DAMODARAN, Srinivasan; PARKIN, Kirk; FENNEMA, Owen. **Química de los alimentos**. Acribia, S.A, 3. ed. Zaragoza, Espanha, 2010.p. 1168.

DIEST, van Aguilar. Volatilización del amoníaco en los suelos anegados, y sus repercusiones en el rendimiento de arroz. *Noticiarios de La Comisión Internacional del arroz, FAO*, v. 37, 1988.p. 1-6.

DONIDA, Marta Wilk. **Recobrimento Polimérico da Ureia em Leito de Jorro Bidimensional**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Estadual de Campinas, 2000.

DUARTE, Claudio Roberto Duarte. **Uso de Modelo de Balanço Populacional no Estudo de Inoculação de Sementes de Soja em Leito de Jorro**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Uberlândia, 2002.

DUARTE, Daily Soraya Aquino. **Perdas de amônia por volatilização em solo tratado com ureia, na presença de resíduos culturais**. Dissertação (Mestrado em Solos e Nutrição de Plantas) - Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2007.

EMBRAPA, Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária Centro Nacional de Pesquisa de Solos. **Manual de métodos de análise de solo**. 2. ed. Rio de Janeiro, 1997. 212p.

ERGUN, Sabri. **Fluid flow through packed columns**. *Chemical Engineering Process*, v.48, 1952. p. 89 – 94.

FELTON, Linda A.; MCGINITY, James A. Influence of insoluble excipients on film coating systems. *Drug Development and Industrial Pharmacy*, v. 28, p. 225-243, 2002.

FENN, L.B.; KISSEL, D.E. Ammonia volatilization from surface applications of ammonium compounds on calcareous soil: I. General Theory. **Soil Science Society of America Proceedings**, v.37. New York, 1973. p. 855-860. Disponível em: <<https://www.soils.org/publications/sssaj/abstracts/40/3/SS0400030394>>. Acesso em: 12 ago. 2014.

FERNANDES, Bruno Souza et al. Fertilizantes de Liberação Lenta à Base de Ureia. In: IV CONGRESSO BRASILEIRO DE PROSPECÇÃO TECNOLÓGICA. v. 7, n.1. Salvador, **Anais...** Salvador: Cadernos de prospecção, 2014, p. 63-79. Disponível em: <<http://www.portalseer.ufba.br/index.php/nit/article/viewArticle/11500>>. Acesso em 10. nov. 2014.

FISPQ. Ficha De Informações De Segurança De Produtos Químicos. **Ureia técnica**, n. 48, 2010.

FREIRE, José Teixeira.; OLIVEIRA, Wanderley Pereira. Aspectos tecnológicos dos processos de recobrimento de partículas. In: FREIRE, José Teixeira; SARTORI, Dermeval José Mazzini. **Tópicos especiais em secagem**. Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 1992.

FREIRE, José Teixeira.; SILVEIRA, Ana Maria. **Fenômenos de transporte em sistemas particulados: fundamentos e aplicações**. Universidade Federal de São Carlos. Departamento de engenharia química. São Carlos, 2009.

FRENEY, John Rogers et al. Ammonia loss following urea addition to sugar cane trash blankets. **Proceedings of the Australian Society of Sugar Cane Technologists**, v.16. Melbourne, 1994. p. 114-121.

GELDART, Derek. **Types of gas fluidization**. Powder technology, v. 7, 1973.p. 285.

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

GENUNCIO, Glaucio da Cruz; NASCIMENTO, Elisamara Caldeira do; MATOS, Talita de Santana. Importância do Nitrogênio (N) para as plantas. **Jornal da Enseada**, Niterói, set. 2012. Disponível em: <[http://www.jornaldaenseada.com.br/index.php?main=enseada&id\\_news=4996](http://www.jornaldaenseada.com.br/index.php?main=enseada&id_news=4996)>. Acesso em: 23 jul. 2014.

GRASSI FILHO, Hélio. Funções do nitrogênio e do enxofre nas plantas. In: VALE, Diego Wylyam; SOUZA, Junior Inácio de; PRADO, Renato de Melo. **Manejo da fertilidade do solo e nutrição de plantas**. Jaboticabal: FUNEP, 2010, cap. 9 p. 187-197.

GUIGNON, Bérengère et al. Helping to choose operating parameters for a coating fluid bed process. **Powder Technology**, v. 130. 2003. p. 193-198.

GUIMARÃES, Gabriela Gomes et al. **Avaliação da pectina-HPMC no processo de recobrimento por compressão. I - Estudo da propriedade de intumescimento em núcleos revestidos**. Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas, v. 44, n.1. 2008, p. 133-141. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/rbcf/v44n1/a15v44n1.pdf>>. Acesso em: 10 out. 2014.

GUTIERREZ, Marcela Quilaqueo et al. Carboxymethylcellulose–montmorillonitenano composite films activated with murta (*UgnimolinaeTurcz*) leaves extract. **Elsevier, Carbohydrate Polymers**, v.87, 2012.p. 1495-1502.

HOGAN, Daniel Joseph. Recobrimento de comprimidos e multiparticulados. In: AULTON, Michael. **Delineamento de formas farmacêuticas**, 2. ed., Artmed: Porto Alegre, 2005. p. 677.

HOWARD, J.R. **Fluidized Bed Technology: Principles and Applications**. Ed. Adam Hilger. Bristol, 1989.

IBGE, Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. **Potencialidade agrícola dos solos**. 2012. Disponível em: <<http://mapas.ibge.gov.br/pt/tematicos/solos>>. Acesso em: 24 ago. 2014.

ICHIKAWA, Hideki; FUKUMORI Yoshinobu. Microagglomeration of pulverized pharmaceutical powders using the Wurster process I. Preparation of highly drug-incorporated, subsieve-sized core particles for subsequent microencapsulation by film-coating. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 180, 1999. p. 195–210. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S037851739900006X>>. Acesso em: 30 set. 2014.

KLEINBACH, E.; RIEDE, Th. Coating of solids. *Chemical Engineering and Processing*, v. 34, 1995. p. 329-337. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0255270194040214>>. Acesso em: 08 out. 2014.

KOKOSZKA, Sabina et al. Water vapour permeability, thermal and wetting properties of whey protein isolate based edible films. **International Dairy Journal**, v. 20, n. 1, 2010. p. 53-60.

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, Versailles. **Anais...** Versailles, Proceedings of the 6th International Drying Symposium, v. II, 1988 p. 27-31.

KATO, M. T. **pH**. Roteiro de aula da disciplina Qualidade da Água, do Ar e do Solo. Escola de Engenharia Mauá. São Caetano do Sul/SP, 1983.

LAMIM, Roberta. **Quitosana e N-carboximetilquitosana: Desenvolvimento de biofilmes para aplicações farmacêuticas**. Dissertação (Mestrado em Ciências Farmacêuticas) - Universidade do Vale do Itajaí. Itajaí, 2006.p. 75.

LAMMEL, Joachim. 2005. “Cost of the different options available to farmers: Current situation and prospects.” Proceedings of the IFA International Workshop on Enhanced-Efficiency Fertilizers. Frankfurt, Germany, 2005. p. 28–30

LANNA, Anna Cristina et al. Atividade da uréase no solo com feijoeiro influenciada pela cobertura vegetal e sistemas de plantio direto. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.34. Viçosa, 2010. p. 1933–1939.

LIU, L.X.; LITSTER, J.D. The effect of particle shape on the spouting properties of non-spherical particles. **Powder Technology**, Warwick, v.66, p.59-67, 1991.

LIU, Yong-Hui. et al. Urea particle coating for controlled release by using DCPD modified sulfur. **Powder Technology**, Lausanne, v. 183, n. 1, 2008. p. 88-93. Disponível em:

<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S003259100700575X>>. Acesso em: 1 ago. 2014.

LUZ, Pedro Henrique de Cerqueira. **Determinação do ângulo de repouso de fertilizantes e corretivos**. Disciplina: técnicas alternativas para o fornecimento de nutrientes para as plantas (LSO-580). Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Piracicaba, 1997. 8p.

LYNE, C.W.; JOHNSTON, H.G. The selection of pelletisers. **Powder Technology**, Warwick, v.29, n.1, p.211-16, 1981.

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

MAA, Yuh-Fun; NGUYEN, Phuong-Anh; HSU, Chung C. Spray-coating of rhDNase on lactose: effect of system design, operation parameters and protein formulation. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 144, 1996. p. 47-59.

MACHADO, Leonardo de Oliveira. **Adubação Nitrogenada**. UFU, Uberlândia, 2002. Disponível em: <<http://www.dpv24.iciag.ufu.br/new/dpv24/Apostilas/Monitor%20Leonardo%20%20Apostila%20Adub.%20Nitrogenada%2002.pdf>>. Acesso em: 23 jul. 2014.

MARSHAL, Valin G., DEBELL, Dean S. Comparison of four methods of measuring volatilization losses of nitrogen following urea fertilization or forest soils. **Journal of Soil Science**, v. 60. Washington, 1980. p. 549–563. Disponível em <<http://pubs.aic.ca/doi/pdf/10.4141/cjss80-060>>. Acesso em: 13 ago. 2014.

MARTHA JR, Geraldo Bueno. **Balço de 15N e perdas de amônia por volatilização em pastagem de capim-elefante**. Dissertação (Mestrado) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba

MARTHA JR, Geraldo Bueno et al. Perda de amônia por volatilização em pastagem de capim-Tanzânia adubada com ureia no verão. **Revista Brasileira de Zootecnia**, v. 33, n. 6. Viçosa, 2004. p. 2240–2247.

MARTINS, Gilmarcio Zimmermann; OLIVEIRA, Wanderley Pereira de. Utilização do leito de jorro para a aplicação de recobrimento entérico em cápsulas gelatinosas duras. **Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas**, v. 39, n. 3, 2003. p. 299-307.

MATHUR, Kishan; EPSTEIN, Norman. **Spouted Beds**, 1 .ed. Academic Press Incorporated, New York, 1974.p. 304.

MATHUR, Kishan; GISHLER, P. E. **A technique for contacting gases with coarse solid particles**. *AICHe J.*, v. 1, 1955.p. 157.

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

MELGAR, Ricardo. J; CAMOZZI, Maria Elena; FIGUEROA, Mercedes. **Guia de fertilizantes, enmiendas y productos nutricionales**. Instituto Nacional de Tecnologia Agropecuária, cap. 1. Buenos Aires, 1999. p. 13 – 25.

MOTA, Edson Pereira. **Fertilizantes nitrogenados de liberação gradual: longevidade e volatilização em ambiente controlado**. Dissertação (Mestrado em Solos e Nutrição de

Plantas) - Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2013.

MOURA, Elisângela Afonso. **Tecnologia de Obtenção de Recobrimento Aquoso Gastro-resistente para Comprimidos de Bisacodil 5mg – Pré-formulação e Desenvolvimento do Processo de Recobrimento**. Dissertação (Mestrado em Ciências Farmacêuticas) Universidade Federal de Pernambuco, 2005. 63 p.

NAKANO, Akimasa; YAMAUCHI, Akira; UEHARA, Yoichi. Effects of application of low-sulfates low-release fertilizer (LSR) on shoot and root growth and fruit yield of tomato (*Lycopersicon esculentum* Mill.). *Japan Agricultural Research Quarterly*, v. 37. 2003, p. 121-127

NÖMMIK, Hans. The effect of pellet size on the ammonia loss from urea applied to forest soils. **Plant and Soil**, v. 39, p. 309-318, 1973. Disponível em: <<http://link.springer.com/article/10.1007/BF00014798#page-1>>. Acesso em: 12 ago. 2014.

OLIVEIRA, Edson Feliciano; BALBINO, Luiz Carlos. **Efeitos de fontes e doses de nitrogênio aplicado em cobertura nas culturas de trigo, milho e algodão**. OCEPAR, 1 ed. Campinas, 1995. p. 33.

OLIVEIRA, Patrícia Perondi Anchão. **Manejo da calagem e da fertilização nitrogenada na recuperação de pastagens degradadas de *Brachiaria sp.* em solos arenosos**. Tese (Doutorado em Ciências) – Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, SP, 2001.

OLIVEIRA, Patrícia Perondi Anchão et al. Métodos para avaliar as perdas de nitrogênio por volatilização da superfície do solo e por emissão de amônia pela folhagem de *Brachiaria brizantha* cv. Marandu. **Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento**, Embrapa Pecuária Sudeste, 2008. p. 41.

OVERREIN, Lars. Lysimeter studies on tracer nitrogen in forest soil: Comparative losses of nitrogen through leaching and volatilization after the addition of urea-, ammonium and nitrate- 15N. **Soil Science Society of America Proceedings**, v. 107. Baltimore, 1969. p. 149–159.

OVERREIN, Lars; MOE, P.G. Factors affecting urea hydrolysis and ammonia volatilization in soil. *Soil Science Society of America Proceedings*. **Soil Science Society of America Proceedings** v.31. Madison, 1967. p. 57–61. Disponível em: <<https://dl.sciencesocieties.org/publications/sssaj/abstracts/31/1/SS0310010057>>. Acesso em: 25 jul. 2014.

PADILHA, Charles Soares. **Uniformidade de Aplicação de Fertilizantes com Diferentes Características Físicas**. Relatório de Estágio (Curso de agronomia) – Centro de Ciências Agrárias, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2005.

PINHEIRO, A. C. et al. Utilização de recobrimentos/filmes edíveis para aplicações alimentares. **Boletim de Tecnologia**, v. 18. Out. 2010. Disponível em: <<http://repositorium.sdum.uminho.pt/bitstream/1822/16725/1/3559.pdf>>. Acesso em: 15 ago. 2014.

PISSINATTI, Rafael; OLIVEIRA, Wanderley Pereira. Enteric coating of soft gelatin capsules by spouted bed: effect of operating conditions on coating efficiency and on product quality. **European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics**, v. 55, 2003. p. 313–321.

Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S093964110300002X>>. Acesso em: 29 set. 2014.

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

POTTER, M. C.; WIGGERT, D. C. **Mecânica dos Fluidos**. 1ª ed. São Paulo: Cengage Learning, 2010.

PRISTA, Nogueira; ALVES, Correia; MORGADO, Rui. **Tecnologia Farmacêutica**. Fundação Calouste Gulbenkian, 6. ed. v.2. Lisboa, Portugal. 2008 p. 1442.

RAIJ, Bernardo van. **Fertilidade do Solo e Adubação**. 1 ed. Agronômica Ceres. Piracicaba, 2009. p. 343.

RAVAGNANI, Gustavo. **Desenvolvimentos e avaliação de um sistema de suspensão em ar para o recobrimento de pós**. Dissertação (Mestrado em Ciências Farmacêuticas) – Faculdade de Ciências Farmacêuticas, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2003.

REMINGTON, Gennaro Alfonso. **A Ciência e a Prática da Farmácia**, Guanabara Koogan, 20. ed., Rio de Janeiro, 2004, 2208 p.

RESENDE, Álvaro Vilela et al. **Manejo do Solo, Nutrição e Adubação do Maracujazeiro-azedo na Região do Serrado**. 1. ed. Embrapa Cerrados, Planaltina, 2008. p. 34.

REYNOLDS, C.M.; WOLF, D.C.; ARMBRUSTER, J.A. Factors related to urea hydrolysis in soils. **Soil Science Society of America Journal**, v. 49. Madison, 1987. p. 104-108.

REZENDE, Fabiano de Araújo. **Recobrimento de grânulos farmacêuticos em leito fluidizado**. Dissertação (Mestrado em Ciências Farmacêuticas) – Faculdade de Ciências Farmacêuticas, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2007.

RIGRANTEC - Tecnologias para Sementes e Plantas Ltda. **Revestimentos Protetores e Coloridos ColorSeed**, 2014. Disponível em: < <http://www.rigrantec.com.br/site/view/produtos.php?id=42>> Acesso em: 20 out. 2014.

ROCHA, Ana Paula Trindade. **Estudo do Processo de Recobrimento Contínuo de Extratos Fitoterápicos Secos em Leito de Jorro**. Tese (Doutorado em Engenharia de Processos) - Universidade Federal de Campina Grande. Campina Grande, 2006.

ROCHA, Sandra Cristina dos Santos. Recobrimento de comprimidos. In: FREIRE, José Teixeira; SARTORI, Dermeval José Mazzini. **Tópicos especiais em secagem**, v. 1. Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 1992. p. 297-330.

ROBINSON, Manford J., GRASS, George M.; LANT, Russell J. An apparatus and method for the coating of solid particles. **Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 54, n. 11, 1968.

RODRIGUES, M. B. **Volatilização, distribuição e nitrificação da amônia proveniente da ureia aplicada em amostras de solo**. 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. Distribuição e nitrificação da amônia proveniente da ureia aplicada ao solo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.16. Viçosa, 1992. p. 403-408.

ROSA, Gabriela Silveira da. **Recobrimento de Ureia em Leito de Jorro para Minimizar as Perdas de Nitrogênio por Volatilização**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Estadual de Campinas. Campinas, 2010.

SAMPAIO, L.S.V. **Dinâmica do leito de jorro**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 1978.

SANTOS, Kássia Graciele dos. **Estudo Fluidodinâmico do Leito de Jorro Por CFD com Malhas Tridimensionais**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Uberlândia. Uberlândia, 2008.

SEITZ, James ; MEHTA, Shashi; YEAGER, James L. Recobrimento de comprimidos. P. In: LACHMAN, L.; LIEBERMAN, Herbert A.; KANIG, Joseph L. **Teoria e prática na indústria farmacêutica**, 2. ed., Lisboa: Fundação Caloute Gulbenkian, 2001. p.599-649.

SHAVIV, Avi. **Advances in controlled-release fertilizers**. Advances in Agronomy, v.71.San Diego, 2001. p. 1-49.

SILVA, Catarina R. **Estudo do microencapsulamento em leito fluidizado**. Dissertação (Mestrado em Ciências e Tecnologia de Alimentos) – Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, 1999.

SILVA, Osvaldo Soares. **Desenvolvimento do processo de recobrimento e secagem de microgrânulos em leito fluidizado**. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2003. f. 140.

SILVA, Thadeu; LODI, Ana Luiza; ORLOVICIN, Natália. Consumo de Macronutrientes (NPK) deve ser de 13,054 milhões de toneladas em 2013. **INTL FCStone**. Campinas, mai. 2013.

SINGESER, Robert E.; LOWENTHAL, Werner. Enteric film coats by the air-suspension coating technique. **Journal of Pharmaceutical Science**, v. 50. n. 2. 1961. p. 169-170.

SOUZA, Sônia Regina; FERNANDES, Manilo Silvestre. Nitrogênio In: FERNANDES, Manilo Silvestre. **Nutrição mineral de plantas**. Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, Viçosa, 2006. p. 215-252.

SPITZNER NETO, P. I. Estudo da secagem de pastas e da fluidodinâmica do leito de jorro na presença de pastas e líquidos. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2001. f. 284.

STRECK, Edeimar Valdir. **Solos do Rio Grande do Sul**. Departamento de Solos da Faculdade de Agronomia, UFRGS, Porto Alegre, 2002. 124 p.

SUHERMAN, Ing.; ANGGORO, Didi Dwi. Producing Slow Release Urea by Coating with Starch/Acrylic Acid in Fluid Bed Spraying. **International Journal of Engineering & Technology -IJENS**. v. 11, n.6, 2012.

TRENKEL, Martin. Improving fertilizer use efficiency: controlled-release and stabilized fertilizers in agriculture. **International Fertilizer Industry Association (IFA)**. Paris, France, 1997. 151 p.

TRENKEL, Martin. Slow- and Controlled-Release and Stabilized Fertilizers: An Option for Enhancing Nutrient Use Efficiency in Agriculture. **International Fertilizer Industry Association (IFA)**. Paris, France, 2010. Disponível em: <<http://www.fertilizer.org/ItemDetail?iProductCode=9137Pdf&Category=AGRI&WebsiteKey=411e9724-4bda-422f-abfc-8152ed74f306>>. Acesso em: 10 ago. 2014.

TUNALA, Leonardo Fernandes. **Desenvolvimento de equipamento para recobrimento de partículas em leito de jorro fluidizado**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, 2005.

VIANA, Marcos. **Tecnologia para recobrimento de formas sólidas**. *Fármacos & Medicamentos*, v. 7, n. 39. São Paulo, 2006.p. 38-42.

VASCONCELOS, Ana Carolina Pereira de et al. Conteúdo de fósforo e nitrogênio na massa seca do milho após aplicação de diferentes fontes de MAP revestidos com polímeros deliberação gradual. In: REUNIÃO BRASILEIRA DE MANEJO E CONSERVAÇÃO DO SOLO E DA ÁGUA, 18., 2010, Teresina. **Anais...** Teresina: Embrapa meio-norte, 2010. CD-ROM.

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

VIANA, Osnir de Sá. et al. **Desenvolvimento de formulações e tecnologia de obtenção de comprimidos revestidos de efavirenz – terapia anti-HIV**. *Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas*, v. 42, n. 4. 2006. p. 505-511. Disponível em: <[http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S1516-93322006000400005&script=sci\\_arttext](http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S1516-93322006000400005&script=sci_arttext)>. Acesso em: 9 set. 2014.

VITTI, Godofredo César; REIRINCHS, Reges. Formas tradicionais e alternativas de obtenção e utilização do nitrogênio e do enxofre: uma visão Holística. In: YAMADA, Tsuioshi.; STIPP, Silvia Regina; VITTI, Godofredo César. **Nitrogênio e Enxofre: na agricultura brasileira**. IPNI: Piracicaba, 2007. p. 109 – 157.

VUOLO, Marcelo Gilberti. Utilização de fontes de Nitrogênio em Tanzânia (*Panicum maximum* Jacq.) no final da estação das águas. Dissertação (Mestrado em Agronomia) – Universidade do Oeste Paulista, Presidente Prudente, 2006.

WOODCOCK, C. R.; MASON, J. S. **Bulk Solids Handling**: An Introduction to the Practice and Technology. Glasgow: Leonard Hill, 1987.

ZOU, Y.; BRUSEWITZ, G. H. Flowability of uncompacted marigold powder as affected by moisture content. **Journal of Food Engineering**. v. 55, 2002. p. 165-171.

## APÊNDICE A

### DADOS EXPERIMENTAIS DE UMIDADE

Tabela A.1 – Umidade dos insumos utilizados nas formulações de suspensões de recobrimento.

Insumo	massa cadinho (g)	massa cadinho e amostra úmida (g)	massa cadinho e amostra seca (g)	Umidade (base úmida) (g/g)	Umidade (base seca) (g/g)
	1,6678	2,7279	2,7275	0,0004	0,0004
Talco	1,6674	2,2479	2,2477	0,0003	0,0003
	1,6661	2,5377	2,5372	0,0006	0,0006
	1,6753	2,3981	2,3167	0,1126	0,1269
Gelatina	1,6703	2,2962	2,2249	0,1139	0,1286
	1,6813	2,2679	2,2017	0,1129	0,1272
	1,6675	2,1799	2,125	0,1071	0,1200
Amido	1,6719	2,2926	2,2223	0,1133	0,1277
	1,6762	2,7708	2,6428	0,1169	0,1324
	1,6738	2,4063	2,3122	0,1285	0,1474
Carbox	1,6772	2,3486	2,262	0,1290	0,1481
	1,6705	2,1826	2,1172	0,1277	0,1464

Tabela A.2 – Dados para a determinação da umidade da ureia recoberta.

Insumo	massa cadinho (g)	massa cadinho e amostra úmida (g)	massa cadinho e amostra seca (g)	Umidade (base úmida) (g/g)	Umidade (base seca) (g/g)
	1,6771	3,5078	3,5014	0,00349	0,004
Ureia recoberta 1	1,6693	3,8033	3,7971	0,00290	0,003
	1,6648	4,2169	4,2109	0,00235	0,002
	1,6805	4,4185	4,4083	0,00372	0,004
Ureia recoberta 2	1,6795	3,9606	3,949	0,00508	0,005
	1,6763	3,8055	3,7989	0,00310	0,003
	1,6727	4,1808	4,1744	0,00255	0,003
Ureia recoberta 3	1,6684	4,3297	4,3226	0,00267	0,003
	1,6731	3,9053	3,8986	0,00300	0,003

	1,6802	4,4869	4,4794	0,00267	0,003
Ureia recoberta 4	1,6833	4,2699	4,2658	0,00158	0,002
	1,6763	3,8098	3,8045	0,00248	0,002
	1,6812	5,5787	5,5694	0,00239	0,002
Ureia recoberta 5	1,6741	4,1435	4,1375	0,00243	0,002
	1,6723	4,229	4,2231	0,00231	0,002
	1,6744	4,6359	4,6286	0,00246	0,002
Ureia recoberta 6	1,6732	4,9136	4,9081	0,00169	0,002
	1,6708	3,9425	3,9363	0,00273	0,003
	1,6652	4,3302	4,3237	0,00244	0,002
Ureia recoberta 7	1,6683	4,977	4,9698	0,00218	0,002
	1,6717	3,7806	3,7747	0,00279	0,003
	1,6688	5,399	5,3759	0,00619	0,006
Ureia recoberta 8	1,6783	3,9239	3,9101	0,00614	0,006
	1,6746	4,639	4,6197	0,00651	0,007
	1,6769	4,4012	4,3942	0,00257	0,003
Ureia recoberta 9	1,6739	3,5789	3,5744	0,00236	0,002
	7,6467	12,4969	12,487	0,00204	0,002
	7,6002	10,5583	10,5519	0,00216	0,002
Ureia recoberta 10	5,9469	10,8629	10,8523	0,00216	0,002
	5,8987	10,3056	10,2955	0,00229	0,002
	5,9153	12,2233	12,2047	0,00295	0,002957
Ureia recoberta 11	7,6663	13,5514	13,5351	0,0028	0,002777
	7,4691	11,3295	11,3177	0,00306	0,003066

## APÊNDICE B

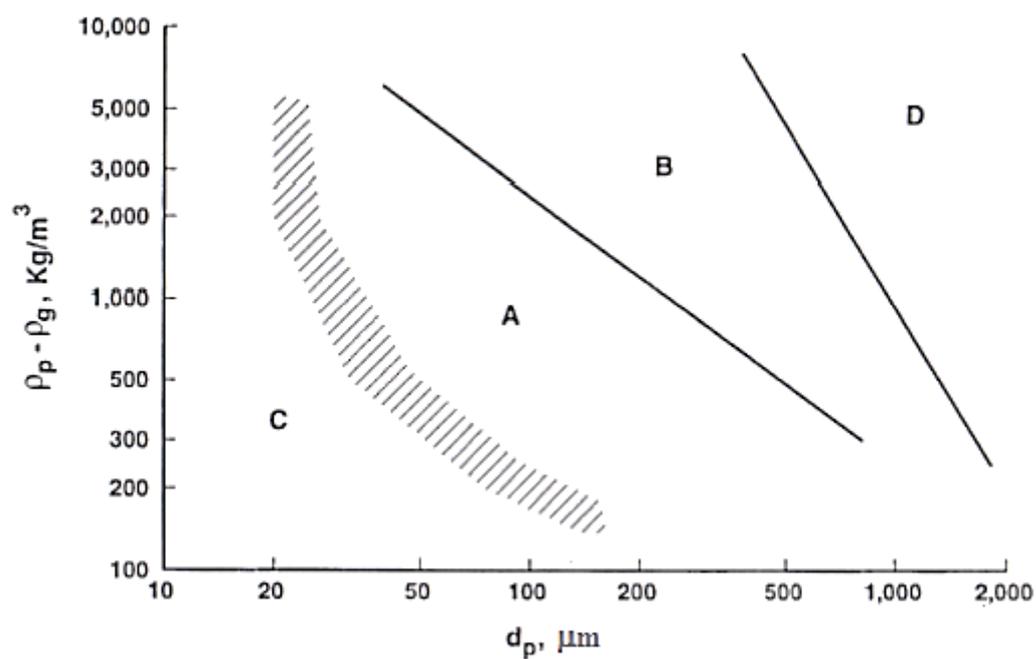
### DADOS EXPERIMENTAIS DA VAZÃO DA SUSPENSÃO DE RECOBRIMENTO

Tabela B.1 – Teste da vazão da bomba peristáltica.

Vazão aparente (mL/min)	Tempo (s)	Volume (mL)	Vazão real	
			(mL/s)	(mL/min)
7,8	80,17	10	0,125	7,48
	81,34	10	0,123	7,38
	79,09	10	0,126	7,59
9	67,38	10	0,148	8,90
	70,56	10	0,142	8,50
	70,31	10	0,142	8,53
12	54,9	10	0,182	10,93
	50,53	10	0,198	11,87
	51,13	10	0,196	11,73
15	42,69	10	0,234	14,05
	40,54	10	0,247	14,80
	41,28	10	0,242	14,53
16,2	39,01	10	0,256	15,38
	40,69	10	0,246	14,75
	181,28	50	0,276	16,55

**ANEXO A**  
**CLASSIFICAÇÃO DE GELDART**

Figura A.1 – Diagrama de Geldart para partículas sólidas (A: partículas aeráveis, B: escoamento tipo areia, C: partículas coesivas, D: partículas jorráveis).



(Fonte: Adaptado de Geldart, 1973).