

Universidade Federal do Triângulo Mineiro

Letícia Alberto

Granulação de fertilizante foliar por *spray dryer*, na perspectiva de projeção em
escala industrial

Uberaba

2017

Letícia Alberto

Granulação de fertilizante foliar por *spray dryer*, na perspectiva de projeção em
escala industrial

Dissertação apresentada ao Programa de
Mestrado Profissional em Inovação
Tecnológica da Universidade Federal do
Triângulo Mineiro como requisito parcial
para obtenção do título de Mestre.

Orientador: Prof^a. Dr^a. Monica Hitomi
Okura

Coorientador: Prof^a. Dr^a. Kássia Graciele
dos Santos

Uberaba

2017

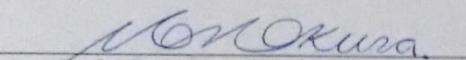
LETÍCIA ALBERTO

GRANULAÇÃO DE FERTILIZANTE FOLIAR POR SPRAY DRYER, NA
PERSPECTIVA DE PROJEÇÃO EM ESCALA INDUSTRIAL

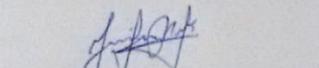
Trabalho de conclusão apresentado ao
Programa de Mestrado Profissional em
Inovação Tecnológica da Universidade
Federal do Triângulo Mineiro, como requisito
para obtenção do título de mestre.

Uberaba, 25 de maio de 2017

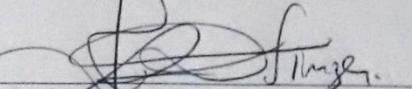
Banca Examinadora:



Prof. Dra. Mônica Hitomi Okura
Orientadora – PMPIT - UFTM



Prof. Dr. José Luiz Vieira Neto
Membro Titular – UFTM



Prof. Dr. José Roberto Delalibera Finzer
Membro titular – UNIUBE

AGRADECIMENTOS

Não há como iniciar este agradecimento sem me referir a Deus, Quem me proporcionou viver e concretizar mais esta etapa, dando-me força e determinação diante das dificuldades. E mais importante do que esta oportunidade e proteção, Ele colocou em minha vida pessoas excepcionais, com quem sempre pude contar, não só na realização desta dissertação.

Sendo assim, dentre essas pessoas tão importantes, agradeço, primeiramente, aos meus pais, Almir e Francisca, por todas as vezes em que se propuseram a me ajudar, por tudo o que já me proporcionaram e viveram comigo, principalmente pelo infinito amor, dedicação e presença em todos os momentos. Ao meu irmão, Willian, pela tranquilidade e descontração que sempre me transmitiu. Aos meus avós e toda a minha família, pelas lições de vida, que ultrapassam todo e qualquer ensinamento adquirido na universidade. Ao meu namorado Tayson, pelo carinho, paciência e incentivo, transformando minha apreensão em momentos de risada e amor.

Agradeço à professora Monica Hitomi Okura pela oportunidade de ser sua orientanda, a todos os docentes que contribuíram na minha formação acadêmica, e, em especial, à minha coorientadora Kássia Graciele dos Santos, pela persistência durante a resolução de problemas, auxílio nas análises e pelas tantas vezes que se mostrou prestativa em me ajudar (muito obrigada!).

Agradeço também às minhas amigas Ana e Cris, pela companhia, ideias e até mesmo as correções durante a escrita e execução desta dissertação. Enfim, só tenho a agradecer a todos que contribuíram na efetivação desta defesa e deixo aqui registrado o meu sincero carinho e aspiração de poder compartilhar futuras conquistas ao lado de pessoas que tanto amo.

RESUMO

Visando aumentar a qualidade de fertilizantes foliares relacionada à solubilidade em água, propôs-se a granulação destes, selecionando a melhor alternativa a partir da relação entre a produtividade operacional e o benefício trazido ao consumidor. O objetivo geral desta dissertação foi determinar a melhor alternativa de associação de parâmetros para formulação de um fertilizante altamente dispersível utilizando *spray dryer*, além de se utilizar aditivos na formulação, que auxiliassem no aprimoramento desta propriedade. A alteração da nova fórmula foi validada via testes de compatibilidade com agroquímicos e aplicação em plantação de soja. Posteriormente, prosseguiu-se para o processo de granulação, cujos ensaios experimentais foram delineados conforme planejamento composto central ortogonal (PCC), com 2 repetições padrão e 4 adicionais no ponto central, totalizando 20 experimentos. Foram avaliados os efeitos das variáveis temperatura de entrada (T_e), vazão de alimentação (Q_{alim}) e vazão do ar de secagem (Q_{sec}), sobre as respostas relevantes ao processo de granulação. Na análise do parâmetro de tempo de solubilidade, obteve-se um resultado altamente satisfatório, com redução de até 90,2%, quando comparado à formulação original do produto em estudo. Tal redução pode ser fundamentada pela alteração da morfologia do fertilizante, além das características de maior porosidade e rugosidade, observadas pela Microscopia de Varredura Eletrônica. Para a produtividade, identificou-se a condição ótima operacional correspondente, obtendo-se, na prática, o valor 0,336 kg/h, também considerado positivo. Para tal condição, a umidade, teor de nutrientes e potencial hidrogeniônico mantiveram-se conforme especificações do produto padrão. E, quanto à projeção em escala industrial, o *payback* em 14 anos e 11 meses seria possível com um aumento no custo de produto por kg de 0,48%, o que pode ser absorvido, de acordo com o valor agregado pela característica de instantaneidade de solubilização. Vale ainda ressaltar que esta inovação alavancaria o faturamento de fertilizantes sólidos na indústria de fertilizantes especiais, cujo mercado de produtos novos encontra-se estagnado.

Palavras chave: instantaneidade, fertilizante, inovação, atomização.

ABSTRACT

Aiming to increase the quality of foliar fertilizers related to water solubility, it was proposed the granulation of these, selecting the best alternative from the relation between the operational productivity and the benefit brought to the consumer. The general objective of this dissertation was to determine the best alternative for the association of parameters for the formulation of a highly dispersible fertilizer using spray dryer, in addition to using additives in the formulation, which would aid in the improvement of this property. The alteration of the new formula was validated via tests of compatibility with agrochemicals and application in soybean plantation. Subsequently, the granulation process was continued, and the experimental tests were delineated according to the central orthogonal compound (PCC), with 2 standard and 4 additional replicates at the central point, totaling 20 experiments. The effects of the input temperature (T_e), feed flow (Q_{aim}) and drying air flow (Q_{sec}) on the relevant responses to the granulation process were evaluated. In the analysis of the solubility time parameter, a highly satisfactory result, with reduction of up to 90,2%, was obtained when compared to the original formulation of the product under study. Such reduction can be based on the alteration of the morphology of the fertilizer, besides the characteristics of greater porosity and roughness, observed by the Scanning Electron Microscopy. For the productivity, the corresponding operational optimum condition was identified, obtaining, in practice, the value 0,336 kg / h, also considered positive. For this condition, the moisture, nutrient content and hydrogenation potential were maintained according to standard product specifications. And, regarding to industrial scale projection, payback at 14 years and 11 months would be possible with an increase in product cost per kg of 0,48%, which can be absorbed, according to the value added by the instantaneousness characteristic of solubilization. It is also worth mentioning that this innovation would leverage solid fertilizer sales in the special fertilizer industry, whose market for new products is stagnant.

Key words: instantaneousness, fertilizer, innovation, spray.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Aplicação de fertilizante foliar via pulverizador	18
Figura 2 – Aplicação de fertilizante foliar por aspensão	18
Figura 3 – Aplicação de fertilizante foliar através de aviões agrícolas	18
Figura 4 – Aplicação de fertilizante foliar em plantação de soja	19
Figura 5 – Representação do sistema de fluidização	24
Figura 6 – Diagrama de fases representativo da operação de liofilização	26
Figura 7 – Spray dryer: (a) escala laboratorial; (b) escala piloto; (c) escala industrial.	27
Figura 8 – Atomizador: (a) rotativo; (b) bico de pressão	28
Figura 9 – Fluxos no spray dryer: (a) co-corrente; (b) contra-corrente; (c) misto.	29
Figura 10 - Curva geral da taxa de secagem	30
Figura 11 – Morfologias relacionadas à temperatura de ebulição	31
Figura 12 – Formas de partículas obtidas por spray dryer	32
Figura 13 – Estágios de distribuição de água entre partículas	34
Figura 14 – Mecanismos de crescimento de grânulos	35
Figura 15 – Deposição das partículas relacionada com a temperatura.....	37
Figura 16 – Etapas sequenciais da metodologia.....	41
Figura 17 – Aspectos das misturas no momento do preparo	48
Figura 18 – Aspectos das misturas após 3 horas de preparo	48
Figura 19 – Aspectos das misturas após 6 horas de preparo	49
Figura 20 – Aplicação do (a) fertilizante utilizando aditivos; (b) fertilizante concorrente	50
Figura 21 – Aplicação do (a) fertilizante utilizando aditivos; (b) fertilizante concorrente	50
Figura 22 – Superfície de resposta do rendimento de granulação em função da temperatura de entrada (x_1) e da vazão de alimentação (x_2)	52
Figura 23 – Superfície de resposta do rendimento de granulação em função da vazão de alimentação (x_2) e da vazão do ar de secagem (x_3)	53
Figura 24 - Adesão das partículas à parede (baixo e alto rendimento, respectivamente)	53
Figura 25 – Padrão de solubilidade do fertilizante em água: início (produto disperso não solubilizado) e solução após a solubilização do fertilizante	55

Figura 26 – Superfície de resposta do tempo de solubilidade em função da temperatura (x_1) e da vazão de alimentação (x_2)	57
Figura 27 – Superfície de resposta da umidade em função da vazão de alimentação e da temperatura de entrada	59
Figura 28 – Imagens obtidas no MEV: (a) padrão, (b) granulado na condição ótima de produtividade.....	63

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Classificação granulométrica de fertilizantes sólidos.....	22
Tabela 2 – Dados de alimentos secos em spray dryer.....	39
Tabela 3 – Matriz do planejamento experimental no spray dryer	43
Tabela 4 – Respostas referentes ao rendimento de granulação e produtividade	51
Tabela 5 – Efeito das variáveis sob o rendimento de granulação ($R^2=0,932$)	51
Tabela 6– Respostas referentes ao tempo de solubilidade.....	56
Tabela 7 – Efeito das variáveis sob o tempo de solubilidade ($R^2=0,923$).....	56
Tabela 8 – Respostas referentes à umidade.....	58
Tabela 9 – Efeito das variáveis sob a umidade ($R^2=0,967$).....	58
Tabela 10 – Condição ótima de produtividade	60
Tabela 11 – Resultados da condição ótima.....	61
Tabela 12 – Teores encontrados para o fertilizante granulado na condição ótima que maximiza a produtividade.....	61

LISTA DE SIGLAS

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas

CFD – *Computational Fluid Dynamics*

CMC – Celulose Microcristalina

ICP/OES – Espectrômetro de Emissão Ótica com Plasma Indutivamente Acoplado

MAPA – Ministério da Agricultura, Agropecuária e Abastecimento

MEV – Microscópio Eletrônico de Varredura

PCC – Planejamento Composto Central

pH – Potencial Hidrogeniônico

SECEX – Secretaria de Comércio Exterior

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	13
2 REFERENCIAL TEÓRICO.....	16
2.1 FERTILIZANTES.....	16
2.2 AVALIAÇÃO E CARACTERÍSTICAS DOS FERTILIZANTES FOLIARES	20
2.3 MÉTODOS DE GRANULAÇÃO.....	23
2.4 SPRAY DRYER.....	26
2.4.1 Mecanismo de obtenção dos grânulos	30
2.4.2 Fluidodinâmica no spray dryer.....	36
2.4.3 Usos e aplicação do spray dryer.....	38
3 METODOLOGIA	41
3.1 DETERMINAÇÃO DA FORMULAÇÃO.....	41
3.2 PROCESSO DE GRANULAÇÃO	42
3.2.1 Preparação da amostra	42
3.2.2 Secagem: equipamento e planejamento experimental	43
3.2.3 Rendimento de granulação e Produtividade	44
3.3 CARACTERIZAÇÃO DOS FERTILIZANTES PADRÃO E GRANULADO	45
3.3.1 Tempo de solubilidade.....	45
3.3.2 Umidade	46
3.3.3 Teor de nutrientes.....	46
3.3.4 Potencial hidrogeniônico.....	46
3.3.5 Estrutura do grão	47
3.4 DETERMINAÇÃO DA CONDIÇÃO ÓTIMA DE SECAGEM	47
3.5 AVALIAÇÃO DO CUSTO DE AQUISIÇÃO E VIABILIDADE DE EXPANSÃO PARA ESCALA INDUSTRIAL	47
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	48
4.1 DETERMINAÇÃO E VALIDAÇÃO DA FORMULAÇÃO	48
4.2 RENDIMENTO DE GRANULAÇÃO E PRODUTIVIDADE	50
4.3 TEMPO DE SOLUBILIDADE	55
4.4 UMIDADE.....	57
4.5 CONDIÇÃO ÓTIMA DE SECAGEM	60
4.5.1 Teor de nutrientes.....	61
4.5.2 Potencial hidrogeniônico.....	62

4.5.3 <i>Estrutura do grão</i>	62
4.6 AVALIAÇÃO DO CUSTO DE AQUISIÇÃO E VIABILIDADE DE EXPANSÃO PARA ESCALA INDUSTRIAL	64
5 CONCLUSÃO	66
REFERÊNCIAS	68

1 INTRODUÇÃO

Com o crescente desenvolvimento populacional, exigindo aumento na produtividade de alimentos e, conseqüentemente, provocando impacto industrial na produção de fertilizantes, o setor agrícola tornou-se foco em pesquisas que visam o melhor aproveitamento do potencial de disponibilidade dos nutrientes (SOUSA *et al.*, 2011). Para isso, têm sido propostas modificações que buscam aumentar a qualidade dos produtos e processos, selecionando a melhor alternativa a partir da relação entre produtividade operacional e o benefício trazido ao consumidor.

O foco das empresas de fertilizantes em pesquisa, desenvolvimento e inovação tem se intensificado, com o intuito de obter diferenciais competitivos no mercado. Embora existam produtos semelhantes, é preciso que a composição e o modo de aplicação dos produtos sejam corretamente direcionados, de modo a resultar em soluções de nutrição eficientes para incentivar o investimento do consumidor. Um exemplo de diferencial de utilização de fertilizantes pode ser validado pela realização de 38 estudos promovidos durante 5 safras por uma empresa brasileira que atua no setor de agronegócio. Os resultados obtidos demonstraram que o uso correto de fertilizantes foliares gera incremento médio de 5,56 sacas/hectare na cultura da soja, o que torna a aquisição destes uma opção atrativa (USO, 2017).

No Brasil, a soja corresponde ao produto com maior destaque no mercado, uma vez que seu crescimento foi expressivo nos últimos anos, de acordo com dados da Secretaria de Comércio Exterior – SECEX a respeito da balança comercial na exportação de commodities do país (MISSÃO, 2016). Ao final de 2015, aproximadamente 41% das vendas das indústrias de tecnologia em nutrição vegetal foram destinadas para a soja (ANUÁRIO, 2016), cuja utilização se estende da extração do óleo vegetal ao seu subproduto farelo. O óleo de soja é aplicado como óleo de salada, de cozinha e de fritura, e ainda para a produção de maionese e margarinas. Já o farelo de soja é usado basicamente como suplemento rico em proteínas para a criação de gado, suínos e aves domésticas (MISSÃO, 2016).

Para otimização dos recursos e aumento de rendimento, tanto nas plantações de soja, quanto em outras culturas, as matérias primas utilizadas para a produção de fertilizantes foliares devem apresentar características de natureza física, química ou físico-química que favoreçam esta eficiência (ALCARDE; GUIDOLIN; LOPES, 1998), tais como concentração, ponto de deliquescência, porosidade, solubilidade, tamanho

e carga elétrica (ALCARDE; GUIDOLIN; LOPES, 1998; ANDREAZZA, 2006; FERNÁNDEZ, 2015).

A característica com maior destaque é a apresentação de alta solubilidade em água, de modo que, durante a aplicação do fertilizante foliar, seja efetivado o uso da concentração dos nutrientes em solução, conforme o esperado teoricamente. Além disso, esta característica possibilita evitar o entupimento de bicos nos pulverizadores (SOUSA *et al.*, 2011) e a perda por decantação após repouso da mistura, uma vez que, embora não seja regulamentado pelo órgão fiscalizador, os fertilizantes foliares são geralmente empregados simultaneamente aos agrotóxicos, com o intuito principal de reduzir custos de aplicação e ainda aumentar a possibilidade de melhorar o rendimento (FAGERIA *et al.*, 2009; GOWARIKER, 2009).

Uma meta de aprimoramento seria a formulação de granulados dispersíveis, cujo tempo e eficiência de solubilidade se destacam por serem maiores que os formulados através da mistura de pós (KNOWLES, 1998). Este tipo de formulação já é utilizado na indústria química, principalmente nos gêneros alimentícios e farmacêuticos, onde uma elevada demanda de pesquisa abordando técnicas de granulação e secagem é requerida para a implantação do processamento de produtos com maior capacidade de dispersão (MAJUMDAR, 2015). Outra área cuja aplicação tem tido um aumento considerável é a de agroquímicos, que apresentam uma grande dificuldade de solubilidade de ingredientes ativos na concentração demandada (KNOWLES, 1998).

Dentre as técnicas existentes, destacam-se como alternativas de estudo a granulação utilizando leite fluidizado, o método por *spray dryer* e o processo de liofilização (MAJUMDAR, 2015). O *spray dryer* possui ampla aplicação em escala industrial, uma vez que se sobressai diante dos demais existentes, no que tange ao custo de processo e à qualidade do produto final. Sua utilização abrange principalmente o ramo alimentício, como na obtenção de leite em pó e achocolatado, além de inovações como farinha de banana verde e café solúvel (RAMOS, 2013).

Neste contexto, o desenvolvimento desta dissertação foi norteado pelo objetivo geral de determinar a melhor alternativa de associação de parâmetros para formulação de um fertilizante foliar altamente dispersível utilizando *spray dryer*. Os objetivos específicos consistiram em testar em escala laboratorial diferentes associações de três variáveis utilizando *spray dryer*: temperatura de entrada, vazão de alimentação e vazão do ar de secagem. Além disso, foi realizada a análise dos

efeitos destas variáveis sobre as diferentes respostas: rendimento, produtividade, tempo de solubilidade e umidade do fertilizante. Os resultados obtidos na otimização considerando o parâmetro de produtividade foram analisados a fim de propor opções tangíveis à projeção em escala industrial.

Tal proposta de aplicação no processamento de fertilizantes foliares pode ser considerada uma inovação tecnológica, uma vez que proporciona o aumento de qualidade na solubilidade, estabilidade, homogeneidade, facilidade de aplicação e, conseqüentemente, agregando valor ao produto, de modo a viabilizar sua projeção em escala industrial.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

A revisão teórica se inicia a partir dos conceitos fundamentais de fertilizantes, com ênfase naqueles cujo modo de aplicação é caracterizado como sendo via foliar. Neste tópico, há também uma abordagem de sua classificação, dos nutrientes e aditivos permitidos pelo órgão regulamentador, dos diferentes modos de aplicação e ainda da situação de mercado, destacando-se a cultura de maior abrangência. Um complemento é realizado no tópico seguinte com a apresentação das principais características dos fertilizantes foliares, sendo elas concentração, ponto de deliquescência, porosidade, solubilidade, tamanho e carga elétrica.

Na sequência, são expostos no texto os métodos e equipamentos correspondentes de granulação, tais como leite fluidizado, liofilizador e *spray dryer*, evidenciando as vantagens e desvantagens de cada um, com uma breve apresentação do princípio de funcionamento respectivo. E, para finalizar, o último tópico foca no *spray dryer*, desde o histórico, até os mecanismos de obtenção de grânulos altamente dispersíveis, incluindo também conceitos de fluidodinâmica e aplicações do mesmo.

2.1 FERTILIZANTES

Os fertilizantes podem ser caracterizados como sendo substâncias que aumentam a disponibilidade de nutrientes na planta, de modo a suprir a quantidade já existente para o desenvolvimento e crescimento mais efetivos (GOWARIKER, 2009). Eles são classificados de acordo com diversos parâmetros, tais como:

- ✓ a composição: mineral simples, mineral misto, orgânico, organomineral e mineral complexo;
- ✓ o modo de aplicação: foliar, solo, fertirrigação, semente e hidroponia;
- ✓ a natureza física da formulação: sólido ou líquido (BRASIL, 2016).

A composição dos fertilizantes é representada ao consumidor através da garantia, que se refere ao teor de nutriente solúvel em água que compõe o produto acabado, em porcentagem peso/peso para produtos sólidos e também peso/volume para líquidos (BRASIL, 2016). Esta quantidade deve obedecer a limites de tolerância, determinados pelo Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA), que é o responsável pela regulação e normatização de serviços vinculados ao setor.

A formulação pode conter macro e micronutrientes, além de aditivos que possibilitem aumentar a eficácia no carregamento dos nutrientes para a planta (ANUÁRIO, 2016). Os macronutrientes classificados como primários são: Nitrogênio (N), Fósforo (P) e Potássio (K), expressos nas formas de Nitrogênio (N), Pentóxido de Fósforo (P_2O_5) e Óxido de Potássio (K_2O).

Os macronutrientes secundários são: Cálcio (Ca), Magnésio (Mg) e Enxofre (S), expressos nas formas de Cálcio (Ca) ou Óxido de Cálcio (CaO), Magnésio (Mg) ou Óxido de Magnésio (MgO) e Enxofre (S). Quanto aos micronutrientes, destacam-se os elementos Boro (B), Cloro (Cl), Cobalto (Co), Cobre (Cu), Ferro (Fe), Manganês (Mn), Molibdênio (Mo), Níquel (Ni), Silício (Si) e Zinco (Zn).

Os aditivos, inseridos na formulação do produto para melhorar sua ação, aplicabilidade, função, durabilidade, estabilidade e detecção, ou para facilitar o processo de produção, podem ser selecionados de acordo com a função desejada, considerando a lista de substâncias autorizadas pelo MAPA (BRASIL, 2016).

Em relação ao modo de aplicação, o produtor tem à sua disposição vários métodos, cuja seleção do mais adequado ou a combinação dos mesmos depende de fatores que se mostram parte integrante do planejamento da adubação (CLAUS, 1999).

Dentre as alternativas, a fertilização foliar, que se destina à aplicação na parte aérea das plantas, tem seu destaque relacionado ao suprimento de nutrientes de forma rápida e efetiva, com aplicação através de pulverizadores e aspersores, até aviões agrícolas, conforme Figuras 1, 2 e 3, respectivamente (BRASIL, 2016; CLAUS, 1999; GOWARIKER, 2009).

Os fertilizantes foliares se enquadram como sendo fertilizantes especiais, cuja classificação também abrange os orgânicos, organominerais, minerais, biofertilizantes, condicionadores de solo e substratos para plantas (FERNÁNDEZ, 2015). Embora não substituam a adubação de base efetuada no solo no momento do plantio (ANUÁRIO, 2016; FAGERIA *et al*, 2009), estes são utilizados como complemento aos convencionais, cujas fontes de matéria-prima são produtos oriundos da petroquímica e da mineração (DIAS; FERNANDES, 2006).

Figura 1 – Aplicação de fertilizante foliar via pulverizador



Fonte: LOBO JUNIOR, 2016.

Figura 2 – Aplicação de fertilizante foliar por aspersão



Fonte: COTRIJUI, 2016

Figura 3 – Aplicação de fertilizante foliar através de aviões agrícolas



Fonte: CANAÃ, 2016.

O mercado de fertilizantes especiais, também denominado segmento de nutrição vegetal, encontra-se em expansão, numericamente demonstrada pelos resultados divulgados em 2016, de que, no ano anterior, obteve-se um faturamento de 5,2 bilhões de reais. Este representa crescimento de 13% em relação a 2014, com cerca de 70,5% do faturamento referente ao segmento de fertilizante foliar (ANUÁRIO, 2016). Além disso, quando comparado ao mesmo período do ano de 2015, já houve o registro de aumento de 10,8% do valor faturado até fevereiro em 2016, demonstrando forte tendência de manutenção do crescimento (PRINCIPAIS, 2015).

O mercado consumidor no Brasil apresentava, ao final de 2015, cerca de 71 milhões de hectares de área plantada, com 41% das vendas das indústrias de tecnologia em nutrição vegetal destinadas para a soja (ANUÁRIO, 2016). Embora os fertilizantes foliares sejam geralmente empregados em casos de correção de deficiência nutritiva, a aplicação também é recomendada para auxiliar no desenvolvimento dos vegetais, cujos momentos de aplicação devem estar alinhados à curva de demanda de nutrientes das culturas, bem como o momento fisiológico da planta (ANUÁRIO, 2016; GOWARIKER, 2009).

Os resultados de uma aplicação efetiva e adequada podem ser observados nitidamente, conforme Figura 4, onde, à esquerda, observa-se a plantação de soja com fertilizante foliar e, à direita, na ausência do mesmo.

Figura 4 – Aplicação de fertilizante foliar em plantação de soja



Fonte: Do autor, 2015.

Embora não seja regulamentado pelo órgão fiscalizador, os fertilizantes foliares são geralmente empregados simultaneamente aos agrotóxicos, com o intuito principal de reduzir custos de aplicação e ainda aumentar a probabilidade de rendimento (FAGERIA *et al.*, 2009; GOWARIKER, 2009). Porém, pode haver incompatibilidade na mistura destes agroquímicos, além do alto grau de saturação, que pode induzir à precipitação e perda de nutrientes e ingredientes ativos.

Algumas propriedades dos fertilizantes são de fundamental importância para a determinação da técnica de formulação e da qualidade do comportamento destes ao serem adicionados em água, de modo a permitir vazões de pulverização reduzidas e ainda maior capacidade de retenção dos nutrientes (KNOWLES, 1998; ALCARDE; GUIDOLIN; LOPES, 1998).

2.2 AVALIAÇÃO E CARACTERÍSTICAS DOS FERTILIZANTES FOLIARES

Os fertilizantes apresentam características de natureza física, química ou físico-química que possuem relação direta ou indireta com a sua eficiência (ALCARDE; GUIDOLIN; LOPES, 1998). Além da interferência de fatores externos, as propriedades dos fertilizantes, como concentração, ponto de deliquescência, porosidade, solubilidade, tamanho e carga elétrica também influenciam na absorção e translocação de nutrientes durante a aplicação via foliar (ALCARDE; GUIDOLIN; LOPES, 1998; ANDREAZZA, 2006; FERNÁNDEZ, 2015).

A concentração de nutrientes em um fertilizante é significativamente maior do que o valor encontrado no interior da planta. Ao ser aplicado em solução aquosa, considerando que a água é a matriz usual das formulações foliares, um gradiente de concentração será estabelecido e levará à difusão dos nutrientes através da superfície do vegetal (FERNÁNDEZ, 2015). Características como a idade das plantas na cultura de aplicação devem ser observadas, uma vez que as mais velhas são mais tolerantes a altas concentrações de sais em comparação com as mais jovens (FAGERIA *et al.*, 2009).

Porém, a diferença na velocidade de absorção dos nutrientes, o grau e a localização de metabolização dos mesmos, o efeito do estado iônico interno da folha, além da faixa de concentração e associação entre eles, devem ser adaptados de acordo com a cultura e as condições do local (FERNÁNDEZ, 2015; ROSOLEM, 2002). Esta adequação deve ser orientada pelas recomendações de dose e diluição, exigidas

pelo MAPA a estarem contidas obrigatoriamente na embalagem de comercialização (BRASIL, 2016), e complementadas por um profissional especializado.

A rede capilar formada no interior do fertilizante é amplificada quanto maior for a porosidade, de modo que o teor dissolvido seja conseqüentemente expandido. A avaliação deste parâmetro pode ser realizada qualitativamente utilizando microscopia de varredura eletrônica e de forma quantitativa por picnômetro gasoso ou de intrusão de mercúrio (ANDREAZZA, 2006).

Quanto à higroscopicidade, destaca-se o conceito de ponto de deliquescência, definido como o valor da umidade crítica em que um sal torna-se soluto, acima do qual um fertilizante vai absorver a umidade da atmosfera (FERNÁNDEZ, 2015). Quando um fertilizante está exposto a umidades acima de seu valor crítico, os fatores que mais influenciam as características de absorção e penetração do mesmo são a sua composição química, a área superficial da partícula, a porosidade e o grau de cristalinidade (UN, 1998).

Além disso, na adubação foliar, o tamanho das gotas e a solubilidade do fertilizante devem ser controlados cuidadosamente, uma vez que afetam a resposta nas culturas. Entretanto, em culturas alimentares, por exemplo, essa resposta pode ocorrer não necessariamente em rendimento, mas no aumento do teor de proteína dos grãos, se aplicado durante a maturação ou floração (FAGERIA *et al.*, 2009).

A solubilidade, definida como a tendência de uma substância se misturar uniformemente com outra, está relacionada com a concentração de nutrientes, podendo ser considerada fundamental para definição da qualidade de um fertilizante (ALCARDE; GUIDOLIN; LOPES, 1998). A alta solubilidade ocasiona vantagens como a aplicação de volumes menores de solução, com conseqüente redução de custo para o consumidor, e ainda a prevenção de problemas com entupimento de bicos e equipamentos (ROSOLEM, 2002; TRANI, 2011). Na adubação foliar, sendo a aplicação dos nutrientes realizada em solução aquosa, a alta solubilidade dos mesmos permite a penetração na célula vegetal, possibilitando a execução de suas funções biológicas (PRADO, 2016).

Esta concentração de saturação, como também é denominada a solubilidade, pode ser alterada com a utilização de aditivos, por exemplo. A formulação com agentes quelantes seria uma opção considerável, uma vez que interferem de modo favorável na solubilidade e na carga elétrica da solução para penetração nas folhas (FAGERIA *et al.*, 2009; FERNÁNDEZ, 2015).

O tamanho e a porosidade da partícula também são fatores preponderantes diretamente influenciáveis no tempo de solubilidade do produto. Estes fatores estão relacionados aos fenômenos que dependem do contato, tais como velocidade de dissolução e higroscopicidade. Tal fato decorre do aumento da área superficial de exposição por unidade de massa (ALCARDE; GUIDOLIN; LOPES, 1998).

Vale ressaltar que a uniformidade do tamanho potencializa os resultados assertivamente, de modo que os nutrientes possam ser distribuídos nas plantas com regularidade (ALCARDE; GUIDOLIN; LOPES, 1998). Além da velocidade de dissolução, o tempo de penetração do fertilizante foliar e, conseqüentemente, o mecanismo de absorção cuticular são dependentes do tamanho da molécula na solução nutritiva (FERNÁNDEZ, 2015).

A solubilidade depende também da natureza química dos componentes, da temperatura e da granulometria (GOWARIKER, 2009). Produtos de granulometria fina são provenientes da maioria dos processos de produção de fertilizantes solúveis, cuja propriedade tende a ser ajustada aumentando-se o tamanho das partículas através da granulação (ALCARDE; GUIDOLIN; LOPES, 1998). Segundo BRASIL (2016), os fertilizantes sólidos podem ser caracterizados de acordo com a sua granulometria, conforme Tabela 1.

Tabela 1 – Classificação granulométrica de fertilizantes sólidos

NATUREZA FÍSICA	ESPECIFICAÇÃO GRANULOMÉTRICA	
	Peneira	Passante
Granulado e Mistura de grânulos	4,800 mm (ABNT 4)	100%
	2,000 mm (ABNT 10)	40% máximo
	1,000 mm (ABNT 18)	5% máximo
Microgranulado	2,800 mm (ABNT 7)	90% mínimo
	1,000 mm (ABNT 18)	10% máximo
Pó	2,000 mm (ABNT 10)	100%
	0,840 mm (ABNT 20)	70% mínimo
	0,300 mm (ABNT 50)	50% mínimo
Farelado	4,800 mm (ABNT 4)	95% mínimo
	2,800 mm (ABNT 7)	80% mínimo
	0,840 mm (ABNT 20)	25% máximo
Pastilha	Frações moldadas de formato e tamanho variáveis	

Fonte: BRASIL, 2016.

A tecnologia de formulação de fertilizantes dispersíveis torna-se complexa a partir do momento em que há uma grande variabilidade de técnicas de processamento, tais como granulação por *spray drying* (ou secagem por atomização), leito fluidizado, extrusão, mistura e liofilização (KNOWLES, 1998). Além disso, a fim de garantir que haja uma coesão adequada nos grãos durante o processo de granulação, torna-se relevante a adição de um pó seco, com alta capacidade coesiva, denominado aglutinante, tal como a celulose microcristalina (CMC), lactose, dextrose, sacarose, sulfato de cálcio e trifosfato de cálcio (COUTO *et al.*, 2000).

2.3 MÉTODOS DE GRANULAÇÃO

A granulação é caracterizada pela formação de partículas maiores, denominadas grânulos, a partir da adesão de partículas de pó muito finas. O processo se inicia após uma mistura, via seca ou via úmida, das matérias primas pulverizadas ou não. Em seguida, após a secagem (quando aplicável) e classificação granulométrica, a massa granulada pode ser utilizada como produto intermediário ou final, atuando em diferentes setores (BERNARDES, 2006).

Técnicas distintas de granulação são realizadas a fim de prevenir segregação de componentes da mistura e ainda aprimorar propriedades dos pós, tal como a fluidez e a compactação (BERNARDES, 2006). O método pode ser classificado como processamento via seca, no qual não há utilização de líquido, ocorrendo sob altas pressões, tais como a prensagem e a utilização de rolos compactadores. Outra identificação é o método por via úmida, que envolve a aplicação de um líquido sobre a mistura em pó, sendo utilizada a água preponderantemente, onde se destacam os granuladores de alta intensidade, a extrusora e o leito fluidizado. Há ainda a granulação via líquida, cuja massa granulada e seca é obtida a partir de uma solução ou suspensão, utilizando equipamentos denominados atomizadores (BERNARDES, 2016).

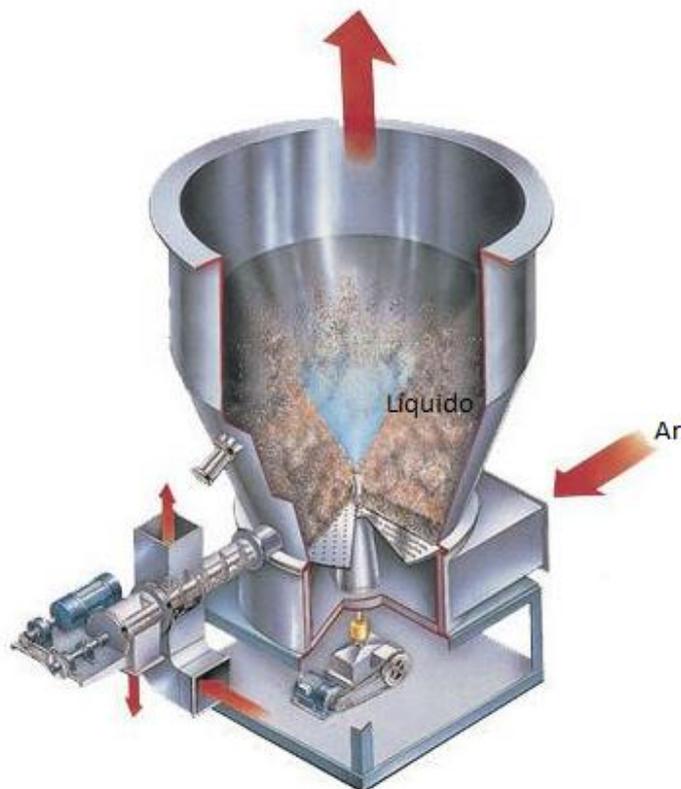
Na indústria química, entre as operações mais utilizadas para a granulação, destacam-se os métodos seguidos de secagem, cujo processo se refere à remoção de umidade contida em um produto através da vaporização térmica, havendo, simultaneamente, transferência de calor e massa (NIELSSON, 1987; RAMOS, 2013) que promovem boa mistura e homogeneização (NITZ; GUARDANI, 2008). Para a escolha do procedimento a ser aplicado em escala industrial, vários fatores devem ser

considerados, tais como a temperatura a ser utilizada, o tempo de secagem, o volume da produção e a manutenção dos constituintes (RAMOS, 2013; NITZ; GUARDANI, 2008).

O estudo fluidodinâmico de partículas também encontra inúmeras aplicações na indústria farmacêutica, alimentícia e, recentemente, na área agrícola. Neste último, a possibilidade de aplicação se estende desde processos de revestimento de sementes, até os processos de secagem para minimização de perdas de fertilizantes no campo (ALMEIDA; ROCHA, 2002; RAMOS, 2013).

O conceito da etapa de fluidização incorpora o contato entre partículas sólidas e um fluido, gás ou líquido, inserido na base do equipamento à alta velocidade, que promove a movimentação caótica das partículas proporcionando altos coeficientes de transferência de calor e massa (KUNII, LEVENSPIEL, 1999). O equipamento consiste em uma câmara onde as partículas são suportadas por uma placa distribuidora e mantidas em suspensão por um fluido que as atravessa em sentido ascendente, conforme retratado na Figura 5 (ANGEL *et al.*, 2009).

Figura 5 – Representação do sistema de fluidização



Fonte: DIRECT, 2016.

O método de granulação em leito fluidizado ocorre por via úmida. A operação neste tipo de equipamento pode ser realizada em altas vazões de produto e gases, possui alto rendimento, fácil manutenção e baixo custo (RAMOS, 2013). Granuladores de leito fluidizado se assemelham aos secadores de leito fluidizado, tanto no projeto quanto na operação (BERNARDES, 2016).

Neste tipo de operação, o aquecimento do fluido de arraste é recomendado anterior à sua introdução no equipamento, de modo a suprir energia necessária. Há também a opção de instalação de fonte de aquecimento interna (NITZ; GUARDANI, 2008).

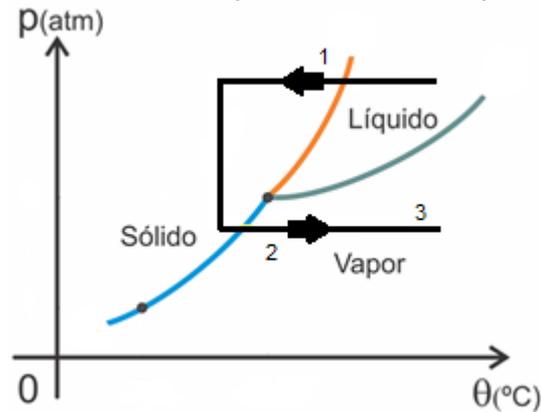
Vale ressaltar que existe uma variedade considerável de regimes de escoamento, caracterizados de acordo o aumento da vazão de gás na base do leito. Esta elevação acarreta na amplificação da força de arraste sobre as partículas, de modo que a força peso exercida pela gravidade sobre os sólidos possa ser superada (GONÇALVES FILHO, 2012). O ar aquecido é então soprado e succionado no equipamento para contribuir com a homogeneização, havendo posterior aspensão de líquido para adesão das partículas (BERNARDES, 2016).

Para casos em que o produto demonstra ter sua composição sujeita à degradação térmica, há também a opção da secagem por sublimação da água, denominada liofilização. Esta técnica é realizada a pressão reduzida e baixa temperatura (NITZ; GUARDANI, 2008). Quando comparada às demais técnicas, embora seja vantajosa no que diz respeito à qualidade e à retenção de nutrientes que compõem o produto a ser seco, a liofilização demanda um alto custo de investimento e operacional (VIEIRA *et al.*, 2012).

Esta operação divide-se em três estágios principais: congelamento, sublimação e dessecamento, conforme representado pelas setas no diagrama de fases da Figura 6. O primeiro destaca-se por ser determinante na definição das características de porosidade do grão, influenciando diretamente nas etapas posteriores (MARQUES, 2008).

Na segunda fase, o gelo é sublimado. Para que a manutenção das propriedades da amostra seca seja possível, é necessário que a zona da temperatura de sublimação seja abaixo do ponto triplo (MARQUES, 2008; RAMOS, 2013). Após a sublimação, há uma umidade residual, que deve ser retirada através do fornecimento de calor de forma lenta, sem a exigência de altas temperaturas, e mantendo-se o vácuo (MARQUES, 2008).

Figura 6 – Diagrama de fases representativo da operação de liofilização



Fonte: Adaptado de FERRARO, 2016.

Outro equipamento de secagem, que no caso se destaca como método de granulação via líquida, é o *spray dryer*. Baseado no conceito de aspensão, ou ainda atomização, converte um fluido, alimentado na forma de solução, suspensão ou pasta, em uma partícula seca, abrangendo as etapas de atomização, evaporação da umidade livre e ligada e recuperação do produto através da separação do agente de secagem (RAMOS, 2013).

Diante de vantagens e desvantagens de cada método, devem ser avaliados, concomitantemente, o custo de investimento e as características obtidas do produto final, de modo a obter a opção que melhor se adequa ao setor de aplicação. Porém, no âmbito de granulação utilizando técnicas de secagem, o *spray dryer* se destaca como a melhor opção pela versatilidade na obtenção de grânulos homogêneos de forma rentável e de baixo custo, tornando-o mais comumente aplicado em escala industrial (RAMOS, 2013).

2.4 SPRAY DRYER

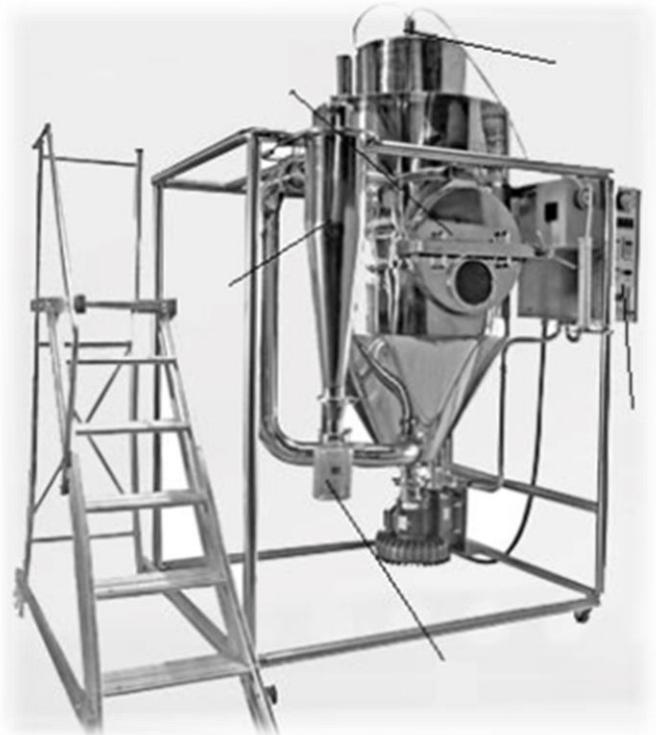
Desde o final da década de 1850, o *spray dryer* começou a ser utilizado na indústria de laticínios, posteriormente expandindo-se para diferentes setores, que abrangem a indústria de alimentos, agroquímica, de biotecnologia, produtos químicos pesados e finos, mineração e metalúrgicas, setores farmacêuticos, entre outros. Há um levantamento de que mais de 25.000 secadores de pulverização têm sido comercialmente utilizados, com capacidade de evaporação que varia de escala

laboratorial até mais de 50 toneladas/hora (PASSOS; BIRCHAL, 2010). Os modelos do equipamento podem ser observados, em diferentes escalas, na Figura 7.

Figura 7 – *Spray dryer*. (a) escala laboratorial; (b) escala piloto; (c) escala industrial.



(a)



(b)



(c)

Fonte: ROSA; TSUKADA; FREITAS, 2016; MFRURAL, 2016.

A secagem por pulverização, cuja ideia básica é a produção de pós altamente dispersíveis, consiste numa tecnologia baseada na atomização de um líquido, solução, emulsão ou suspensão, transportada por uma bomba dosadora até o bico atomizador. Neste, ocorre a alimentação concomitante ao ar previamente aquecido, para secagem e transformação das partículas em forma esférica e geralmente ocas, com uma distribuição de tamanho relativamente definida e homogênea. Após a nebulização na câmara de secagem, o pó seco segue para separação e recuperação no ciclone (CARVALHO, 2012; PASSOS; BIRCHAL, 2010; RAMOS, 2013).

De acordo com Sokhansanj e Jayas (1995), há vários tipos de *spray dryers*, cujas diferenças estão pautadas principalmente nos sistemas de atomização, no escoamento de produto e de ar (co-corrente, contra-corrente ou misto), nos sistemas de aquecimento do ar, de separação e de recuperação do produto seco.

Os dispositivos de atomização podem ser classificados em atomizadores rotativos, bicos de pressão, bicos pneumáticos e bicos de ultrassom, sendo os dois primeiros os mais utilizados. O entupimento destes pode ocorrer em caso de se promover a alimentação de um produto viscoso, cuja característica também influencia restringindo o tipo da bomba a ser utilizada para transporte do mesmo, sendo as peristálticas as de maior aplicação (CARVALHO, 2012; ROSA; TSUKADA; FREITAS, 2016).

Essencialmente, a diferença entre os dois bicos mais utilizados (Figura 8) é baseada no modo em que a atomização é ocasionada, sendo os rotativos a partir da passagem da alimentação por um disco rotativo e os de pressão através de um orifício de diâmetro muito pequeno. Este último pode ser caracterizado como sendo o mais econômico, do ponto de vista energético, porém os discos rotativos são os mais utilizados em sistemas industriais.

Figura 8 – Atomizador: (a) rotativo; (b) bico de pressão

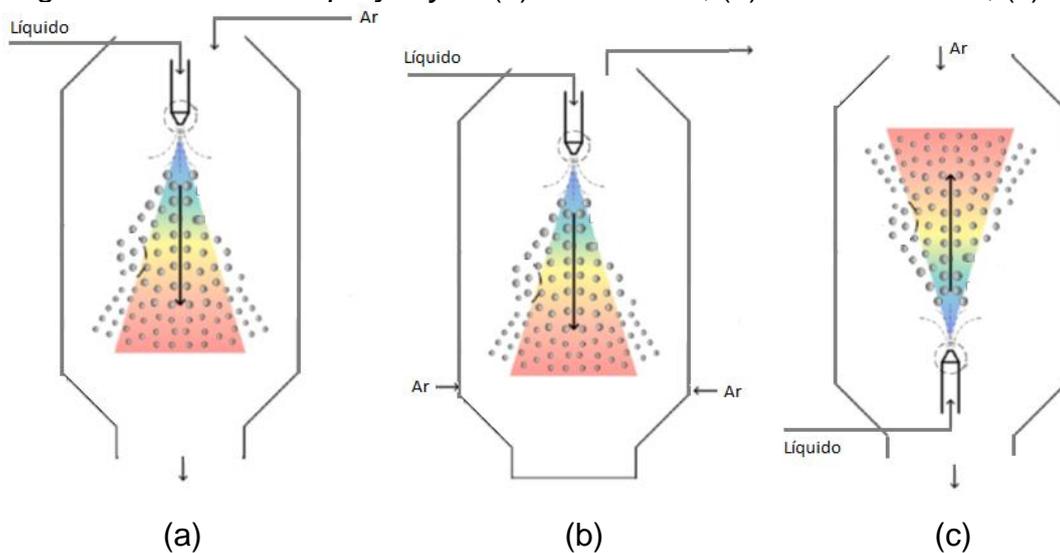


(a) (b)
Fonte: BUCHI, 2016.

Vale também destacar a atomização via bico pneumático, onde o material líquido é rompido pelo cisalhamento gerado pela diferença de velocidades entre ele e um outro fluido, geralmente o ar. Apesar de ser o sistema com maior demanda energética, este é largamente utilizado devido à sua grande versatilidade, alto controle de tamanho e uniformidade de gotículas (ROSA; TSUKADA; FREITAS, 2016).

Quanto ao sentido de movimentação da alimentação no interior do equipamento, no escoamento do modo co-corrente (Figura 9a), o líquido a ser pulverizado e o ar de secagem possuem um mesmo sentido e, frequentemente, a partir do plano superior da câmara. No fluxo contra-corrente (Figura 9b), estes escoamentos ocorrem em sentidos opostos, com o ar movendo-se de baixo para cima. Há ainda o ciclo misto (Figura 9c), no qual o produto é atomizado em direção ascendente, enquanto o ar é alimentado por cima, de modo que o material atomizado inicia a movimentação ascendente, mas altera seu sentido para descendente sob arraste do ar (ROSA; TSUKADA; FREITAS, 2016).

Figura 9 – Fluxos no *spray dryer*. (a) co-corrente; (b) contra-corrente; (c) misto.



Fonte: Adaptado de LABMAQ, 2003; YOON (1995).

Há ainda a variação do equipamento quanto ao sistema de aquecimento, que pode ser realizado utilizando resistência elétrica, trocador de calor com vapor ou ainda através de contato direto com gases de combustão. Visando a otimização do processo através do reaproveitamento de energia, pode-se também utilizar parte do calor que sai junto com o ar úmido ao final da etapa de separação para aquecer o ar de entrada. Neste sistema de separação gás-sólido, geralmente utiliza-se um ciclone, podendo-

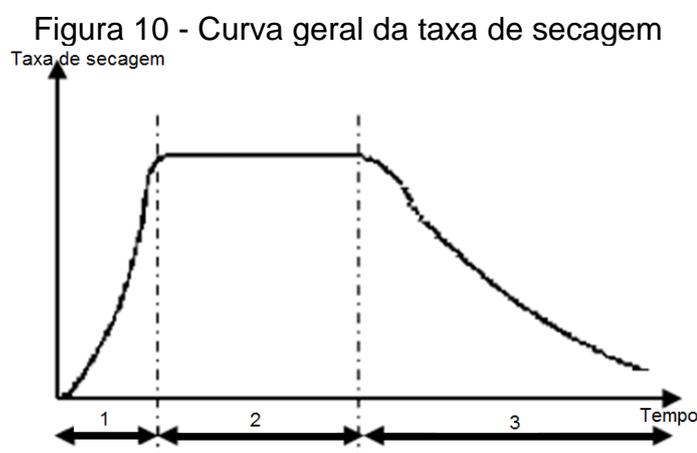
se adicionar um filtro manga em série para o aumento da captação do pó (ESTEVES, 2006).

2.4.1 Mecanismo de obtenção dos grânulos

A evaporação de água da solução alimentada no bico de pulverização do *spray dryer* é frequentemente caracterizada usando uma curva que descreve a mudança da taxa de secagem em função do tempo, sendo essa taxa de secagem dependente da temperatura, umidade e propriedades de transporte da formação de gotas (ÇELIK; WENDEL, 2005).

Considerando uma curva de velocidade de secagem geral (Figura 10), diretamente aplicável à secagem por aspersão, é possível observar a ocorrência de três fases principais:

- 1) Fase inicial: começa imediatamente após o contato da gota pulverizada com o ar de secagem. Nesta fase, a taxa de secagem aumenta em busca do equilíbrio da interface gota-ar;
- 2) Fase intermediária: a remoção da umidade da gotícula ocorre a uma taxa praticamente constante, sendo este valor de velocidade o maior a ser observado na curva. É nesta fase que a maior parte da umidade da gota é removida.
- 3) Fase final: queda da taxa de secagem, devido à camada sólida da partícula que se torna limitante da velocidade para a transferência de massa. A taxa de evaporação continua diminuindo até que a gotícula alcance o teor de umidade de equilíbrio com a corrente de ar circundante (ÇELIK; WENDEL, 2005).



Fonte: Adaptado de ÇELIK; WENDEL, 2005.

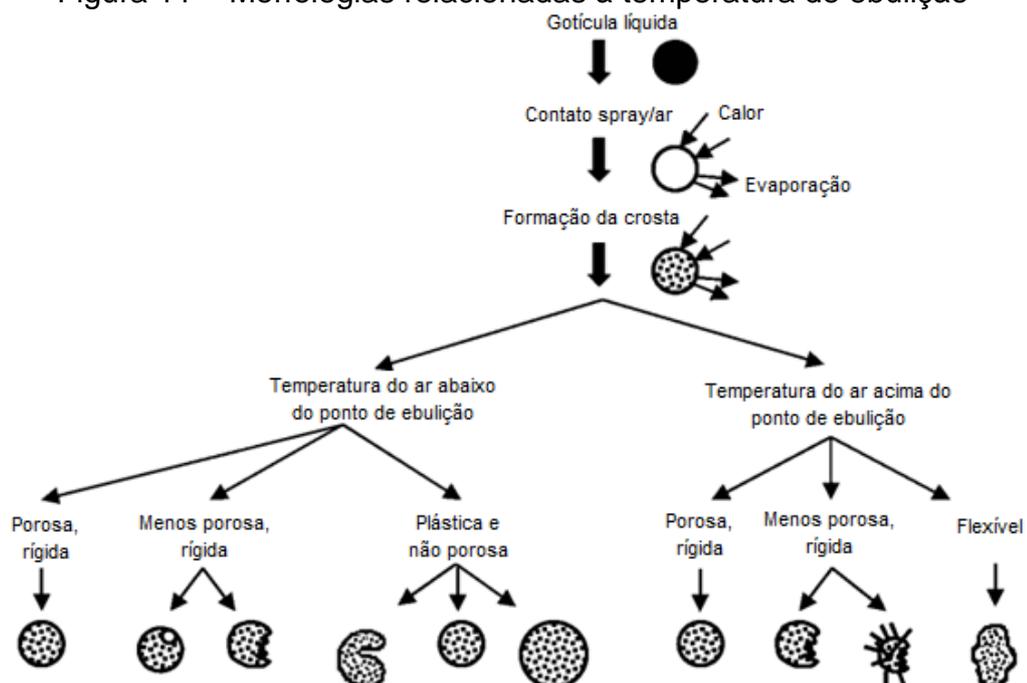
Vale ressaltar que essas etapas de secagem ocorrem em um intervalo de tempo extremamente curto, podendo até não ocorrer alguma fase, dependendo das condições de operação. Na realidade, a taxa de evaporação depende de vários fatores, incluindo a forma da gota, a composição, a estrutura física e a concentração de sólidos (ÇELIK; WENDEL, 2005).

Quanto à concentração de sólidos, deve-se analisar a real solubilidade dos mesmos na solução a ser pulverizada, uma vez que, quanto maior a presença de sólidos, menor a taxa de evaporação. Em caso de sólidos dissolvidos, há a diminuição da pressão de vapor do líquido, reduzindo assim as forças motrizes para a transferência de massa, podendo-se observar a formação de uma fase sólida na superfície (ÇELIK; WENDEL, 2005).

Além disso, segundo Çelik e Wendel (2005), a transferência de calor, neste caso, é maior do que a transferência de massa, acarretando no aumento da temperatura da gota. A relação entre transferência de massa e transferência de calor pode resultar na formação de variadas morfologias de partículas, dependendo das condições do processo e das características do material.

Charlesworth e Marshall (1960) definiram estas morfologias de acordo com a temperatura do ar de secagem relacionada ao ponto de ebulição da solução de gotículas (Figura 11).

Figura 11 – Morfologias relacionadas à temperatura de ebulição

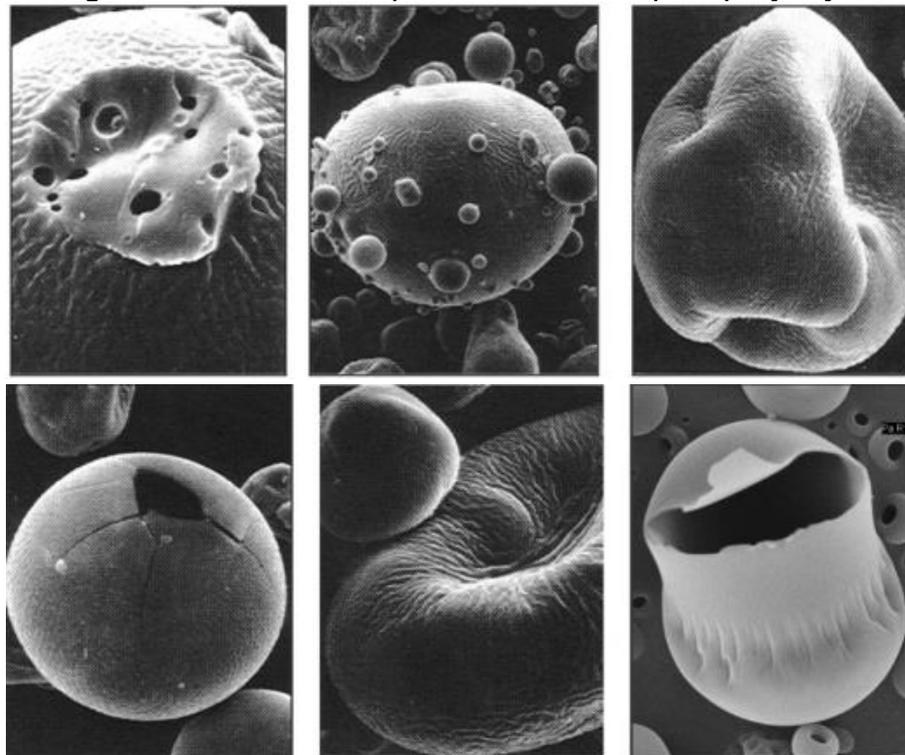


Fonte: Adaptado de ÇELIK; WENDEL, 2005.

Se a temperatura do ar exceder o ponto de ebulição da solução de gotículas, à medida que a crosta sólida se forma em torno de cada gota, a pressão do vapor dentro da gotícula aumenta e o efeito resultante desta pressão depende da natureza da crosta. Caso a mesma seja porosa, libertará o vapor; caso contrário, a crosta não porosa pode romper, resultando em partículas fraturadas ou finos de partículas desintegradas (ÇELIK; WENDEL, 2005).

Alternativamente, a temperatura da gotícula pode não atingir os níveis de ponto de ebulição devido ao fluxo de ar em co-corrente ou porque o tempo de residência das gotas nas regiões mais quentes do secador é muitas vezes muito curto. Neste caso, a migração de umidade ocorre através de mecanismos de difusão e capilar (ÇELIK; WENDEL, 2005). Estes mecanismos de secagem resultam numa gama de formas de partícula incluindo sólidos, ocos, encolhidos e desintegrados, exemplos dos quais são mostrados na Figura 12.

Figura 12 – Formas de partículas obtidas por *spray dryer*



Fonte: Adaptado de ÇELIK; WENDEL, 2005.

No entanto, é importante notar que a morfologia das partículas é também dependente de várias características do material, tais como solubilidade, temperatura de cristalização, ponto de fusão e condutividade térmica, uma vez que irão também

afetar a taxa de formação da crosta, a porosidade e a taxa de secagem subsequente. Também é possível influenciar a densidade de partículas e a distribuição de tamanhos através da modificação de ajustes de parâmetros de operação, tais como configurações de atomizador, níveis de temperatura e taxas de alimentação (MASTERS, 1991).

Ainda relacionado à morfologia, os materiais sólidos podem ser subdivididos em duas categorias: cristalinos e amorfos, sendo a primeira caracterizada por um arranjo ordenado de moléculas alinhadas, enquanto no estado amorfo as moléculas apresentam um arranjo mais desordenado e desalinhado, com moléculas emaranhadas, mais abertas e porosas. Tais características das partículas amorfas tornam-nas mais susceptíveis a interações externas, possibilitando maior facilidade de solubilidade em água (BHANDARI e HOWES, 2000). Quando à solubilidade da estrutura cristalina, por ser mais estável, esta possui menor energia livre, o que explica sua menor solubilidade (ARAUJO *et al.*, 2012).

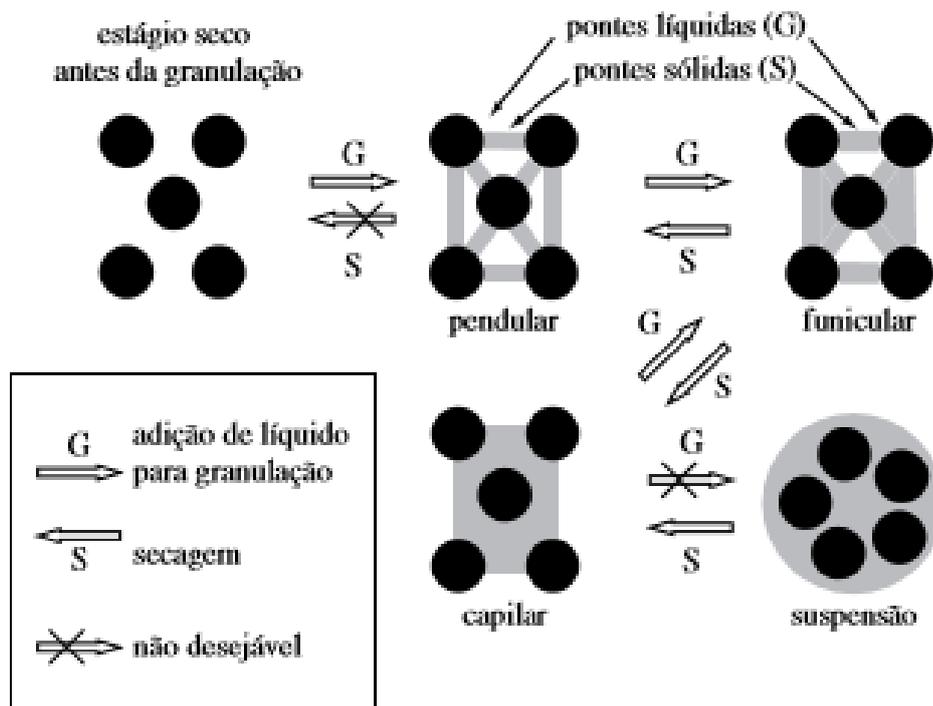
Os sais, por exemplo, podem ser classificados como cristalinos ou amorfos. Muitos destes compostos contêm água quando cristais, cujas moléculas que permanecem ligadas na estrutura destes sais, através de ligações coordenadas e ligações de hidrogênio, são chamadas de água de cristalização. Embora grande parte dos sais possuam, não é necessária a presença da molécula de água para caracterizá-lo como cristalino. Porém, caso desejado, esta água pode ser removida por aquecimento em temperaturas acima de 100 °C, alterando a morfologia do sal cristalino para amorfo (SYAMAL, 2008).

Vale ainda ressaltar que, na formação dos grânulos, ligações devem ser estabelecidas entre as partículas, de modo a obter uma adesão suficientemente forte para prevenir a “quebra” ou o rompimento dos grânulos nas operações subsequentes à secagem. Essas ligações podem ser por (BERNARDES, 2006):

- 1) Forças de adesão e coesão, no filme líquido imóvel, entre as partículas individuais primárias: ocorre quando há líquido suficiente em um pó para formar uma camada muito fina, imóvel, diminuindo a distância entre as partículas, aumentando a área de contato entre elas, conseqüentemente, aumentando a força de ligação entre as partículas, devido às forças de atração de Van der Waals. Quando a umidade é adsorvida pelas partículas, esta promove a coesão dos pós, através das forças de Van der Waals;

2) Forças interfaciais, no filme líquido móvel, dentro dos grânulos: ocorre quando o líquido (com ou sem aditivos) é adicionado à mistura de pós. Há quatro estágios de distribuição de água entre partículas (Figura 13), sendo o último (suspensão) o mais importante na granulação por *spray dryer*. Neste estágio, a resistência mecânica da gota depende, principalmente, da tensão superficial do líquido utilizado.

Figura 13 – Estágios de distribuição de água entre partículas



Fonte: BERNARDES, 2006.

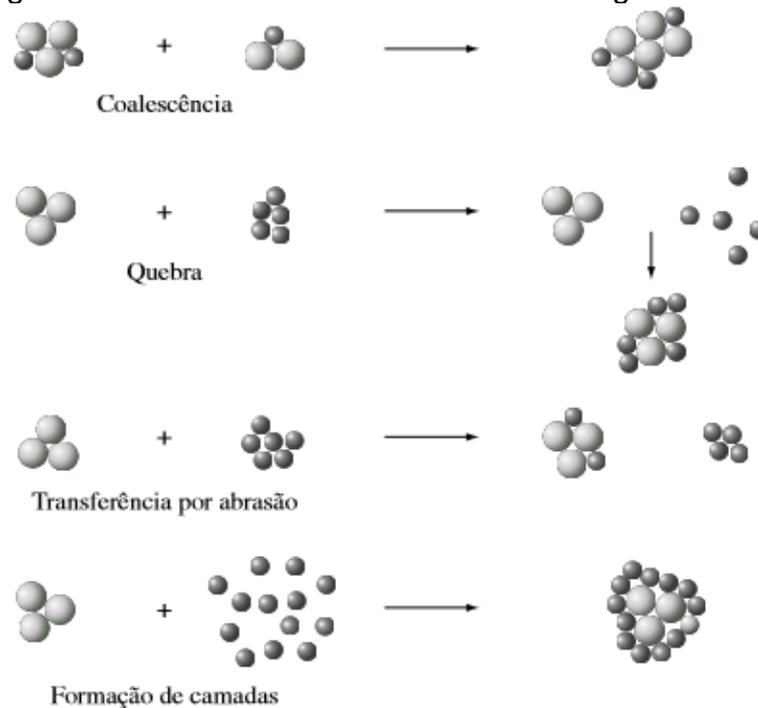
3) Formação de pontes sólidas após a evaporação do solvente: podem ser formadas por amolecimento parcial (decorrente de altas pressões), aditivos endurecedores e cristalização de substâncias (tamanho das partículas inversamente proporcional à velocidade do tempo de secagem).

4) Forças de atração entre as partículas sólidas: forças eletrostáticas e de Van der Waals.

5) Entrelaçamento mecânico (BERNARDES, 2006).

Após a etapa de granulação, ocorre o crescimento do grânulo, geralmente produzindo unidades esféricas, sendo que o tamanho médio dos granulados pode aumentar com o tempo, cujos mecanismos de crescimento podem ser observados na Figura 14.

Figura 14 – Mecanismos de crescimento de grânulos



Fonte: BERNARDES, 2006.

Embora as características dos grânulos possam variar com o tipo de processamento, quando utilizado o *spray dryer*, identifica-se maior consistência em termos de tamanho de partícula, densidade e compactação. Ao contrário da maioria dos métodos de granulação, o *spray dryer* não utiliza energia mecânica para transformar partículas muito finas em grânulos. Mesmo que sejam empregadas forças de cisalhamento no bocal e em atomizadores centrífugos para criar o efeito de pulverização, esta forma de energia não destruirá o material micro encapsulado, como pode ocorrer na granulação de alto corte (ÇELIK; WENDEL, 2005).

Além disso, o mecanismo de obtenção de partícula finas por pulverização via *spray dryer* ainda possui outras vantagens no que tange à utilização de métodos para melhorar a solubilidade e a velocidade de dissolução de materiais pouco solúveis em água. Diferente dos demais processos em que geralmente comunicam uma alteração polimórfica na substância por transformação de uma forma cristalina de baixa energia para uma forma cristalina de elevada energia ou forma amorfa, as partículas secas por pulverização são geralmente de escoamento livre e esféricas. Além disso, a estrutura oca das partículas secas por pulverização aumenta a solubilidade e a taxa de dissolução do material (ÇELIK; WENDEL, 2005).

2.4.2 Fluidodinâmica no *spray dryer*

A técnica de fluidodinâmica computacional ou dinâmica dos fluidos computacional (em inglês: *Computational Fluid Dynamics* — CFD) aplicada a *spray dryer* surgiu como uma ferramenta útil para fornecer uma visualização detalhada dos fenômenos que ocorrem no interior da câmara de secagem, podendo então ser utilizado para complementar a prática de projeto existente ou ainda como uma ferramenta de escala econômica a partir de experimentos em escala piloto ou laboratorial (WOO *et al.*, 1995).

Uma aplicação pertinente deste tipo de ferramenta é o desenvolvimento do modelo de deposição de parede, que possibilita prever o rendimento e a umidade do produto final. Em essência, uma suposição simplificadora presume que, uma vez que uma partícula toca os limites de simulação (parede), ela será aderida e removida da simulação, não se abordando, portanto, o efeito da rigidez da partícula sobre o resultado da colisão (WOO *et al.*, 1995).

Segundo Bhandari *et al.* (1997) e Adhikari *et al.* (2005), o aumento da rigidez das partículas aumenta o rendimento do processo de secagem por pulverização. Ao longo desta linha, Ozmen e Langrish (2003) investigaram este efeito numa unidade de secagem por pulverização em escala piloto e chegaram a um modelo de deposição de sólidos na parede baseado no conceito *Glass Transition - Sticky Point*. A temperatura de transição vítrea (e a correspondente temperatura do ponto de adesão) é uma função da umidade da partícula. Em teores de umidade mais elevados, o ponto de adesão torna-se mais baixo e vice-versa.

A transição vítrea possibilita um aumento da mobilidade molecular e do volume livre, além da expansão térmica e o decréscimo da viscosidade, o que acarreta em mudanças físicas e físico-químicas significativas, tais como transformações estruturais dependentes do tempo, como colapso, adesão e cristalização, que conseqüentemente influenciam diretamente na solubilidade da partícula. Dentre as técnicas experimentais que podem ser aplicadas para medir esta temperatura, destaca-se a calorimetria diferencial de varredura, que utiliza um calorímetro dinâmico, geralmente processado com um programa de tempo-temperatura linear (TONON, 2009).

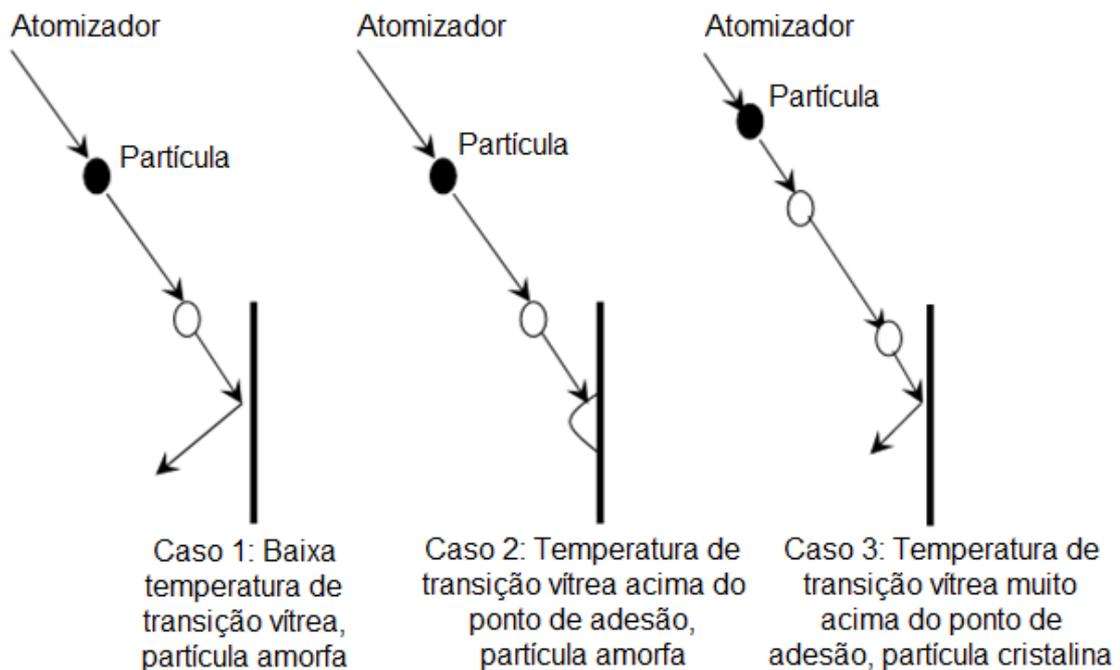
Com base neste conceito, se a temperatura da partícula estiver acima do ponto de adesão, a partícula é então considerada adesiva e irá aderir às paredes do

equipamento. No caso de carboidratos amorfos, por exemplo, é comum tomar o ponto de adesão como 20 a 25°C mais elevado do que o ponto de transição vítrea (WOO *et al.*, 2008; HARVIE *et al.*, 2001; ADHIKARI, 2004).

Ressalta-se ainda que, em certos materiais, como produtos lácteos, a taxa de deposição tenderá a diminuir ao longo do tempo para atingir uma espessura relativamente constante, em que a taxa de arraste equilibra a taxa de deposição. Além disso, também pode haver uma tendência para que a camada depositada deslize para baixo, devido ao peso depositado (FERRY, 1970).

Ainda no que diz respeito à temperatura de entrada, relacionada à temperatura de transição vítrea, a Figura 15 ilustra três casos importantes de serem considerados.

Figura 15 – Deposição das partículas relacionada com a temperatura



Fonte: Adaptado de LANGRISH, 1995.

Como pode ser observado, caso as temperaturas das partículas estejam abaixo das suas temperaturas de transição vítrea, as partículas amorfas permanecerão vítreas e desprenderão das paredes do secador por pulverização, acarretando inicialmente em um aumento do rendimento (caso 1). A temperaturas mais elevadas, podendo exceder as temperaturas de transição vítrea, as partículas amorfas caracterizam-se como sendo adesivas e elásticas, tornando-as mais susceptíveis a se fixarem às paredes do secador por pulverização, diminuindo o rendimento da

secagem por pulverização e possibilitando a ocorrência de cristalização (caso 2). Há ainda o caso de temperaturas ainda mais elevadas, que excedem as temperaturas de transição vítrea suficientemente para que as partículas cristalizem antes de as partículas atingirem as paredes da câmara, tornando-as susceptíveis a se desprenderem das paredes, aumentando o rendimento novamente (caso 3) (LANGRISH, 1995).

Sintetizando, a Figura 15 ilustra o fato de que há a probabilidade de se obter rendimentos maiores inicialmente no *spray dryer*, seguidos de uma redução e, posteriormente, de um novo aumento, à medida que a temperatura de entrada aumente.

2.4.3 Usos e aplicação do *spray dryer*

A etapa de secagem utilizando *spray dryer* é de operação contínua (RAMOS, 2013) e permite a adaptação dos parâmetros operacionais conforme características desejadas do produto, direcionando-as a uma melhoria da qualidade do mesmo (PASSOS; BIRCHAL, 2010).

Pode-se então observar a ampla aplicação do equipamento, principalmente na indústria alimentícia, conforme literatura apresentada na Tabela 2, com os respectivos parâmetros adotados.

PERRONE *et al.* (2013) estudou a influência de algumas condições de operação em *spray dryer* piloto sobre a umidade e a atividade de água do leite em pó integral, variando a temperatura do ar de entrada, a vazão de ar na câmara e a vazão de alimentação de produto. Tal estudo validou o conceito de que a variação destas afeta a conservação de alimentos desidratados, como pode ser observado pelo valor da atividade de água do leite em pó obtido de 0,236, que estava abaixo do valor crítico de 0,370 favorável à estabilidade do produto durante o armazenamento.

TACON (2012) teve como parâmetro de forte influência no processo a temperatura de saída, que se mostrou diretamente proporcional ao rendimento, cujo valor máximo obtido foi de 70,9% na secagem do extrato de *Endopleura uchi* (Huber) Cuatrec, Humiriaceae, espécie utilizada popularmente para o tratamento de afecções do trato genito-urinário feminino e como anti-inflamatório.

Tabela 2 – Dados de alimentos secos em *spray dryer*

Produto	Temperatura de entrada (°C)	Vazão de alimentação (mL/min)	Vazão do ar de secagem (L/min)	Referência
Farinha de banana verde	160	40 – 60	-	(OI, 2011)
logurte em pó	160 – 180	100 – 170	-	(TRIBOLI, 2014)
Suco de açaí em pó	140 – 200	15	-	(TONON; BRABET; HUBINGER, 2009)
Achocolatado de cupuaçu	90 – 120	20	12	(LANNES; MEDEIROS, 2003)
Café	140 – 170	-	-	(ESTEVES, 2006)
Leite	140 – 170	13 – 17	2,8 – 3,1	(PERRONE <i>et al.</i> , 2013)
Ovo	150 – 290	-	-	(CARVALHO, 2012)
Quitosana (carreador de insulina)	140 – 170	5 – 7	-	(SANTOS, MOURA, RAFFIN, 2003)
Metotrexato (quimioterápico)	50 – 80	5	8,3	(OLIVEIRA, 2014)
Clortalidona (diurético)	185	4	8,3	(FRANÇA, 2016)
Tenoxicam (anti-inflamatório)	150	0,5	-	(PIRES <i>et al.</i> , 2016)
Micropartículas lipídicas (fármaco para doenças oftálmicas)	70	-	6,7	(PERE, 2014)
AINEs (anti-inflamatório de aplicação odontológica)	50 – 200	0 – 76,67	-	(BRAGA, 2005)

Fonte: Elaborada pelo Autor, 2016

Segundo LANNES; MEDEIROS (2003), o achocolatado de cupuaçu, após o processamento por *spray dryer*, tornou-se um produto seco, pulverizado e instantaneizado, com um rendimento de processo em torno de 20% em escala piloto.

Comprovou-se que a utilização desta técnica para o preparo de produtos em pó prontamente dispersíveis em água, não só alimentícios, mostra-se eficaz, sendo que o custo torna-se irrelevante dependendo da instalação industrial e do produto comercializado. MARQUES *et al.* (2014) também obteve resultados satisfatórios na propriedade de instantaneização de extrato de milho verde em pó produzido por *spray dryer*, variando neste caso a temperatura de entrada do ar de secagem e a quantidade de aditivo utilizado para adquirir melhor condição de processamento.

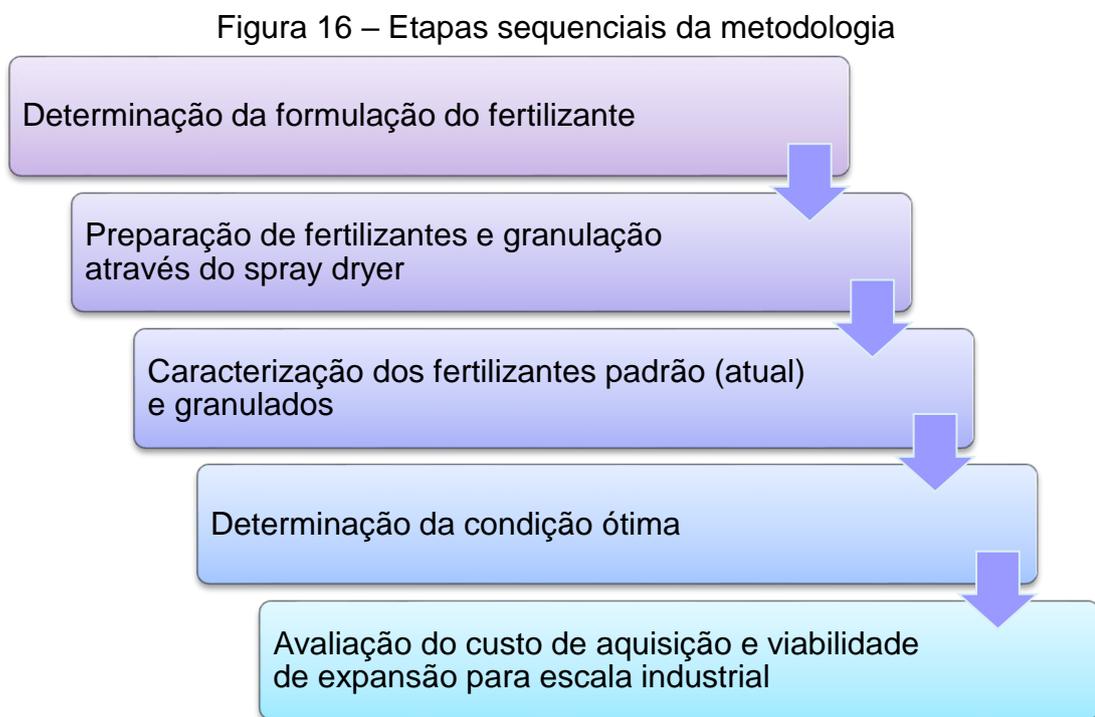
SANTO *et al.* (2013) comparou as metodologias de secagem por atomização e liofilização, para obtenção de biomassa seca utilizada na produção de corantes. Constatou que não houve diferença significativa quanto ao rendimento, enquanto que a produtividade foi maior e o tempo de processo menor para a atomização, tornando esta última o melhor método de escolha para a obtenção de biomassa de *R. gelatinosus*.

A partir desta, pode-se observar também que a aplicação desta técnica ainda não é utilizada no setor de fertilizantes foliares, o que torna a proposta deste trabalho uma inovação.

3 METODOLOGIA

Nesta dissertação, a fim de realizar a comparação entre condições de preparação de fertilizantes granulados dispersíveis utilizando *spray dryer*, avaliando-se a mais viável para projeção em escala industrial, foram executadas etapas sequenciais, partindo da modificação do tipo de formulação de um fertilizante foliar.

As etapas são mencionadas na Figura 16 e explicadas mais detalhadamente em seguida.



Fonte: Do autor, 2016.

3.1 DETERMINAÇÃO DA FORMULAÇÃO

Um fertilizante mineral misto foliar, em pó, de menor solubilidade, cujo balanço nutricional disponibiliza, em %P/P, 25% de manganês, 4% de zinco, 1% de cobre, 0,5% de boro e 16,5% de enxofre, foi selecionado para a alteração do tipo de formulação para granulado dispersível, visando explorar a característica de maior facilidade em se dissolver em água. Este produto tem sua venda destinada principalmente à aplicação em cultura de soja, detentora de maior faturamento nas indústrias de tecnologia em nutrição vegetal (ANUÁRIO, 2016).

Para a determinação dos aditivos e respectivas quantidades, foram realizados testes de compatibilidade do fertilizante com os principais pesticidas utilizados para este tipo de cultura, com as quantidades na calda (mistura de agroquímicos) conforme doses recomendadas pelos fabricantes. A vazão de aplicação considerada foi igual a 60 L/ha.

A avaliação dos resultados dos testes de compatibilidade e simulação de aplicação foi realizada visualmente em laboratório, verificando-se o aspecto físico a cada hora, até que o precipitado fosse observado na nova formulação e na anterior. Posteriormente, um teste em maior escala do fertilizante com os aditivos foi feito, cuja produção de 500 kg foi utilizada por um cliente para teste em campo no cultivo de soja.

3.2 PROCESSO DE GRANULAÇÃO

Neste trabalho, o *spray dryer* foi escolhido como o equipamento para a realização da granulação do fertilizante, considerando a sua superioridade quando se trata de custo benefício comparando com as demais opções. A partir de então, foi realizado o mapeamento das principais variáveis envolvidas que poderiam interferir no processo, para realização do planejamento experimental. Isto posto, iniciou-se a granulação a partir da preparação da amostra, conforme descrito a seguir.

3.2.1 Preparação da amostra

Foram realizados testes de solubilidade do fertilizante em água, verificando-se o ponto de saturação à temperatura ambiente. O valor da concentração encontrado foi utilizado para preparação da amostra, cuja massa de fertilizante, m_f , foi pesada em uma balança semi analítica de capacidade igual a 1000 g e resolução de 0,01 g. A amostra pesada foi inserida em um balão volumétrico de 100 mL (0,1 L), cujo volume foi completado com água destilada. O balão foi agitado até que a solução se tornasse homogênea.

A solução foi transferida para um béquer de 250 mL e mantida em agitação com auxílio de um agitador magnético, na velocidade de 1000 rpm, para que fosse succionada e secada, conforme item 3.2.2.

3.2.2 Secagem: equipamento e planejamento experimental

Para a etapa de secagem, utilizou-se o secador por nebulização, *spray dryer* modelo MSDi 1.0, da marca Labmaq do Brasil. Este possui um sistema injetor por bico de atomização por pressão de 1 mm de diâmetro. Fixaram-se os parâmetros de pressão do ar igual a 6,0 bar e a taxa de ar de atomização de 45 L.min⁻¹.

Os ensaios experimentais foram delineados conforme planejamento composto central ortogonal (PCC), com 2 repetições padrão e 4 adicionais no ponto central, totalizando 20 experimentos. Foram avaliados os efeitos das variáveis temperatura de entrada (T_e), vazão de alimentação (Q_{alim}) e vazão do ar de secagem (Q_{sec}), sobre as respostas relevantes à etapa de granulação. A Tabela 3 apresenta os níveis das variáveis avaliados no PCC, na forma original e codificada.

Tabela 3 – Matriz do planejamento experimental no *spray dryer*

Teste	T_e [°C] (x_1)	Q_{alim} [L/h] (x_2)	Q_{sec} [m ³ /min] (x_3)	x_1	x_2	x_3
1	115,000	0,300	1,370	-1,000	-1,000	-1,000
2	115,000	0,300	1,830	-1,000	-1,000	1,000
3	115,000	0,700	1,370	-1,000	1,000	-1,000
4	115,000	0,700	1,830	-1,000	1,000	1,000
5	165,000	0,300	1,370	1,000	-1,000	-1,000
6	165,000	0,300	1,830	1,000	-1,000	1,000
7	165,000	0,700	1,370	1,000	1,000	-1,000
8	165,000	0,700	1,830	1,000	1,000	1,000
9	101,900	0,500	1,600	-1,525	0,000	0,000
10	178,100	0,500	1,600	1,525	0,000	0,000
11	140,000	0,200	1,600	0,000	-1,525	0,000
12	140,000	0,800	1,600	0,000	1,525	0,000
13	140,000	0,500	1,250	0,000	0,000	-1,525
14	140,000	0,500	1,950	0,000	0,000	1,525
15	140,000	0,500	1,600	0,000	0,000	0,000
16	140,000	0,500	1,600	0,000	0,000	0,000
17	140,000	0,500	1,600	0,000	0,000	0,000
18	140,000	0,500	1,600	0,000	0,000	0,000
19	140,000	0,500	1,600	0,000	0,000	0,000
20	140,000	0,500	1,600	0,000	0,000	0,000

Fonte: Elaborada pelo autor, 2016.

Os níveis de vazão de alimentação e vazão do ar de secagem foram determinados considerando as condições de operação do equipamento, utilizando-se, portanto, a faixa possível de valores mínimo e máximo para tais variáveis. Quanto à temperatura de entrada, utilizou-se uma faixa usual de acordo com a literatura (Tabela 2).

Vale ressaltar que, embora tenha sido pautada em outros estudos, a escolha do nível mínimo da temperatura de entrada foi limitada por um valor acima de 100 °C, correspondente à temperatura de ebulição da água (solvente da solução alimentada no *spray dryer*), sendo esta temperatura também referência para eliminação de água de compostos cristalinos presentes no produto para transformá-los em amorfos, com o intuito de torna-los mais solúveis. Além disso, o valor máximo utilizado foi o maior possível, dada a limitação operacional do equipamento.

As equações (1), (2) e (3) apresentam, respectivamente, a codificação da temperatura de entrada, da vazão de alimentação e da vazão do ar de secagem.

$$x_1 = \frac{T_e - 140}{25} \quad (1)$$

$$x_2 = \frac{Q_{alim} - 0,5}{0,2} \quad (2)$$

$$x_3 = \frac{Q_{sec} - 1,6}{0,23} \quad (3)$$

O planejamento foi realizado de modo a desempenhar eficientemente uma caracterização necessária e representativa para o caso. As principais respostas analisadas foram rendimento de granulação, produtividade, tempo de solubilidade e umidade, além de outras propriedades para caracterização dos fertilizantes. Posteriormente à coleta dos dados, os mesmos foram analisados estatisticamente por meio da Metodologia de Superfície de resposta aliada à Análise Canônica, para a otimização, utilizando o software *Statistica 8.0* (StatSoft, Tulsa, USA).

3.2.3 Rendimento de granulação e Produtividade

O rendimento (η) do processo de granulação foi calculado pela equação:

$$\eta = \frac{m - m_0}{m_f} \cdot 100 \quad (4)$$

em que m corresponde à massa do frasco coletor com fertilizante após a secagem, m_0 à massa do frasco coletor vazio e m_f à massa do fertilizante inicial da amostra.

Quanto à produtividade (P), um cálculo foi feito para cada resultado obtido nas associações de parâmetros consideradas no PCC, considerando como unidade de medida kg/h. A equação 5 representa o modo como foi realizado o cálculo.

$$P = \frac{m_f \cdot \eta \cdot Q_{alim}}{0,1} \quad (5)$$

na qual m_f corresponde à massa em kg do fertilizante inicial da amostra preparada (conforme item 3.2.1), η ao rendimento de granulação obtido em % e Q_{alim} à vazão de alimentação em L/h e 0,1 ao volume em litros da solução a ser seca.

3.3 CARACTERIZAÇÃO DOS FERTILIZANTES PADRÃO E GRANULADO

Para avaliação da amostra inicial e das preparadas utilizando a técnica citada, foram realizadas análises, em triplicata, de tempo de solubilidade e umidade, verificando-se a correlação entre estas variáveis e o rendimento e produtividade do processo de granulação. Outras propriedades também foram analisadas, porém apenas para a validação de que o fertilizante granulado na condição ótima se manteve com as características inerentes à formulação. São elas: teor de nutrientes e pH. Além disso, para a condição ótima e o padrão, foi também analisada a estrutura do grão.

3.3.1 Tempo de solubilidade

De acordo com as instruções sobre a relação de diluição em água para aplicação no campo, especificações de dosagens e culturas indicadas, exibidos no rótulo da embalagem conforme exigido pelo MAPA (BRASIL, 2016), utilizou-se a dosagem de fertilizante recomendada para a soja, equivalente a 2 kg fertilizante por 100 L de água.

Utilizando-se esta proporção, pesou-se a quantidade de 1 g de fertilizante em uma balança semi analítica de capacidade igual a 1000 g e resolução de 0,01 g. Posteriormente, com auxílio de uma proveta de 50 mL, mediu-se este volume completo com água destilada, adicionando-o em um béquer de 100 mL, que estava posicionado sob um agitador magnético. A massa do fertilizante pesada foi posteriormente adicionada a este béquer, cronometrando-se o tempo necessário para

a solubilização completa do produto, através da identificação de formação de um vórtice, considerando a velocidade de agitação igual a 720 rpm.

3.3.2 Umidade

A determinação da umidade não é procedimentada de forma direcionada para fertilizantes foliares pelo MAPA. Sendo assim, foi realizada a análise conforme método do Manual Oficial de Fertilizantes e Corretivos de 2014, Capítulo III, item D, subitem D.1, para fertilizantes orgânicos e organominerais de aplicação via solo (BRASIL, 2014), que consiste em manter a amostra em estufa regulada à temperatura de $65 \pm 5^\circ\text{C}$, deixando-a secar até massa constante

3.3.3 Teor de nutrientes

Para a determinação do teor de nutrientes dos fertilizantes, a fim de avaliar se houve perda na composição garantida após o processo de secagem, foram realizadas as análises segundo métodos oficiais para o controle de qualidade de insumos agrícolas, expressos na revisão do Manual Oficial de Fertilizantes e Corretivos de 2014 (BRASIL, 2014).

Conforme classificação do fertilizante como sendo de aplicação via foliar, os métodos seguem os procedimentos descritos no Capítulo II, item D, sendo o subitem 6 para análise gravimétrica do enxofre solúvel em água, subitem 7 para a análise do boro por espectrofotometria e 8 para os demais nutrientes, utilizando um espectrômetro de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (ICP/OES) (BRASIL, 2014).

A avaliação dos valores encontrados foi feita comparando-os com os limites de tolerância, respectivamente calculados de acordo com as garantias do produto (BRASIL, 2016).

3.3.4 Potencial hidrogeniônico

O grau de acidez, definido através da escala de potencial hidrogeniônico (pH), foi analisado conforme Manual Oficial de Fertilizantes e Corretivos de 2014, Capítulo

II, item D, subitem 6, com auxílio de um potenciômetro com eletrodo combinado (medidor de pH) e termocompensador de temperatura (BRASIL, 2014).

3.3.5 Estrutura do grão

A estrutura do grão foi analisada através do Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), submetendo-o a um aumento de até 5000 vezes e variando a resolução entre 2 μm e 100 μm . O equipamento utilizado foi um Microscópio Carl Zeiss modelo DSM 960A, operado com voltagem de aceleração de elétrons de 10 kV.

3.4 DETERMINAÇÃO DA CONDIÇÃO ÓTIMA DE SECAGEM

A condição ótima do processo de granulação do fertilizante em spray dryer foi obtida pela maximização da produtividade do processo, utilizando as análises estatísticas dos resultados de tempo de solubilidade, umidade e rendimento no processo de granulação, além da produtividade calculada. A função objetivo foi definida a fim de maximizar a produtividade. O domínio de busca foi definido próximo aos valores experimentais estudados e assim foram adicionadas restrições ao problema na forma de inequações. Além disso, o valor de umidade obtido na condição ótima deve estar abaixo de 5% (umidade em base úmida).

A metodologia empregada consiste em um método direto de otimização, que encontra o mínimo de uma função não-linear multivariável, com restrições. Assim, a Equação 8, que descreve o comportamento experimental da produtividade, foi empregada na definição do problema de otimização.

3.5 AVALIAÇÃO DO CUSTO DE AQUISIÇÃO E VIABILIDADE DE EXPANSÃO PARA ESCALA INDUSTRIAL

Foi realizada a cotação de um *spray dryer* em aço inox, com capacidade igual a 500 L/h. Considerando um *payback* descontado, com cenário base de 14 anos e 11 meses (MORAES, 2010) e baseado no faturamento médio da empresa dos últimos 3 anos do produto que foi escolhido para estudo nesta dissertação, realizou-se uma projeção de faturamento para calcular o aumento no custo de produto por kg, para o *payback* neste prazo ser possível.

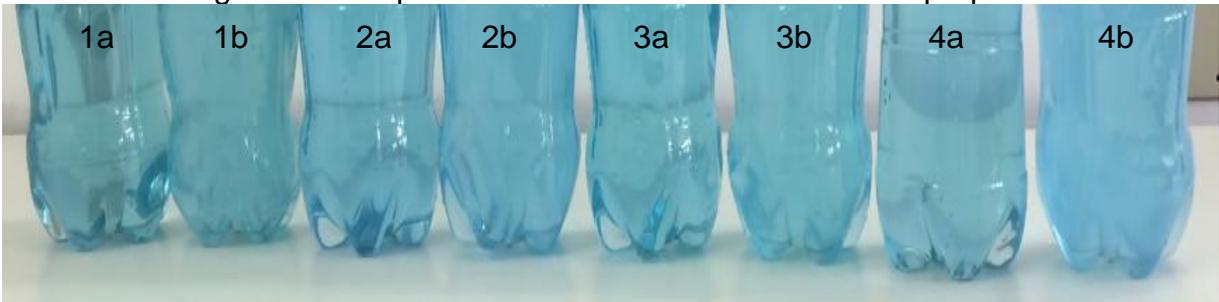
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos do processo de granulação e da caracterização dos fertilizantes, considerando os parâmetros de resposta e as particularidades inerentes ao produto, serão apresentados a seguir, de modo a avaliar a correlação entre as variáveis para determinação da condição ótima de granulação e validação do processo de obtenção de fertilizante foliar por *spray dryer* com menor tempo de solubilidade.

4.1 DETERMINAÇÃO E VALIDAÇÃO DA FORMULAÇÃO

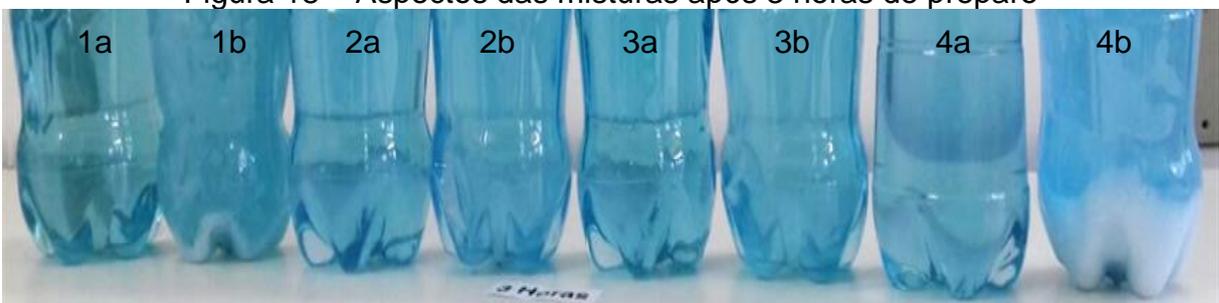
Inicialmente, foram realizados testes de compatibilidade do fertilizante padrão e da formulação nova sugerida, cujos resultados obtidos, verificando-se o aspecto físico a cada 3 horas, principalmente no que diz respeito à formação de precipitado, podem ser observados nas Figuras 17 a 19.

Figura 17 – Aspectos das misturas no momento do preparo



Fonte: Do autor, 2016.

Figura 18 – Aspectos das misturas após 3 horas de preparo



Fonte: Do autor, 2016.

Figura 19 – Aspectos das misturas após 6 horas de preparo



Fonte: Do autor, 2016.

Vale ressaltar que, nas figuras, os testes podem ser identificados, diferenciando-se os quatro pesticidas pelas numerações de 1 a 4, a cada duas garrafas, sendo a primeira com a formulação nova (identificada pela letra “a” após numeração do pesticida) e a segunda com o fertilizante padrão (identificada pela letra “b” após numeração do pesticida).

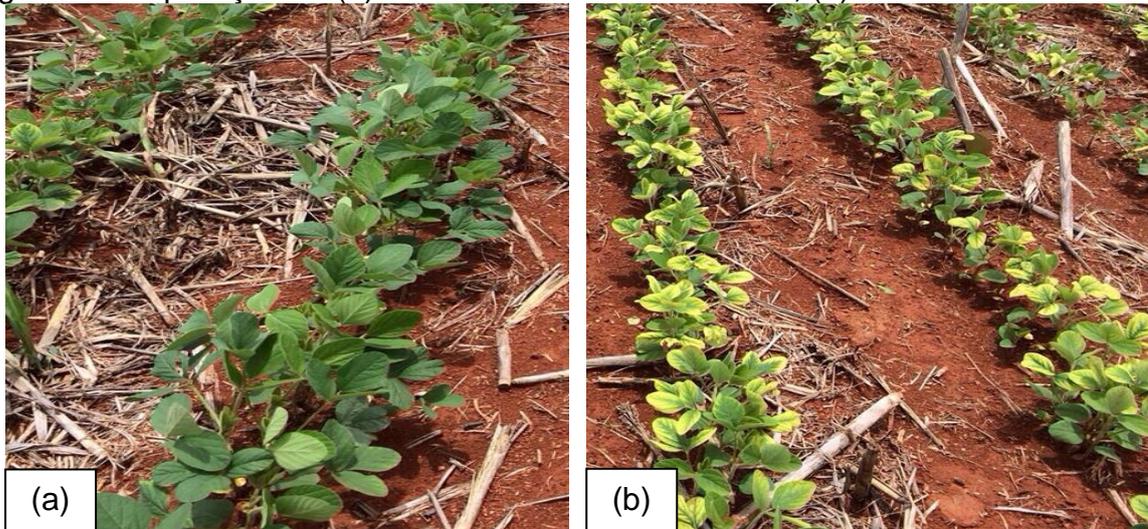
Conforme demonstrado nas Figuras 17 a 19, em relação à compatibilidade, a formulação sugerida se mostrou superior à formulação atual, uma vez que não apresentou a formação de nenhum precipitado com os quatro pesticidas testados, diferentemente do fertilizante padrão, cujo precipitado pode ser observado desde a terceira hora de mistura no primeiro e no quarto teste (unidades 1b e 4b da Figura 18). Sendo assim, quanto à utilização de aditivos no fertilizante, obtiveram-se resultados satisfatórios.

Após determinação da formulação com aditivos, uma produção em maior escala deste fertilizante foi feita, na quantidade de 500 kg, e posteriormente utilizada por um cliente para teste em campo no cultivo de soja.

O resultado de aplicação pode ser observado nas Figuras 20 e 21, demonstrando que a formulação sugerida também não afetou a aplicação, inclusive evidenciando sua superioridade ao ser comparado com a aplicação do concorrente, considerando uma avaliação qualitativa dos resultados em campo.

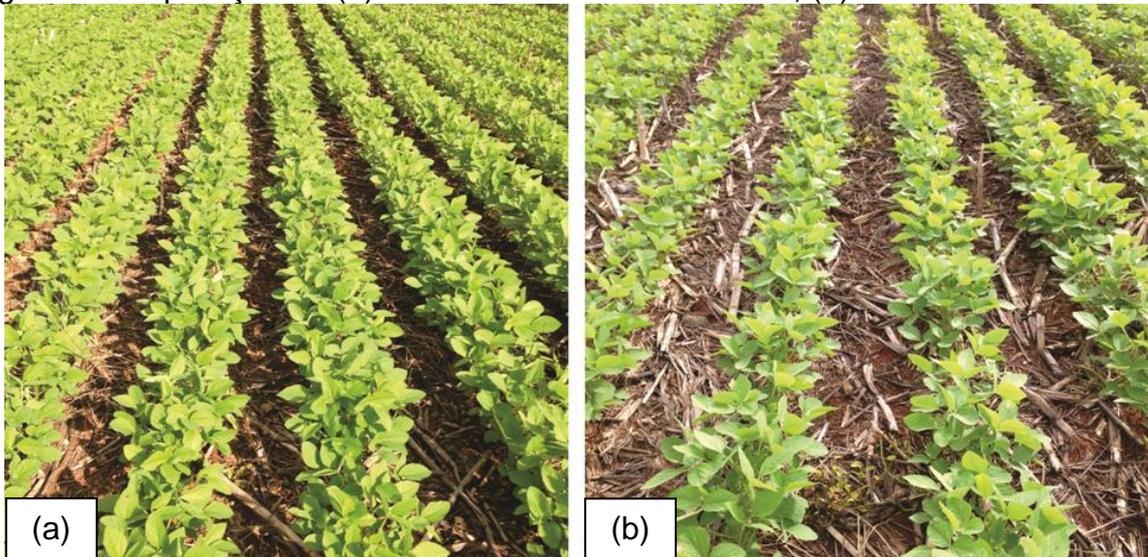
Portanto, com o resultado de não alteração durante a aplicação, prosseguiu-se com o processo de granulação desta formulação, obtendo-se os resultados descritos a partir do item 4.2.

Figura 20 – Aplicação do (a) fertilizante utilizando aditivos; (b) fertilizante concorrente



Fonte: Do autor, 2016.

Figura 21 – Aplicação do (a) fertilizante utilizando aditivos; (b) fertilizante concorrente



Fonte: Do autor, 2016.

4.2 RENDIMENTO DE GRANULAÇÃO E PRODUTIVIDADE

A Tabela 4 apresenta os resultados do rendimento de granulação e produtividade para as amostras de fertilizantes de acordo com cada associação de parâmetros avaliada. A Tabela 5 apresenta os resultados obtidos pela regressão, contendo somente os termos que influenciaram significativamente no rendimento do processo, considerando $\alpha=0,05$, e, portanto, sendo desconsiderados os parâmetros com nível de significância maior que este valor. A partir desta, é possível observar que, além das variáveis na forma isolada (temperatura de entrada, vazão de

alimentação e vazão do ar de secagem), há um efeito significativo do termo quadrático da temperatura e das interações entre x_1 e x_2 , além de x_2 e x_3 .

Tabela 4 – Respostas referentes ao rendimento de granulação e produtividade

Teste	x_1	x_2	x_3	η [%]	Produtividade [kg/h]
1	-1,000	-1,000	-1,000	82,000	0,123
2	-1,000	-1,000	1,000	78,000	0,117
3	-1,000	1,000	-1,000	67,000	0,234
4	-1,000	1,000	1,000	68,000	0,238
5	1,000	-1,000	-1,000	80,000	0,120
6	1,000	-1,000	1,000	78,000	0,117
7	1,000	1,000	-1,000	68,000	0,238
8	1,000	1,000	1,000	76,000	0,266
9	-1,525	0,000	0,000	71,000	0,178
10	1,525	0,000	0,000	74,000	0,185
11	0,000	-1,525	0,000	72,000*	0,072
12	0,000	1,525	0,000	74,000	0,296
13	0,000	0,000	-1,525	76,000	0,190
14	0,000	0,000	1,525	79,000	0,198
15	0,000	0,000	0,000	76,000	0,190
16	0,000	0,000	0,000	76,000	0,190
17	0,000	0,000	0,000	78,000	0,195
18	0,000	0,000	0,000	76,000	0,190
19	0,000	0,000	0,000	77,000	0,192
20	0,000	0,000	0,000	78,000	0,195

*ponto excluído na análise de regressão

Fonte: Elaborada pelo autor, 2016.

Tabela 5 – Efeito das variáveis sob o rendimento de granulação ($R^2=0,932$)

Fator	Efeito	Desvio.	Nível de significância
Média	75,932	0,612	0,000
x_1	2,551	0,908	0,020
x_1^2	-4,779	0,973	0,001
x_2	-10,322	1,273	0,000
x_3	2,181	0,908	0,040
$x_1.x_2$	3,471	1,369	0,032
$x_2.x_3$	4,734	1,369	0,007

Fonte: Elaborada pelo autor, 2016.

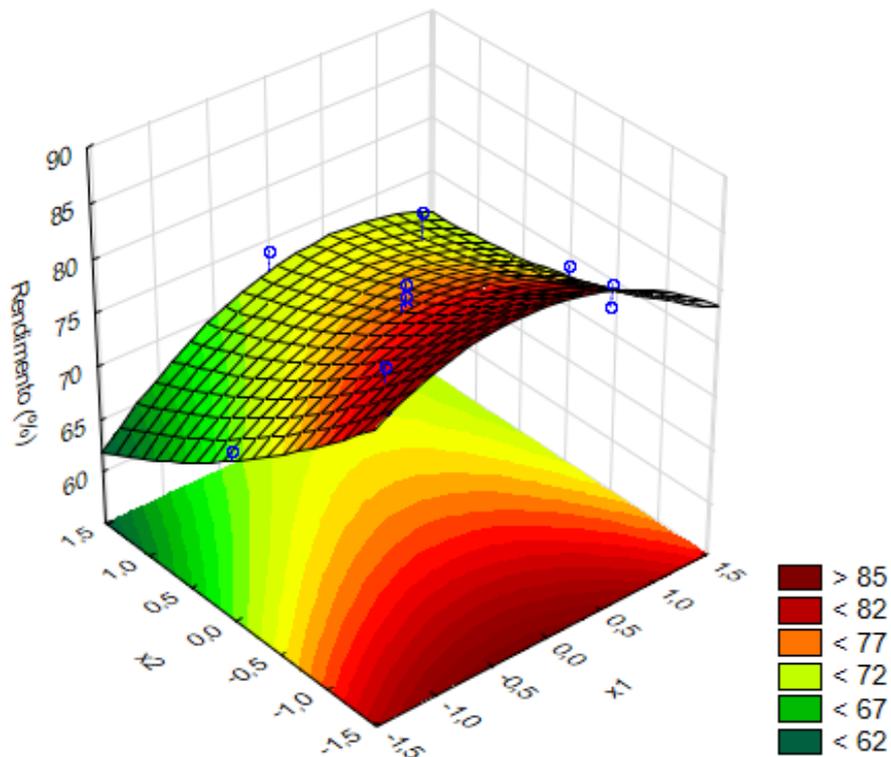
As Figuras 22 e 23 referem-se à superfície de resposta para o rendimento de granulação, em função de diferentes variáveis, obtidas com base nos valores dos parâmetros dispostos na Tabela 4. Observa-se que os maiores rendimentos foram

encontrados na temperatura intermediária ($T=140\text{ }^{\circ}\text{C}$), associada aos menores níveis de vazão de alimentação ($Q_{\text{alim}}=0,2\text{ L/h}$) e vazão de ar de secagem ($Q_{\text{ar}}=1,25\text{ m}^3/\text{min}$).

O aumento na temperatura do material de entrada reduz a tensão superficial e a viscosidade, favorecendo a formação de gotículas. Além disso, o efeito desta variável na aumento do rendimento é decorrente do fato de que a temperatura intermediária adotada está acima do ponto de ebulição do solvente utilizado (água) (OLIVEIRA; PETROVICK, 2010), correspondente a $100\text{ }^{\circ}\text{C}$. Além disso, há a correlação da temperatura com a temperatura de transição vítrea, que influencia diretamente na adesão das partículas à parede (Figura 24), alterando o rendimento.

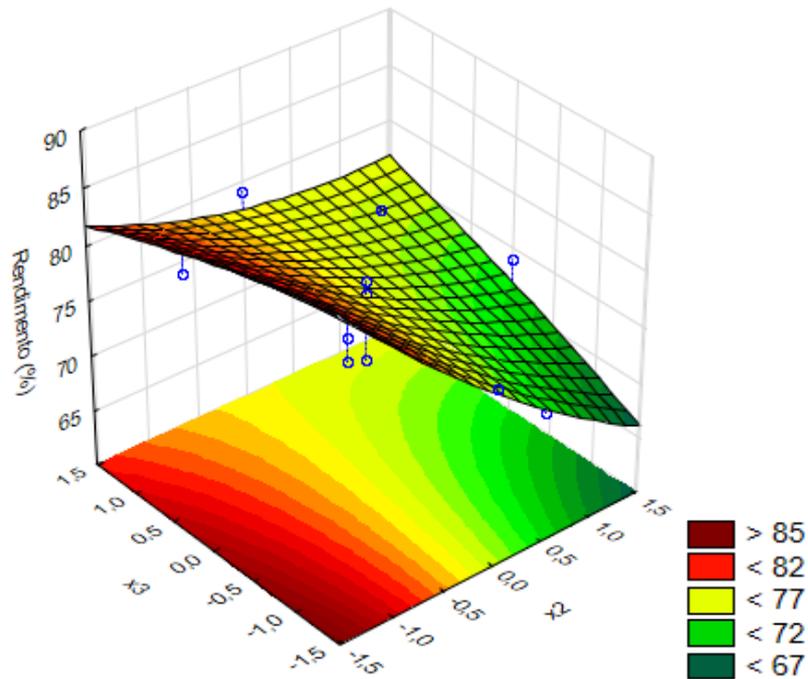
O rendimento de granulação pode ser determinado pela Equação 6, que apresentou um valor de 0,932 para o quadrado do coeficiente de correlação da regressão. Este valor indica que 93,2% da variabilidade dos dados do rendimento é explicada pela Equação 6, ou ainda de forma descodificada pela Equação 7. Os resíduos da regressão foram aleatórios e normalmente distribuídos.

Figura 22 – Superfície de resposta do rendimento de granulação em função da temperatura de entrada (x_1) e da vazão de alimentação (x_2)



Fonte: Do autor, 2016.

Figura 23 – Superfície de resposta do rendimento de granulação em função da vazão de alimentação (x_2) e da vazão do ar de secagem (x_3)



Fonte: Do autor, 2016.

Figura 24 - Adesão das partículas à parede (baixo e alto rendimento, respectivamente)



Fonte: Do autor, 2016.

Pode-se observar que a vazão de alimentação é a variável que apresenta maior influência sobre o rendimento, sendo que o aumento dessa variável ocasiona a

redução do rendimento. Essa maior influência na resposta é dada pelo valor do efeito estimado, em que, quanto maior é o seu valor, maior é a sua influência. Além disso, um efeito positivo indica que ao passar de um valor mínimo a um valor máximo da variável, a resposta aumenta, enquanto que um efeito negativo indica o contrário.

$$\eta[\%] = 75,932 + 1,276x_1 - 5,161x_2 + 1,091x_3 - 2,389x_1^2 + 1,736x_1x_2 + 2,367x_2x_3 \quad (6)$$

$$\eta[\%] = 64,666 + 0,947T_e - 156,785Q_{alim} - 20,995Q_{sec} - 0,004T_e^2 + 0,347T_eQ_{alim} + 51,482Q_{alim}Q_{sec} \quad (7)$$

Ressalta-se ainda que o maior rendimento pode ser associado ao menor nível de vazão de alimentação, uma vez que se opera com uma menor quantidade de solvente a ser eliminada, consumindo menor energia para evaporar a água das gotas e transformá-las em partículas. E, considerando que o ajuste da vazão de alimentação é necessário a fim de que o líquido presente nas gotículas evapore antes que estas entrem em contato com as paredes da câmara de secagem, pode-se validar a premissa de que valores excessivos deste parâmetro conduzem à diminuição da temperatura de saída e, conseqüentemente, ao acúmulo do material sobre as paredes da câmara (OLIVEIRA; PETROVICK, 2010) e redução do rendimento.

Apesar de a variável vazão de ar de secagem apresentar uma influência sobre a resposta, a presença do termo de interação dificulta a análise de sua influência sobre o rendimento. Convencionalmente, maiores vazões de ar de secagem conduzem a maiores coeficientes de transferência de calor de massa, favorecendo a taxa de secagem. De acordo com a Figura 23, em uma temperatura intermediária e em baixas vazões de alimentação de líquido, o rendimento tende a aumentar com a diminuição da vazão de ar de secagem.

Quanto à produtividade, como essa resposta é função do rendimento e da vazão de alimentação do líquido, não foi realizada a análise de Superfície de Resposta, sendo apenas obtido o modelo completo, que será empregado na etapa de otimização. Assim, a produtividade (P) pode ser determinada pela Equação 8, que apresentou um valor de 0,992 para o quadrado do coeficiente de correlação da regressão. Este valor indica que 99,2% da variabilidade dos dados da produtividade é explicada pela equação 8, ou ainda de forma descodificada pela equação 9. Os resíduos da regressão foram aleatórios e normalmente distribuídos.

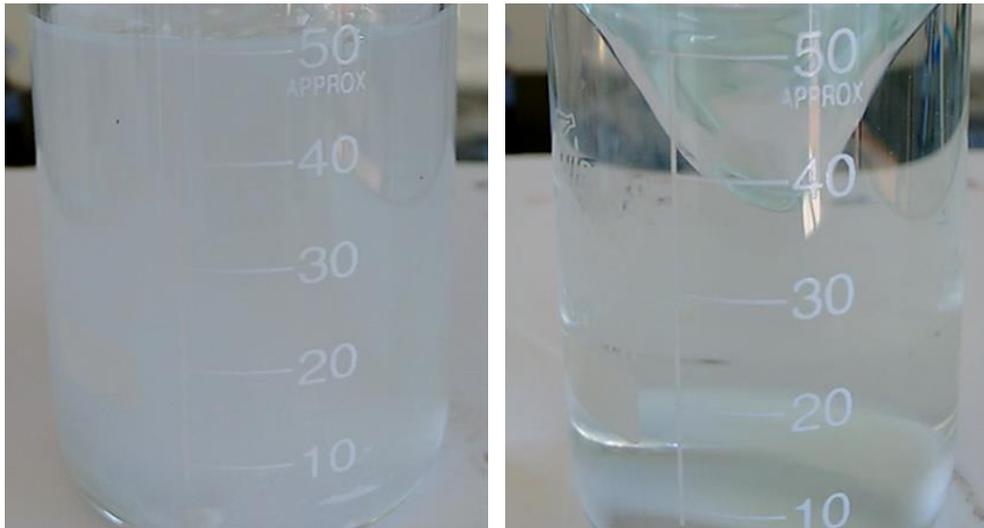
$$P[\text{kg} / \text{h}] = 0,1924 + 0,00316x_1 - 0,005468x_1^2 + 0,066484x_2 - 0,00429x_2^2 + 0,002683x_3 - 0,000093x_3^2 + 0,004313x_1x_2 + 0,003438x_1x_3 + 0,005062x_2x_3 \quad (8)$$

$$P[\text{kg} / \text{h}] = 1,27551 - 0,0074T_e + 0,1427Q_{a\text{lim}} - 0,00000875T_e^2 - 0,875Q_{\text{sec}} + 0,00598T_eQ_{\text{sec}} - 0,10725Q_{a\text{lim}}^2 - 0,0018Q_{\text{sec}}^2 + 0,000863T_eQ_{a\text{lim}} + 0,1101Q_{a\text{lim}}Q_{\text{sec}} \quad (9)$$

4.3 TEMPO DE SOLUBILIDADE

O tempo de solubilidade do fertilizante foi medido por um padrão de cor durante a dispersão do produto em água, sob agitação. No início, a solução era turva, como retratado na Figura 25. Devido à agitação, o vórtice formado permite identificação do tempo de solubilização, no qual a solução se torna transparente (Figura 25).

Figura 25 – Padrão de solubilidade do fertilizante em água: início (produto disperso não solubilizado) e solução após a solubilização do fertilizante



Fonte: Do autor, 2016.

A Tabela 6 apresenta os resultados do tempo de solubilização obtidos para as amostras de fertilizantes submetidas à etapa de granulação no *spray dryer*, nas condições operacionais do PCC.

A formulação original do produto em estudo, sem a secagem no *spray dryer*, apresentou tempo de solubilidade igual a 112 segundos. Observa-se na Tabela 6 que os valores de tempo encontrados após a granulação estão entre 11 e 31 s, o que demonstra uma redução de até 90,2% no tempo de solubilização, quando comparado ao tempo do produto na formulação original.

A Tabela 7 apresenta os resultados obtidos pela regressão, contendo os termos que influenciaram significativamente no tempo de solubilidade, considerando um nível de significância $\alpha=0,05$. A partir desta, é possível observar que, além das variáveis x_1 e x_2 isoladas, equivalentes à temperatura de entrada e vazão de alimentação, há um efeito significativo do termo quadrático da temperatura de entrada e ainda da interação entre os termos x_1 e x_2 . Dentro das condições operacionais estudadas, a vazão do ar de secagem (x_3) não influenciou significativamente na solubilização do material.

Tabela 6– Respostas referentes ao tempo de solubilidade

Teste	x_1	x_2	x_3	t [s]
1	-1,000	-1,000	-1,000	13,000
2	-1,000	-1,000	1,000	13,000
3	-1,000	1,000	-1,000	16,000
4	-1,000	1,000	1,000	12,000
5	1,000	-1,000	-1,000	18,000
6	1,000	-1,000	1,000	13,000
7	1,000	1,000	-1,000	24,000
8	1,000	1,000	1,000	28,000
9	-1,525	0,000	0,000	20,000
10	1,525	0,000	0,000	31,000
11	0,000	-1,525	0,000	12,000
12	0,000	1,525	0,000	14,000
13	0,000	0,000	-1,525	12,000
14	0,000	0,000	1,525	14,000
15	0,000	0,000	0,000	13,000
16	0,000	0,000	0,000	12,000
17	0,000	0,000	0,000	12,000
18	0,000	0,000	0,000	11,000
19	0,000	0,000	0,000	12,000
20	0,000	0,000	0,000	11,000

Fonte: Elaborada pelo autor, 2016.

Tabela 7 – Efeito das variáveis sob o tempo de solubilidade ($R^2=0,923$)

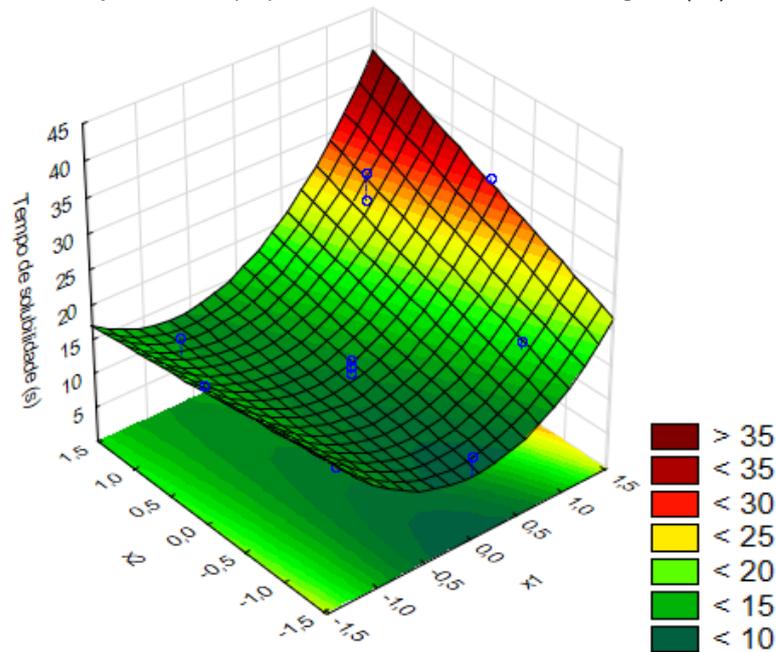
Fator	Efeito	Desvio.	Nível de significância
Média	12,018	0,891	0,000
x_1	7,237	1,249	0,000
x_1^2	10,892	1,351	0,000
x_2	4,119	1,249	0,008
$x_1 \cdot x_2$	4,750	1,571	0,013

Fonte: Elaborada pelo autor, 2016.

A Figura 26 refere-se à superfície de resposta para o tempo de solubilidade, obtida com base nos valores dos parâmetros dispostos na Tabela 6. A variável que mais influenciou o tempo de solubilização do fertilizante foi a temperatura, sendo que

os menores tempos foram obtidos na temperatura intermediária ($T=140\text{ }^{\circ}\text{C}$) avaliada, associada ao menor nível da vazão de alimentação ($Q_{\text{alim}}=0,2\text{ L/h}$). Essa condição experimental de menor tempo de solubilização também se aproxima da condição em que há maiores rendimentos.

Figura 26 – Superfície de resposta do tempo de solubilidade em função da temperatura (x_1) e da vazão de alimentação (x_2)



Fonte: Do autor, 2016.

O tempo de solubilidade pode ser determinado pela Equação 10, que apresentou um valor de 0,923 para o quadrado do coeficiente de correlação da regressão. Este valor indica que 92,3% da variabilidade dos dados do tempo de solubilidade é explicada pela Equação 10, ou ainda de forma decodificada pela equação 11. Os resíduos da regressão foram aleatórios e normalmente distribuídos.

$$t[s] = 12,018 + 3,618x_1 + 2,059x_2 + 5,446x_1^2 + 2,375x_1x_2 \quad (10)$$

$$t[s] = 190,646 - 2,533T_e - 56,210Q_{\text{alim}} + 0,009T_e^2 + 0,475T_eQ_{\text{alim}} \quad (11)$$

4.4 UMIDADE

A Tabela 8 apresenta os resultados de umidade obtidos para as amostras de fertilizantes obtidos para cada associação de parâmetros avaliada. A Tabela 9

apresenta os resultados obtidos pela regressão, contendo somente os termos que influenciaram significativamente na umidade, considerando $\alpha=0,05$, e, portanto, sendo desconsiderados os parâmetros com nível de significância maior que este valor.

A partir desta, é possível observar que todas as variáveis na forma isolada foram significativas, bem como os termos quadráticos da temperatura de entrada (x_1) e da vazão do ar de secagem (x_3), além da interação entre os termos x_1 e x_2 .

Tabela 8 – Respostas referentes à umidade

Teste	x_1	x_2	x_3	u [%]
1	-1,000	-1,000	-1,000	6,800
2	-1,000	-1,000	1,000	5,470
3	-1,000	1,000	-1,000	11,020
4	-1,000	1,000	1,000	7,640
5	1,000	-1,000	-1,000	3,320
6	1,000	-1,000	1,000	1,400
7	1,000	1,000	-1,000	3,800
8	1,000	1,000	1,000	3,370
9	-1,525	0,000	0,000	8,890
10	1,525	0,000	0,000	3,520
11	0,000	-1,525	0,000	9,960*
12	0,000	1,525	0,000	5,540
13	0,000	0,000	-1,525	6,330
14	0,000	0,000	1,525	3,410
15	0,000	0,000	0,000	4,160
16	0,000	0,000	0,000	3,510
17	0,000	0,000	0,000	3,540
18	0,000	0,000	0,000	4,280
19	0,000	0,000	0,000	3,730
20	0,000	0,000	0,000	3,940

*ponto excluído na análise de regressão
Fonte: Elaborada pelo autor, 2016.

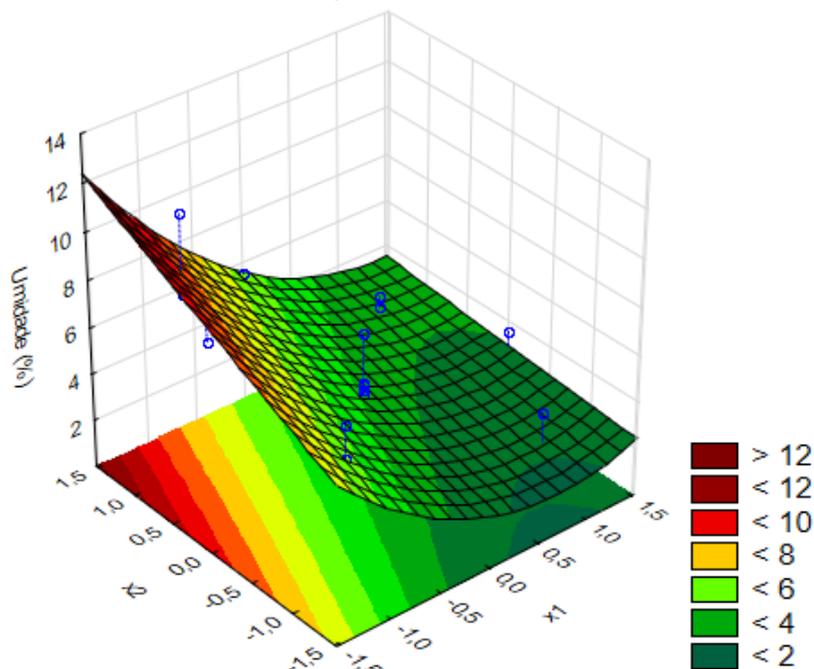
Tabela 9 – Efeito das variáveis sob a umidade ($R^2=0,967$)

Fator	Efeito	Desvio.	Nível de significância
Média	4,153	0,216	0,000
x_1	-4,563	0,340	0,000
x_1^2	2,044	0,359	0,000
x_2	2,787	0,459	0,000
x_3	-1,820	0,323	0,000
x_3^2	0,895	0,359	0,028
x_1x_2	-1,243	0,513	0,032

Fonte: Elaborada pelo autor, 2016.

A Figura 27 refere-se à superfície de resposta para a umidade em função da temperatura e da vazão de alimentação (para $x_3=0$), na qual observa-se que a secagem foi favorecida à altas temperaturas e baixas vazões de alimentação. E, pela Tabela 8, constata-se ainda que a temperatura de entrada corresponde à variável com maior influência sobre a umidade final das partículas, sendo que o aumento desta variável acarreta na redução da umidade do produto.

Figura 27 – Superfície de resposta da umidade em função da vazão de alimentação e da temperatura de entrada



Fonte: Do autor, 2016.

Tal fato ocorre uma vez que temperaturas mais altas implicam em uma maior transferência de calor, e conseqüentemente, em uma maior evaporação de água do produto, principalmente aliadas a baixas vazões de alimentação, que possuem menor quantidade de água a ser evaporada, além de possibilitarem um maior tempo de contato entre o produto e o ar de secagem, tornando a etapa de transferência de calor mais eficiente.

A umidade (u [%]) pode ser determinada pela Equação 12, que apresentou um valor de 0,967 para o quadrado do coeficiente de correlação da regressão. Este valor indica que 96,7% da variabilidade dos dados da umidade é explicada pela Equação 12, ou ainda de forma descodificada pela Equação 13. Os resíduos da regressão foram aleatórios e normalmente distribuídos.

$$u[\%] = 4,145 - 2,282x_1 + 1,400x_2 - 0,928x_3 + 1,019x_1^2 + 0,445x_3^2 - 0,622x_1x_2 \quad (12)$$

$$u[\%] = 69,185 - 0,609T_e - 10,416Q_{a\text{lim}} - 30,986Q_{\text{sec}} + 0,002T_e^2 + 8,42Q_{\text{sec}}^2 + 0,124T_eQ_{a\text{lim}} \quad (13)$$

Vale ressaltar que não há um valor máximo que restringe a umidade para fertilizantes minerais sólidos via foliar. Tendo como base a legislação para fertilizantes organominerais de aplicação via solo, a máxima umidade admitida é de 30% (BRASIL, 2009), de modo que todos os resultados obtidos estariam conformes. Porém, valores menores de umidade permitem que efeitos de empedramento sejam prevenidos durante a estocagem.

Observando fisicamente os fertilizantes obtidos após a etapa de granulação, aqueles que tiveram umidade cujo valor analisado foi menor do que 5% se apresentaram com maior qualidade no que diz respeito ao impedimento desta tendência de aglomeração durante armazenamento.

4.5 CONDIÇÃO ÓTIMA DE SECAGEM

A condição ótima que maximiza a produtividade para o processo de granulação do fertilizante em *spray dryer* foi obtida utilizando um problema de otimização, tendo como restrição um valor mínimo de umidade (5%) e as faixas das variáveis definidas experimentalmente. A Tabela 10 apresenta o valor ótimo das variáveis obtidas para a condições ótima.

Tabela 10 – Condição ótima de produtividade

Variável maximizada	Valor
Temperatura de entrada (°C)	175
Vazão de alimentação (L/h)	0,82
Vazão do ar de secagem (m ³ /min)	1,95

Fonte: Elaborada pelo autor, 2017

Em seguida, reproduziu-se a granulação no *spray dryer* nestas condições, obtendo-se os resultados expressos na Tabela 11. Outros parâmetros dos fertilizantes granulados foram analisados e os resultados encontram-se nos itens 4.5.1 ao 4.5.3.

Tabela 11 – Resultados da condição ótima

Respostas	Valor real	Valor teórico	Desvio
η [%]	82	76	7,9%
P [kg/h]	0,336	0,316	6,3%
u [% base umidade]	1,75	3,40	48,5%
t (tempo de solubilidade)	29	36	20,1%

Fonte: Elaborada pelo autor, 2017

Embora tenha havido desvio considerável, os valores expressos de todas as respostas da Tabela 11 obtidos experimentalmente foram mais favoráveis do que o teórico, apresentando maior rendimento e produtividade, além de menor umidade e tempo de solubilidade. Vale ainda ressaltar que o tempo de solubilidade encontrado após a granulação pode ser considerado satisfatório, quando comparado ao tempo do produto na formulação inicial, (112 s) demonstrando uma redução de 74,1%. Além disso, a umidade de 1,75% está abaixo do limite estabelecido para o produto, de 5%, embora, quanto menor o valor da umidade, melhor fisicamente para o produto quanto à sua armazenagem.

4.5.1 Teor de nutrientes

O teor dos nutrientes do produto foi analisado, comparando com os limites de tolerância, respectivamente calculados de acordo com as garantias do produto (BRASIL, 2016). Conforme consta na Tabela 12, não houve perda na composição garantida após o processo de granulação.

Tabela 12 – Teores encontrados para o fertilizante granulado na condição ótima que maximiza a produtividade

Nutriente	Garantia (%)	Limites de tolerância (%)	Resultado de análise (%)
S	16,5	14,980 – 24,750	19,42
B	0,5	0,380 – 1,500	0,58
Cu	1,0	0,750 – 3,000	0,92
Mn	25,0	23,120 – 37,500	24,01
Zn	4,0	3,190 – 8,000	4,39

Fonte: Elaborada pelo autor, 2017

4.5.2 Potencial hidrogeniônico

O grau de acidez, definido através da escala de potencial hidrogeniônico (pH), foi analisado à 25°C, encontrando-se o valor de 3,1, para a condição que maximiza a produtividade, sendo que os resultados estão conforme os limites estabelecidos internamente pela empresa fabricante do produto, que variam entre 2,8 e 3,8.

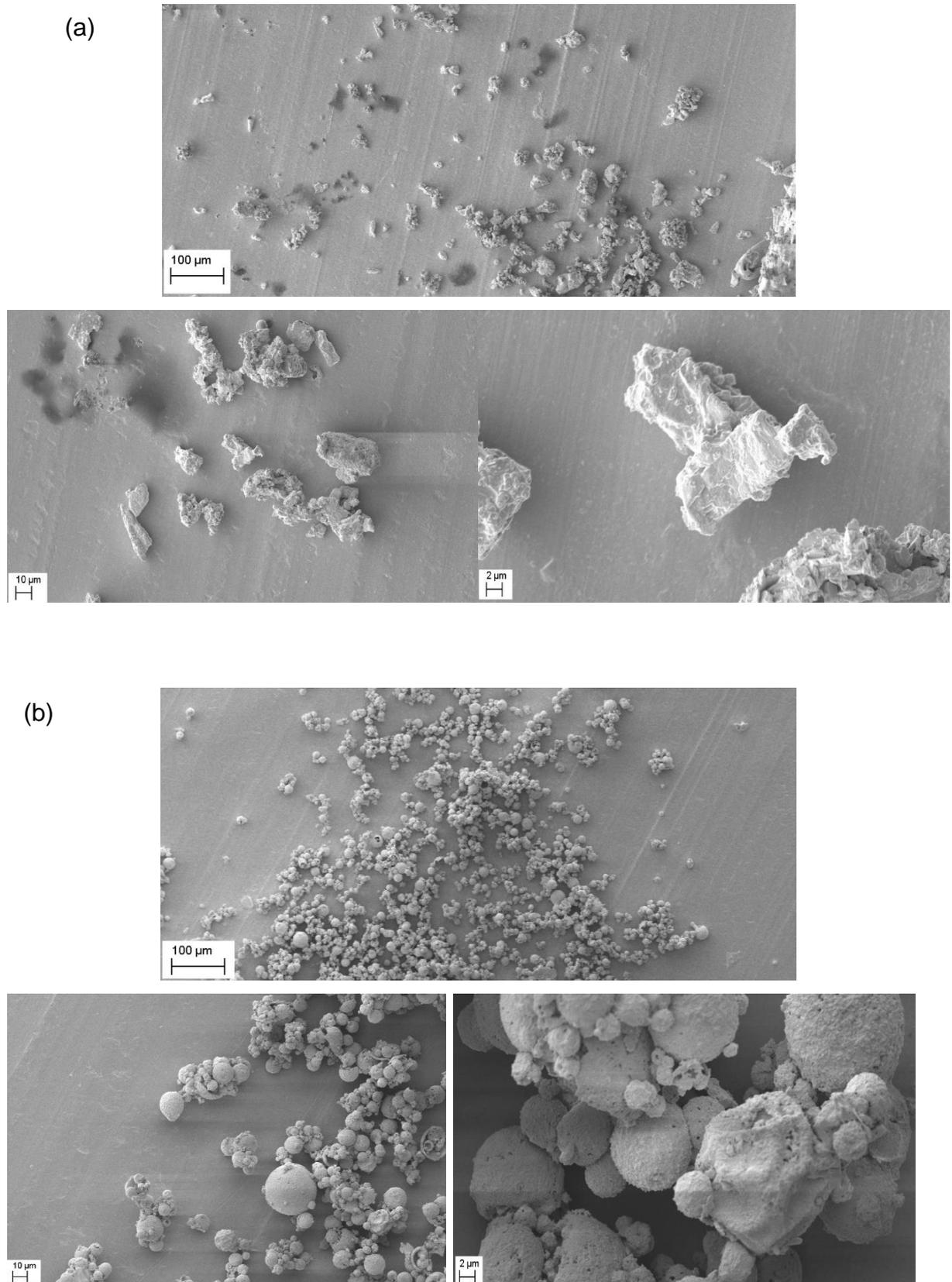
4.5.3 Estrutura do grão

A análise no microscópio eletrônico de varredura (MEV) foi realizada a fim de constatar variação na estrutura do grão, o que poderia influenciar diretamente na solubilidade. As imagens obtidas do produto padrão e granulado na condição ótima são apresentadas na Figura 28. Conforme característica de partículas produzidas pelo *spray dryer*, o formato esférico foi observado nas condições ótimas consideradas, diferentemente do produto padrão, cujo formato se mostrou irregular. Todas as superfícies ainda aparentaram ser predominantemente rugosas, representando maior dificuldade de escoamento e menor tempo de solubilidade em água.

A rugosidade, de acordo com Nijdam e Langrish (2006), pode ocorrer quando a temperatura de secagem não é elevada o suficiente para evaporar a umidade rapidamente, de modo que a superfície mantém-se úmida e flexível durante mais tempo, acarretando no enrugamento à medida que ocorre o resfriamento da partícula, o que explica o menor tempo de solubilidade em água do fertilizante granulado em *spray dryer*, quando comparado à formulação original.

O que também contribui para essa melhoria de solubilidade é a maior porosidade do produto, cuja maior quantidade de ar intersticial forma canais que facilitam a entrada do líquido de dissolução (TONON, 2009). Na Figura 28 foi possível identificar essa porosidade pelas partículas ocas, cujo aparecimento se deve à formação de uma bolha de vapor no interior das partículas. Isso ocorre após o desenvolvimento do envoltório, que se amplia quando a temperatura da partícula excede a temperatura de ebulição do líquido local e a pressão do vapor dentro deste vacúolo excede a pressão ambiente local (Nijdam e Langrish, 2006). Assim como observado também por Tonon (2009), com a utilização de menores temperaturas de secagem, em torno de 140°C, há uma redução da taxa de secagem, resultando na formação de uma casca mais flexível, que murcha após o resfriamento.

Figura 28 – Imagens obtidas no MEV: (a) padrão, (b) granulado na condição ótima de produtividade



Fonte: Do autor, 2017

Segundo Cares-Pacheco *et al.* (2014), o efeito contrário, de enrijecimento do invólucro, ocorre em casos de rápida evaporação do solvente em temperaturas mais elevadas, tornando as partículas maiores. A nucleação e o crescimento dos grãos pode ocorrer também de forma precoce devido à dinâmica no interior do *spray dryer*.

Ainda no que diz respeito à estrutura do grão, embora seja dispensada a apresentação da garantia granulométrica para fertilizantes destinados à aplicação foliar, a análise poderia ser realizada, uma vez que o tamanho do mesmo pode afetar também no efeito de instantaneidade, cuja granulometria possibilitaria avaliar este parâmetro. Devido à quantidade inferior ao necessário para determinação utilizando peneiras granulométricas, testou-se a obtenção deste resultado via MasterSize para dispersões úmidas, largamente utilizado em empresas de agroquímicos. Porém, este analisador de tamanho de partícula por difração a laser não foi capaz de realizar a medição, uma vez que o fertilizante é caracterizado por ser altamente solúvel em água, que seria o meio de dispersão para a análise no equipamento. Sugere-se, portanto, avaliar esta variável utilizando-se um MasterSize para dispersões secas, cuja tecnologia possibilitaria a obtenção deste resultado.

4.6 AVALIAÇÃO DO CUSTO DE AQUISIÇÃO E VIABILIDADE DE EXPANSÃO PARA ESCALA INDUSTRIAL

Foi realizada a cotação de um *spray dryer* em aço inox, de capacidade igual a 500 L/h, cujas especificações se enquadrariam como necessárias para a obtenção do fertilizante, conforme sugerido nesta dissertação. O valor de investimento seria de R\$890.000,00 com a aquisição do equipamento. A viabilidade deve ser avaliada de acordo com uma estimativa de valor que será agregado ao produto, com as características obtidas.

Considerando um *payback* descontado, com cenário base de 14 anos e 11 meses (MORAES, 2010), dado este valor mencionado de investimento e baseado no faturamento médio da empresa dos últimos 3 anos do produto que foi escolhido para estudo nesta dissertação, realizou-se uma projeção de faturamento, de modo a prever que o *payback* neste prazo seria possível com um aumento no custo de produto por kg de 0,48%, o que pode ser absorvido, fundamentado pelo valor agregado com a característica de instantaneidade de solubilização.

Vale ainda ressaltar que esta inovação alavancaria o faturamento de fertilizantes sólidos na indústria de fertilizantes especiais, cujo mercado de produtos novos encontra-se estagnado, perdendo comercialização para os fertilizantes líquidos, uma vez que estes têm sido maior foco de pesquisa e desenvolvimento nas indústrias, principalmente na utilização de adjuvantes, com efeitos de dispersão e aderência.

5 CONCLUSÃO

De acordo com os objetivos do trabalho, foram avaliadas diferentes associações das variáveis temperatura de entrada, vazão de alimentação e vazão do ar de secagem, na busca de condição ótima de produtividade utilizando *spray dryer*, para obtenção de fertilizantes foliares com a característica de instantaneidade de solubilização.

O estudo desta condição e a análise nas diferentes respostas relevantes ao processo e ao produto evidenciaram a possibilidade de obtenção das características desejadas de maior solubilidade, estabilidade, homogeneidade, facilidade de aplicação e, conseqüentemente, maior valor agregado.

A melhoria do produto foi possível, inicialmente, pela alteração da formulação utilizando alguns componentes novos. Estes aditivos sugeridos foram validados no que tange a não formação de precipitados em testes de compatibilidade com quatro pesticidas, sendo avaliados paralelamente ao padrão, mostrando-se superior à formulação atual. Ainda com o intuito de avaliar a interferência da mudança na composição, realizou-se um teste em maior escala com estes aditivos, aplicando-se 500 kg do fertilizante produzido em escala industrial em uma plantação de soja, onde foi possível verificar que a formulação sugerida também não afetou a aplicação, inclusive mantendo sua qualidade ao ser comparado com um concorrente.

Posteriormente, após validação da nova formulação e a granulação do fertilizante, as respostas centrais avaliadas foram rendimento, produtividade, tempo de solubilidade e umidade, além de propriedades adicionais para caracterização do material. Observou-se que os maiores rendimentos e o menor tempo de solubilização foram encontrados na temperatura intermediária ($T=140\text{ }^{\circ}\text{C}$), associada aos menores níveis de vazão de alimentação ($Q_{\text{alim}}=0,2\text{ L/h}$) e vazão de ar de secagem ($Q_{\text{ar}}=1,25\text{ m}^3/\text{min}$). E, para menores umidades, constatou-se que a condição de temperatura de entrada seria melhor em temperaturas ainda maiores, que implicariam em uma maior transferência de calor, e conseqüentemente, em uma maior evaporação de água do produto, além de possibilitarem um maior tempo de contato entre o produto e o ar de secagem, tornando o processo de transferência de calor mais eficiente.

Quando ao tempo de solubilidade, obteve-se uma redução de até 90,2%, encontrando-se valores entre 11 e 31 s, comparados ao padrão de 112 segundos.

Esse resultado pode ser considerado altamente satisfatório, dado o cumprimento efetivo do objetivo geral desta dissertação.

E, como última resposta avaliada a partir dos testes relativos ao planejamento composto central, a umidade também se mostrou adequada ao esperado. Não havendo um valor legal ou na literatura que restringe esta variável para fertilizantes minerais sólidos via foliar, utilizou-se como máximo o valor de 5%, cujos fertilizantes analisados visualmente após a etapa de granulação com umidades abaixo deste parâmetro se apresentaram com maior qualidade no que diz respeito ao impedimento da tendência de aglomeração durante armazenamento.

Desta forma, realizou-se, em seguida, a otimização considerando a maximização da produtividade de granulação, com um valor máximo de umidade 5%, a fim de propor uma opção tangível à projeção em escala industrial. Após a reprodução da granulação no *spray dryer* nesta condição, obtendo-se um rendimento de 82% e produtividade de 0,336 kg/h, o produto foi avaliado quanto ao tempo de solubilidade, umidade, teor de nutrientes e potencial hidrogeniônico, cujos resultados apresentados foram considerados de qualidade e conforme o especificado.

E para verificar ainda a razão destes resultados, avaliou-se a alteração da morfologia do grão, que se mostrou esférico, predominantemente rugoso e poroso, cujas características influenciam positivamente na obtenção de menores tempos de solubilidade em água, como proposto inicialmente.

A partir destes resultados, realizou-se então a cotação de um *spray dryer* em aço inox, de capacidade de 500 L/h, com o intuito de projeção para escala industrial deste projeto. Considerando um *payback* descontado e baseado no faturamento médio da empresa dos últimos 3 anos do produto que foi escolhido para estudo nesta dissertação, realizou-se uma projeção de faturamento, de modo a prever que o *payback* neste prazo seria possível com um aumento no custo de produto por kg de 0,48%, o que pode ser absorvido, fundamentado pelo valor agregado com a característica de instantaneidade de solubilização.

REFERÊNCIAS

- ADHIKARI, B. *et al.* A glass transition temperature approach for the prediction of the surface stickiness of a drying droplet during spray drying. **Powder Technology**, 2005, p.168-179.
- ADHIKARI, B. *et al.* Effect of addition of maltodextrin on drying kinetics and stickiness of sugar and acid-rich foods during convective drying: experiments and modelling. **Journal of food Engineering**, 2004, p. 53-68.
- ALCARDE, J.C.; GUIDOLIN, J.A.; LOPES, A. S. **Os adubos e a eficiência das adubações**. São Paulo, Associação Nacional para Difusão de Adubos (ANDA), 1998 35p. Boletim Técnico 3.
- ALMEIDA, C. de; ROCHA, S. C. dos S. Fluidodinâmica de sementes de brócolos em leito fluidizado e leito de jorro. **Scientia Agricola**, v.59, n.4, p.645-652, out./dez. 2002.
- ANDREAZZA, I. F. **Desenvolvimento e avaliação de péletes de ácido ascórbico obtidos pela tecnologia de extrusão-esferonização**. 2006. Tese (Doutorado em Produção e Controle Farmacêuticos) - Faculdade de Ciências Farmacêuticas, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.
- ANGEL, J. D. M. *et al.* Caracterização de cinza obtida por combustão de casca de arroz em reator de leito fluidizado. **Quim. Nova**, v. 32, n. 5, 1110-1114, 2009.
- ANUÁRIO BRASILEIRO DE TECNOLOGIA EM NUTRIÇÃO VEGETAL 2016. São Paulo: Associação Brasileira das Indústrias de Tecnologia em Nutrição Vegetal, 2016.
- ARAUJO, G. L. B. D. de *et al.* Polimorfismo na produção de medicamentos. **Revista de Ciências Farmacêuticas Básica e Aplicada**, v. 33, n. 1, 27-36, 2012.
- BERNARDES, L. J. B., Granulação de Materiais, **Cerâmica Industrial**, São Paulo, v. 11, n. 3, 17-22, 2006.
- BERNARDES, L. J. L., **Granulação de Materiais: razões e principais métodos**. Disponível em: http://www.granula.com.br/images/stories/granulacao/granulacao_materiais_parte_1.pdf. Acesso em: 18 de Outubro de 2016.
- BHANDARI, B.R. *et al.* Semi-Empirical Approach to Optimise the Quantity of Drying Aids Required to Spray Dry Sugar-Rich Food. **Drying Technology**, 1997, p. 2509-2525.
- BHANDARI, B.R.; HOWES, T. Drying of sticky materials – Relevance to glass transition temperature. In: International food dehydration conference – 2000 and beyond, **Food Science Australia**, 2000, Melbourne, Australia, Proceedings, p.8.2-8.12.

BRAGA, G. K. **Determinação das especificações do processo de *spray drying* na obtenção de micropartículas biodegradáveis para a liberação sustentada de princípios ativos com aplicação odontológica.** 2005. 82 p. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Ciências Farmacêuticas de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2005.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Instrução normativa MAPA nº 25, de 23 de julho de 2009. **Diário Oficial da União:** Brasília, 2009.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Instrução normativa MAPA nº 46, de 22 de novembro de 2016. **Diário Oficial da União:** Brasília, 2016.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Manual de métodos analíticos oficiais para fertilizantes minerais, orgânicos, organominerais e corretivos / Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Secretaria de Defesa Agropecuária. Coordenação-Geral de Apoio Laboratorial; Murilo Carlos Muniz Veras (Org.) – Brasília: MAPA/SDA/CGAL, 2014.

BUCHI. **Mini Spray Dryer B-290.** Disponível em: <<http://www.buchi.com/br-pt/products/spray-drying-and-encapsulation/mini-spray-dryer-b-290>>. Acesso em 16 nov. 2016.

CANAÃ fertilizantes. **A eficiência dos adjuvantes.** Disponível em: <<http://canaafertilizantes.com/a-eficiencia-dos-adjuvantes/>>. Acesso em 16 nov. 2016.

CARES-PACHECO, M. G. *et al.* Physicochemical characterization of d-mannitol polymorphs: The challenging surface energy determination by inverse gas chromatography in the infinite dilution region. **International Journal of Pharmaceutics**, 2014, p. 69-81.

CARVALHO, F. de. **Construção e avaliação de desempenho de um *spray dryer* piloto.** 2010. 167 f. Tese (Doutorado em Ciência dos Alimentos) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2012.

ÇELIK, M.; WENDEL, S. C., 2005. Spray drying and pharmaceutical applications. In: DM Parikh. **Handbook of pharmaceutical granulation technology.** 2 Ed., Boca Raton: Taylor & Francis Group, p. 129-158.

CHARLESWORTH, D. H.; MARSHALL, W. R. Evaporation for drops containing dissolved solids. **AIChE Journal.** v. 6, n.1, p. 9–23, 1960.

CLAUS, B. O adubo vem por cima. **Revista Cultivar Grandes Culturas**, n. 2, 1999.

COTRIJUI. **Rio Grande do Sul é referência na irrigação.** Disponível em: <http://www.cotrijui.coop.br:8080/pg_noticias/noticias_n.jsp?id_noticia=2206>. Acesso em 16 nov. 2016.

COUTO, A. G. *et al.* Granulação. **Caderno de Farmácia**, Porto Alegre, v. 16, n. 1, p. 13-20, 2000.

DIAS, V. P.; FERNANDES, E. **Fertilizantes: uma visão global sintética**. BNDES Setorial, Rio de Janeiro, n. 24. p. 97-138, 2006.

DIRECT Industry. **Fluidized bed granulator / for glass fiber compounds / for pharmaceutical applications / for the food industry**: Fluid bed bottom-spray dryer and granulator. Disponível em: < <http://www.directindustry.com/prod/okawara-mfg-co-ltd/product-157584-1692824.html>>. Acesso em 16 nov. 2016.

ESTEVES, B. N. **Influência do processo de secagem por pulverização mecânica (spray dryer) no tamanho de partícula e densidade aparente do café solúvel**. 2006. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.

FAGERIA, N. K. *et al.* Foliar fertilization of crop plants. **Journal of plant nutrition**, v. 32, n. 6, p. 1044-1064, 2009.

FERNÁNDEZ, V. **Adubação foliar: fundamentos científicos e técnicas de campo**. Victoria Fernández, Thomas Sotiropoulos e Patrick Brown, São Paulo: Abisolo, 2015.

FERRARO, N. G. **Mudanças de fase (III)**: Influência da pressão nas temperaturas de fusão e de ebulição. Disponível em: http://osfundamentosdafisica.blogspot.com.br/2013/04/cursos-do-blog-termologia-optica-e-ondas_23.html>. Acesso em 16 nov. 2016.

FERRY, J.D. **Viscoelastic properties of polymers**. 2. ed. New York: John Wiley & Sons, 1970.

FRANÇA, M. T. **Planejamento e desenvolvimento de dispersões sólidas pela técnica de spray drying como estratégia tecnológica na melhoria da dissolução in vitro do fármaco modelo clortalidona**. 2016. 165 f. Dissertação (Mestrado em Farmácia) – Programa de Pós Graduação em Farmácia, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2016.

GONÇALVES FILHO, E. L. **Modelagem e simulação de calcinadores de hidróxido de alumínio em leito fluidizado**. 2012. 206 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2012.

GOWARIKER, V. **The Fertilizer Encyclopedia**. 1. ed. New Jersey: John Wiley & Sons, 2009.

HARVIE, D. J. E. *et al.* Numerical simulations of gas flow patterns within a tall-form spray dryer. **Chemical Engineering Research and Design**, 2001, p.235-248.

KNOWLES, D. A. **Chemistry and Technology of Agrochemical Formulations**. 1. ed. Tonbridge, Kent, UK: Springer Science+Business Media Dordrecht, 1998.

KUNII, D.; LEVENSPIEL, O. **Fluidization Engineering**. 2. ed. Japan: Butterworth - Heinemann, 1999.

LABMAQ DO BRASIL LTDA. **Manual de operação: Secador por nebulização Mini “spray dryer” Modelo msdi 1.0.** Ribeirão Preto, 2003.

LANGRISH, T.A.G. Spray drying and crystallization. In: ED. WOO, M.W., MUJUMDAR, A.S.; DAUD, W.R.W. (ed). **Handbook of industrial drying.** 2nd ed. New York: Marcel Dekker, 1995, vol 1, chap. 3, p. 61-76.

LANNES, S. C. da S.; MEDEIROS, M. L. **Processamento de achocolatado de cupuaçu por spray-dryer.** Rev. Bras. Cienc. Farm., São Paulo, v. 39, n. 1, p. 115-123, Mar. 2003 .

LOBO JUNIOR, M. I. **Estimativa de Mercado de Pulverizadores no Brasil, Argentina e Paraguai.** Disponível em: <https://pulverizador.blogspot.com.br/2016_03_01_archive.html>. Acesso em 16 de nov. 2016.

MAJUMDAR, S. A. **Handbook of Industrial Drying.** 4. ed. London: CRC Press, 2015.

MARQUES, G. R. *et al.* **Propriedade de Instantaneização de Extrato de Milho Verde em Pó Produzido por Spray Dryer.** In: XXIII Congresso de Pós-Graduação da UFLA, 2014, Lavras - MG. XXIII Congresso de Pós-Graduação da UFLA, 2014.

MARQUES, L. G. **Liofilização de frutas tropicais.** 2008. 255 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2008.

MASTERS, K. Drying of droplets/sprays. **Spray Drying Handbook.** 5 ed. Essex, U.K: Longman Scientific Technical, 1991.

MFRURAL. **Secador de soro spray dryer.** Disponível em: <<http://www.mfrural.com.br/detalhe/secador-de-soro-spray-dryer-136418.aspx>>. Acesso em 16 nov. 2016.

MISSÃO, M. R. **Soja: origem, classificação, Utilização e uma visão abrangente do mercado.** Disponível em: <<http://www.maringamanagement.com.br/novo/index.php/ojs/article/viewFile/54/28>>. Acesso em: 16 nov. 2016.

MORAES, B. Z. **Análise Econômico-Financeira de uma Pequena Central Hidrelétrica (PCH).** Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharel em Administração), Escola de Administração, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2010.

NIELSSON, F. T. Manual of Fertilizer Processing. **Fertilizer Science and Technology Series**, v. 5, 1-515, 1987.

NIJDAM, J. J.; LANGRISH, T. A. J. The effect of surface composition on the functional properties of milk powders. **Journal of Food Engineering**, v. 77, n. 4, p. 919-925, 2006.

NITZ, M.; GUARDANI, R. Fluidização Gás-Sólido – Fundamentos e Avanços. **Revista Brasileira de Engenharia Química**, p. 20 - 24, 01 dez. 2008.

OI, R. K. **Secagem da biomassa de banana verde em spray dryer**. Tese (Doutorado em Engenharia Química), Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP, 2011.

OLIVEIRA, E. G. de. **Micropartículas de poli (ácido láctico)/ poloxâmero obtidas por spray drying para liberação modificada de metotrexato**. 2013. Dissertação (Mestrado em Ciências Farmacêuticas) – Programa de Pós Graduação em Ciências Farmacêuticas, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2014.

OLIVEIRA, O. W.; PETROVICK, P. R. Secagem por aspersão (spray drying) de extratos vegetais: bases e aplicações. **Rev. bras. farmacogn.**, Curitiba , v. 20, n. 4, p. 641-650, Sept. 2010 .

OZMEN, L.; LANGRISH, T.A.G. An Experimental Investigation of the Wall Deposition of Milk Powder in a Pilot-Scale Spray Dryer. **Drying Technology**, 2003, p.1253-1272.

PASSOS, M.L.; BIRCHAL, V.S. **Manipulating physical properties of powder** - Volume 1, Ed. Woo, M.W., Mujumdar, A.S. and Daud, W.R.W., 2010, ISBN - 978-981-08-6270-1, Published in Singapore, pp. 37-60.

PERE, C. P. P. **Micropartículas lipídicas sólidas obtidas por Spray drying para liberação intraocular de Ibuprofeno**. 2014. 77 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Farmacêuticas) – Faculdade de Ciências Farmacêuticas, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, São Paulo, 2014.

PERRONE, Í. T. *et al.* **Influência das condições de operação em spray dryer piloto sobre a umidade e a atividade de água do leite em pó integral**. Revista do Instituto de Laticínios Cândido Tostes, [S.l.], v. 68, n. 393, p. 5-9, dez. 2013.

PIRES, Y. M. S. *et al.* Perfil de dissolução do tenoxicam em complexos de inclusão de beta-ciclodextrinas. **Revista Eletrônica de Farmácia**, [S.l.], v. 13, n. 2, p. 64-70, jun. 2016.

PRADO, R. M. **Uso da adubação foliar na cultura do Amendoim**. Disponível em: <http://www.nutricaoodeplantas.agr.br/site/downloads/culturas/adubacaofoliar_amendoim.pdf> Acesso em: 08 de out. 2016

PRINCIPAIS INDICADORES DO SETOR DE FERTILIZANTES. São Paulo: Associação Nacional para Difusão de Adubos, 2015.

RAMOS, H. S. **Secagem Industrial: Secadores industriais**. Universidade Estadual de Goiás, Anápolis, 2013.

ROSA, E. D. ; TSUKADA, M. ; FREITAS, L. A. P. **Secagem por atomização na indústria alimentícia**: Fundamentos e aplicações. Disponível em:

<http://www.fcf.usp.br/Ensino/Graduacao/Disciplina/Exclusivo/Inserir/Anexos>. Acesso em 27 out. 2016.

ROSOLEM, C. A. **Recomendação e aplicação de nutrientes via foliar**. Lavras: UFLA/FAEPE, 2002. 98 p.: il. - Curso de Pós-Graduação “Lato Sensu” (Especialização) a distância: Fertilidade do Solo e Nutrição de Plantas no Agronegócio.

SANTO, E. F. do E. *et al*. Comparison between freeze and spray drying to obtain powder *Rubrivivax gelatinosus* biomass. **Food Sci. Technol** (Campinas), Campinas, v. 33, n. 1, p. 47-51, Mar. 2013.

SANTOS, J. V.; MOURA, T. F. A.; RAFFIN, F. N. Otimização dos Parâmetros de Secagem por Aspersão de Micropartículas de Quitosana Como Carreadores de Insulina. **Latin American Journal of Pharmacy**, Buenos Aires, v. 22, n. 4, 2003.

SOKHANSANJ, S.; JAYAS, D.S.; Drying of foodstuffs. In: ED. WOO, M.W., MUJUMDAR, A.S.; DAUD, W.R.W. (ed). **Handbook of industrial drying**. 2 ed. New York: Marcel Dekker, 1995, vol 1, cap. 19, p. 589 – 625.

SOUSA, V. F. de *et al*. **Irrigação e fertirrigação em fruteiras e hortaliças**. Brasília, DF: Embrapa Informação Tecnológica, 2011.

SYAMAL, A. **Living Science Chemistry** – Class 10. 2 ed. Ratna Sagar. 2008.

TACON, L. A. **Estudo da extração e secagem por spray dryer das cascas de *Endopleura uchi* (Huber) Cuatrec; Humiriaceae**. 2012. Dissertação (Mestrado em Pós graduação em Ciências Farmacêuticas - Faculdade de Ciências Farmacêuticas de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2012.

TONON, R. V.; BRABET, C.; HUBINGER, M. D. Influência da temperatura do ar de secagem e da concentração de agente carreador sobre as propriedades físico-químicas do suco de açaí em pó. **Ciênc. Tecnol. Aliment.**, Campinas , v. 29, n. 2, p. 444-450, 2009 .

TONON, R. V. **Secagem por Atomização do Suco de Açaí**: Influência das variáveis de processo, qualidade e estabilidade do produto. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2009.

TRANI, P. E. **Fertirrigação em hortaliças**. 2.^a ed.rev.atual. Campinas: Instituto Agrônômico, 2011. 51p.

TRIBOLI, E. P. de R. **Estudo e otimização do processo de secagem de iogurte por atomização com secador em escala piloto**. Tese (Doutorado em Ciência), Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2014.

UN Industrial Development Organization, Int'l Fertilizer Development Center. **Fertilizer Manual**. Springer, 1998.

USO CORRETO DE FERTILIZANTES FOLIARES GERA INCREMENTO MÉDIO DE 5,56 SC/HA NA CULTURA DA SOJA. Disponível em: < <http://www.portaldoagronegocio.com.br/noticia/uso-correto-de-fertilizantes-foliares-gera-incremento-medio-de-556-sc-ha-na-cultura-da-soja-156847>>. Acesso em: 10 de abr. 2017.

VIEIRA, A. P. *et al.* **Liofilização de fatias de abacaxi: avaliação da cinética de secagem e da qualidade do produto.** Braz. J. Food Technol., Campinas, v. 15, n. 1, p. 50-58, jan./mar. 2012.

WOO, M.W. *et al.* CFD simulation of spray dryers. In: ED. WOO, M.W., MUJUMDAR, A.S.; DAUD, W.R.W. (ed). **Handbook of industrial drying.** 2nd ed. New York: Marcel Dekker, 1995, vol 1, chap. 1, p. 1-36.

WOO, M. W. *et al.* Evaluation of droplet drying models in a CFD spray drying environment. **Drying Technology**, 2008, p.1180-1198.

YOON, S.S. Lagrangian-based stochastic dilute spray modelling for drying Applications. In: ED. WOO, M.W., MUJUMDAR, A.S.; DAUD, W.R.W. (ed). **Handbook of industrial drying.** 2nd ed. New York: Marcel Dekker, 1995, vol 1, chap. 19, p. 77-112.