THIAGO DRUMOND ALVAREZ DE ARAÚJO

Estudo dos fundamentos de microgranulação do fosfato bicálcico em um
misturador aglomerador de alto cisalhamento

São Paulo
2014

THIAGO DRUMOND ALVAREZ DE ARAÚJO

Estudo dos fundamentos de microgranulação do fosfato bicálcico em um
misturador aglomerador de alto cisalhamento

Dissertação apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de São Paulo
para obtenção do título de Mestre em
Ciência

São Paulo
2014

THIAGO DRUMOND ALVAREZ DE ARAÚJO

Estudo dos fundamentos de microgranulação do fosfato bicálcico em um
misturador aglomerador de alto cisalhamento

Dissertação apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de São Paulo
para obtenção do título de Mestre em
Ciência

Área de Concentração:
Engenharia Química

Orientador: Prof. Dr. Marcelo Seckler

São Paulo
2014

AGRADECIMENTOS

À minha família, por todo o apoio, carinho e compreensão diante da frequente ausência nos últimos anos.

À Equipe de Produção e Engenharia de Processo da Anglo American, unidade de negócios de fosfato, pelo suporte ao longo dos três anos de desenvolvimento deste projeto.

RESUMO

Apesar de ser utilizado na indústria de Fosfato Bicálcico (DCP) há vários anos, a microgranulação a partir de misturados horizontais de alto cisalhamento possui fundamentos pouco conhecidos, de maneira que as operações das unidades industriais sejam baseadas em conhecimentos empíricos. Este trabalho busca determinar os mecanismos de granulação associados com o processo de microgranulação de DCP e o perfil de crescimento dos grãos em função dos seguintes parâmetros operacionais: a quantidade de fase líquida, acidez do meio reacional e a velocidade de rotação do eixo central do granulador. Após a análise estatística de dados coletados a partir de um ano de operação em uma unidade industrial, conclui-se que a aglomeração do DCP em ambientes com alta umidade geram preferencialmente partículas grosseiras, que não contribuem para o aumento da eficiência de granulação. O processo de microgranulação de DCP deve ser controlado em uma estreita faixa de condições operacionais, balanceando a quantidade de fase líquida adicionada e a taxa de reciclo de material seco praticada. A redução na umidade de operação, aumenta a qualidade granulométrica do material produzido por este processo.

Palavras-chave: Aglomeração. Granulação. Microgranulação. Ração animal. Fertilizantes. Fosfato. Fosfato Bicálcico.

ABSTRACT

Despite being used by the Dicalcium Phosphate (DCP) Industry for many years, the fundamentals of high shear horizontal mixer microgranulation are poorly known, so the industrial operations are based on empirical knowledge. The goal of this work was to determine the granulation mechanisms associated with the DCP microgranulation process and the particle size enlargement pattern, according with the following operational parameters: the amount of liquid phase, reaction media acidity and the mixer paddles` rotational speed. After statistically analysing one year operational data collected from an industrial facility, it was concluded that the agglomeration of DCP at a high moisture environment promotes preferable formation of coarse particles, which don't increase the overall granulation efficiency. The DCP microgranulated process has to be controlled in very narrow operational condition, balancing the liquid phase and the recycle material returned during the granulation process. The reduction of the process moisture increased the quality of physical quality of the material produced by this process route.

Keywords: Agglomeration. Granulation. Microgranulation. Animal feed. Fertilizers. Phosphate. Dicalcium Phosphate.

SUMÁRIO

	INTRODUÇÃO	9
A)	Relevância	9
B)	O fósforo na indústria	10
C)	O fósforo no contexto da nutrição animal	11
D)	O processo de fabricação do fosfato bicálcico (DCP)	12
E)	Diagnóstico e proposta do trabalho	16
F)	Objetivo	19
1	REVISÃO DA LITERATURA	
1.1	Aglomeração	20
1.1.1	Perspectiva histórica	20
1.1.2	Benefícios e utilidade	22
1.1.3	Fundamentos de aglomeração	23
1.1.4	Fundamentos teóricos	26
1.1.5	Testes de dureza	29
1.1.6	Mecanismos de aglomeração	31
1.1.7	Cinética de crescimento	35
1.1.8	Equipamentos de aglomeração por tombo	37
1.2	Propriedades do Fosfato Bicálcico	43
1.3	Análise Estatística Multivariada	46
1.3.1	Identificando e eliminando <i>outliers</i>	46
1.3.2	Controle estatístico de processos (CEP)	48
1.3.3	Estatística descritiva	49
1.3.4	Análise de componentes principais	50
1.3.5	Análise de variância - efeitos fixos	53
1.3.6	Análise de resíduos	55
2	METODOLOGIA	56
2.1	Material e equipamentos	56
2.2	Métodos	58
2.2.1	Controle de fase líquida inicial	59
2.2.2	Amostragens	59
2.2.3	Análise de dureza	62
2.2.4	Eficiência de aglomeração	62

2.2.5	Coleta de dados.....	63
2.2.6	Análise estatística.....	63
3	RESULTADOS	69
3.1	Eficiência de aglomeração nas condições de referência.....	69
3.2	Eficiência de aglomeração em pH ácido.....	71
3.3	Resistência dos grãos nas condições de referência.....	72
3.4	Conjectura - hipótese inicial.....	73
3.5	Elevação da velocidade rotacional do eixo.....	73
3.6	Análise estatística.....	74
4	DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	88
	CONCLUSÃO	92
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	95

INTRODUÇÃO

A) Relevância

No decorrer da história da humanidade o ritmo de crescimento populacional foi lento, pois a natalidade elevada era acompanhada pela mortalidade quase na mesma proporção. A fome, as epidemias e as catástrofes naturais chegavam a dizimar povos inteiros.

Os índices de mortalidade tiveram uma queda significativamente grande após a Segunda Guerra Mundial e campanhas de saúde pública e de vacinação reduziram espetacularmente as doenças e a mortalidade infantil

A Organização das Nações Unidas (ONU) faz projeções do crescimento populacional e, segundo os estudos mais recentes, o mundo terá 8 bilhões de habitantes em 2025; 9,3 bilhões em 2050; e 10,1 bilhões em 2100.

Tais projeções mostram o possível crescimento populacional até o final deste século e, junto com tal crescimento, segundo previsão da *Food and Agriculture Organization* (FAO), até 2050, a produção mundial de alimentos terá de crescer 70% para suprir a demanda do aumento populacional (TULLOCH, 2011).

O fantasma da escassez de alimentos, que no século XVIII levou o inglês Thomas Malthus a formular seu Princípio da População, defendendo a impossibilidade de a produção mundial acompanhar o crescimento da população, hoje se revela um tema polêmico.

Segundo estimativas da FAO e ONU, a produção global de alimentos nas próximas décadas deverá continuar crescendo mais rápido que o consumo.

Neste cenário, a cada ano Brasil vem se consolidando como um fornecedor de destaque de produtos alimentícios para o mundo, com produtos do complexo da soja, café, suco de laranja, celulose e carnes.

É o Brasil o maior exportador de carne de aves (40% das exportações) e bovinos (26% das exportações), e o quarto maior exportador de carne suína (14% das exportações). As exportações de carne bovina brasileira vêm aumentando ao longo das décadas, e em 2004, tornou-se o maior exportador mundial superando a Austrália.¹

¹ Disponível em: <http://www.agronomia.com.br/conteudo/artigos/artigos_conjuntura_carne_bovina_mundo_rasil.tm>. Acesso em agosto de 2012.

E é exatamente neste contexto que o desenvolvimento de tecnologias voltadas para o aumento de produtividade de alimentos adquire extrema importância, para garantir o aumento de oferta de alimentos mundial nas próximas décadas.

B) O fósforo na indústria

O fósforo é um elemento instável na forma pura, oxidando-se naturalmente para a forma de P_2O_5 , combinados com vários outros elementos químicos. Ele foi isolado pela primeira vez na Alemanha, por Brandt em 1669 que coletou urina de seres humanos e reportou a presença deste elemento na mesma (CARVAL, 1997).

Inúmeras funções podem ser atribuídas ao fósforo e seus compostos; o ácido fosfórico, por exemplo, é usado como aditivo de certas bebidas, bem como na limpeza de metais ou agente de fosfatização.

Mas é na forma de sais de fosfato que se encontram suas maiores aplicações. Existem quatro grandes setores de aplicação do fosfato: a agricultura, os detergentes, os alimentos processados e a nutrição animal.

A agricultura é, de longe, a maior consumidora de fosfatos com cerca de 80% do consumo mundial. Trata-se de um dos três principais nutrientes, ao lado do nitrogênio e do potássio, encontrados em fertilizantes inorgânicos. A indústria de fertilizantes absorve quase a totalidade do fosfato extraído da apatita, que normalmente é misturado com sais de potássio e amônia.

Até meados do século passado, a maior parte das roupas era lavada com produtos a base de sabão. Em 1947, foram introduzidos no mercado os primeiros detergentes domésticos sintéticos². A chegada desses novos produtos marcou o ingresso em uma nova era em termos de eficácia dos produtos para lavar roupas, e no coração desta formulação estava o STPP (Tripolifosfato de sódio) atuando como abrandador na água, otimizando as condições de lavagem.

Daí o relevante papel do fosfato que se verifica na indústria e na agricultura.

² Disponível em: <http://www.insumos.com.br/aditivos_e_ingredientes/materias/185.pdf>. Acesso em agosto de 2012.

C) O fósforo no contexto da nutrição animal

No campo da alimentação, o fosfato oferece uma contribuição essencial para o crescimento humano e animal.

O cálcio, sob a forma de carbonato ou fosfato, é o principal material inorgânico que forma a composição do osso, sendo responsável por dois terços de seu peso.

Cerca de 97% do cálcio encontrado no corpo está nos ossos; sendo que cerca de 70% do fosfato é encontrado no ossos e dentes dos animais.

O corpo humano adulto contém mais de meio quilo de fósforo e requer uma ingestão diária de 1.000mg do elemento. Na fase de desenvolvimento de um corpo, o fósforo aparece como essencial para a formação de ossos, dentes e músculos saudáveis.

Um balanço cuidadoso dos dois minerais deve ser mantido para um bom desempenho do crescimento animal³.

Uma dieta animal balanceada deve conter pelo menos 0,4% de fósforo, caso contrário a taxa de crescimento das criações pode não atingir valores satisfatórios. Não existe um valor máximo de fósforo que pode ser formulado na dieta animal, porém devido a motivos econômicos este valor normalmente não excede 2 (dois) ou 3%.

Para os ruminantes, em adição à variedade de funções já citadas, o fósforo é essencial ao metabolismo e desenvolvimento da flora e fauna do rúmen. Cerca de 50% do fósforo presente no rúmen é originado na secreção da saliva e possui importante função no controle de pH deste órgão e fornecimento de fósforo para a microflora (CONEGLIA, 2006).

A bovinocultura de leite e de corte tem experimentado grande avanço na última década e sistemas com maior tecnologia têm sido implantados, como a suplementação animal, onde a importância do fósforo é indiscutível.

No Brasil, a fonte de fósforo mais tradicionalmente utilizada pela indústria é o fosfato bicálcico (DCP), que apesar de sua baixa solubilidade e lenta absorção, possui grandes vantagens relacionadas ao seu baixo teor de impurezas e sua baixa tendência de empedramento (CONEGLIAN, 2006, p. 68).

³ Disponível em: <http://www.insumos.com.br/aditivos_e_ingredientes/materiais/185.pdf>. Acesso em agosto de 2012.

D) O processo de fabricação do fosfato bicálcico (DCP)

Na indústria nacional o fosfato bicálcico é fabricado a partir do ácido fosfórico, o qual é obtido pelo processamento da rocha fosfática, um minério rico em Fluorapatita, um mineral de Cálcio, Fósforo e Flúor.

As principais rotas de obtenção de ácido fosfórico, pela via úmida, utilizam os seguintes ácidos minerais: sulfúrico, clorídrico ou nítrico, sendo a rota sulfúrica a de maior representatividade mundial.

Este processo utiliza o ácido sulfúrico como agente de ataque da fluorapatita, cuja estrutura cristalina é destruída e o radical fosfato é colocado em solução na forma de ácido fosfórico. Trata-se de uma reação química heterogênea sólido/líquido, que resulta numa polpa reacional constituída basicamente de cristais de sulfato de cálcio, ácido fosfórico e ácido fluorídrico, conforme a seguinte equação química:

A solução aquosa contendo ácido fosfórico e ácido fluorídrico é inicialmente separada do sulfato de cálcio sólido por filtração, em seguida o nível de flúor da solução aquosa deve ser ajustado.

Em geral, os animais ingerem pequenas quantidades de flúor em suas dietas, com nenhum efeito nocivo. No entanto, a ingestão excessiva pode causar sérios danos. Normalmente, a ingestão excessiva de flúor por animais domésticos ocorre por meio dos componentes da dieta ou pelo consumo de forragem que tenha sido contaminada com emissões de fluoretos industriais (SUTTIE, 1980).

As intoxicações causadas pelo flúor também podem ter origem no consumo de água com altos níveis de fluoretos ou pela ingestão de forragens cultivadas em solos com alto teor de flúor. De acordo com Suttie, (SUTTIE, 1980), a maior fonte de contaminação de flúor em animais são os suplementos de fosfato adicionados à dieta.

O Ministério da Agricultura e do Abastecimento exige que as misturas minerais prontas para uso apresentem o máximo de 2.000 ppm (mg/kg) de flúor⁴.

⁴ Portaria MAA/SDR, 20/06/1997.

Isto faz com que o ácido fosfórico produzido a partir da fluorapatita ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$) precise passar um por processo de defluorização, através da dosagem de diatomita no ácido.

Este procedimento auxilia a liberação de gases contendo o tetrafluoreto de silício durante a etapa de concentração do ácido em evaporadores de circulação forçada, conforme as seguintes reações:

Os gases de flúor desprendidos no processo de concentração do ácido fosfórico são recuperados através da solubilização destes em água, formando o ácido fluossilícico, que é vendido como subproduto:

A produção de fosfato bicálcico é baseada na reação de calcário (ou cal) com o ácido fosfórico defluorizado. As reações químicas principais no processo produtivo de DCP são as seguintes:

O fosfato bicálcico é um produto muito conhecido na indústria agropecuária, utilizado tradicionalmente nos suplementos minerais e rações. O DCP apresenta-se como um sal cristalino que pode ser vendido na forma de pó (<0,4 mm) ou microgranulado (0,4-1,7 mm).

O produto microgranulado foi lançado recentemente no mercado pela empresa Anglo American, onde os trabalhos ora descritos foram desenvolvidos.

Trata-se de produto que pode ser transportado a granel, dispensando o uso de embalagens e diminuindo a emissão de poeira dentro da fábrica. No campo, evita perda dos suplementos através da embalagem, bem como perdas no cocho devido à ação do vento, ou empedramento em período de chuvas.

A definição da rota de produção do DCP dependerá basicamente do nível de pureza do calcário disponível e a opção ou não pela etapa de granulação. Essa, por sua vez, depende da presença de uma fase solúvel no meio reacional para garantir a recristalização da superfície do sal durante os choques entre partículas.

A reação de neutralização do ácido fosfórico com a cal hidratada é muito breve, fazendo com que a fase salina intermediária solúvel (fosfato monocálcico) seja convertida rapidamente na forma final insolúvel (fosfato bicálcico). A ausência de uma fase solúvel no fosfato bicálcico faz com que as pontes salinas entre as partículas aconteçam com menor frequência na rota utilizando a cal hidratada

A rota calcária utilizada para produção de produtos microgranulados se inicia na preparação da polpa de calcário finamente moído, que consiste numa suspensão em água com uma concentração de aproximadamente 65% de sólidos. O teor de sólidos é um dos parâmetros críticos da reação, pois ele influenciará a velocidade da reação e a quantidade de fase líquida presente no produto durante o processo de aglomeração.

A polpa de calcário é misturada com ácido fosfórico aquecido a temperaturas superiores a 85°C (oitenta e cinco graus Celsius) em um cone de mistura, onde o meio reacional com conversão incompleta é descarregado sobre o leito de DCP reciclado.

A aglomeração do DCP acontece em aglomeradores rotativos que promovem o choque entre as partículas formando pontes líquidas que se consolidam ao longo do processo de secagem e cura.

Na sequência, o DCP seco é levado a uma etapa de classificação, onde os grãos são separados em três correntes: grossos ($d > 1,7\text{mm}$), finos ($d < 0,4\text{mm}$) ou produto conforme ($0,4\text{mm} < d < 1,7\text{mm}$). Os grossos são enviados para uma etapa de moagem, antes de retornarem ao aglomerador juntamente com os finos e uma fração de produto conforme, chamado de “semente”, cuja vazão volumétrica é controlada por uma válvula de reciclo. A Figura 1 apresenta um fluxograma deste processo.

Figura 1. Fluxograma simplificado de produção de DCP microgranulado – Rota Calcária

O processo de microgranulação de DCP acontece segundo os mesmos fundamentos de aglomeração que são amplamente divulgados dentro da indústria química, farmacêutica e mineral. Há aqui dois aspectos importantes: a taxa de aglomeração e as características dos grânulos obtidos.

A velocidade de aglomeração é um fator determinante para que uma mesma unidade industrial possua uma capacidade produtiva de 20 toneladas por hora para um material de fácil aglomeração ou 5 toneladas para materiais de difícil aglomeração. O volume de reciclo destes processos é uma consequência da quantidade de material sólido que não atingiu as especificações granulométricas após sua passagem no granulador.

As características dos grânulos mais relevantes são o seu tamanho e a sua resistência mecânica. No caso do DCP, há algumas singularidades que dificultam a sua produtividade. A baixa solubilidade deste sal faz com que o produto tenha baixa tendência ao empedramento, tornando lento o processo de aglomeração e formando ligações frágeis entre as partículas. Ligações frágeis, por sua vez, fazem com que a resistência dos grãos formados não seja suficiente para resistir aos tombos e impactos durante o transporte e processamento do material nas etapas seguintes do

fluxo produtivo de suplementos animais, o que pode gerar problemas de fluidez e emissão de particulados.

Um equipamento de aglomeração amplamente utilizado na indústria de Fosfatos Monocálcicos e Bicálcicos é o SPINDEN, um misturador aglomerador de alta rotação (alto cisalhamento), cuja ilustração é a seguinte:

Figura 2. **SPINDEN** - Foto de divulgação Kemworks

Trata-se de um misturador horizontal de eixo único, recoberto de pás defletoras posicionadas a 45° (quarenta e cinco graus) que pode atingir velocidades de rotação de até 500 RPM. Este equipamento possui uma estrutura externa flexível para evitar os efeitos da incrustação que ocorre durante a aglomeração de materiais tixotrópicos.

Um aglomerador com estrutura rígida deve utilizar excesso de energia e ao mesmo tempo velocidades de rotação limitadas nas pontas das pás. Com o SPINDEN, os materiais tixotrópicos formam incrustações apenas até uma determinada espessura, antes que a movimentação das paredes de borracha faça com que as incrustações quebrem e sejam retiradas das paredes, o que mantém o sistema com baixa demanda de energia (SPINDEN, 1998).

Uma unidade de microgranulação com utilização do SPINDEN como equipamento aglomerador foi instalada na unidade de Cubatão da mineradora Anglo American, cujo processo foi descrito anteriormente nesta seção.

E) Diagnóstico e proposta do trabalho

Apesar de ser utilizado na indústria de DCP há vários anos, a microgranulação a partir de misturadores horizontais de alto cisalhamento possui

fundamentos pouco conhecidos, de maneira que as operações das unidades industriais sejam baseadas em conhecimentos empíricos.

Distorções de processo e os seus efeitos no processo de microgranulação são poucos conhecidos e, como consequência, os processos industriais são operados em condições sub-ótimas e o produto obtido pode não atender especificações mínimas de qualidade física.

O processamento ocorre com taxas de reciclo elevadas, limitando a capacidade e ocasionando custos desnecessários de energia.

Ocasionalmente teores excessivos de finos gerados ao longo do manuseio do produto colocam em dúvida a qualidade física dos aglomerados, uma característica do produto que não é controlado através de aspectos da reação e aglomeração do produto por falta de conhecimento de seus fundamentos.

Técnicas estatísticas de planejamento de experimentos em engenharia são úteis para se melhorar o desempenho de processos produtivos. A maioria dos processos pode ser descrito a partir das múltiplas variáveis controláveis que governam suas reações químicas e modificações físicas.

Para o caso específico do DCP podemos mencionar temperatura de granulação, vazão de polpa de calcário, densidade da polpa de calcário, umidade do produto, entre outras.

Utilizando técnicas estatísticas, pode-se determinar qual subgrupo de variáveis possui maior efeito sobre o desempenho do processo. Estas técnicas são normalmente utilizadas de maneira sequencial.

Num primeiro momento, o experimento foi feito em um ambiente complexo com muitas variáveis; um processo industrial, por exemplo, onde se buscou entender aquelas variáveis que são mais importantes para o processo.

Posteriormente, experimentos mais refinados foram utilizados para se determinar como tais variáveis devem ser ajustadas para se melhorar o processo.

Como o objetivo final consistiu a otimização, buscou-se entender os níveis de ajuste de cada variável que levavam ao melhor desempenho do processo. Para tanto, o trabalho envolveu as seguintes atividades:

- conjectura: a definição da hipótese inicial que motiva o experimento;
- experimento: o teste feito para se investigar a hipótese inicial;

- análise: a utilização de métodos estatísticos para se analisar os dados com objetividade científica quando à conclusão do trabalho elaborado e inferir padrões de resposta do processo com base na análise estatística e referências bibliográficas; e
- Conclusão: quais lições foram tiradas a respeito da hipótese inicial.

Neste trabalho foi utilizada a análise de variância com efeitos fixos, testando-se a hipótese a respeito da média do tratamento, sendo que as conclusões do teste não podem ser estendidas para tratamentos similares que não foram considerados.

Tratamento é o nome dado à situação em que um conjunto de variáveis (respostas) foi monitorado, desta maneira as conclusões tiradas a partir deste trabalho se limitam às condições estudadas e não podem ser extrapoladas.

A análise de variância foi utilizada para se testar a similaridade de efeitos de dois ou mais tratamentos distintos, para se verificar caso a mudança no tratamento tenha levado à efeitos estatisticamente diferentes.

Este trabalho se propôs desenvolver estudos experimentais com o processo de fabricação de DCP em microgranuladores horizontais de alto cisalhamento em escalas industriais. Com base nestes estudos, pretendeu-se elucidar os fundamentos básicos do processo de microgranulação atuantes, de forma a propor critérios seguros para melhoria do processo e do produto.

As hipóteses iniciais propostas foram estudadas através de técnicas de análise estatística dos dados coletados na unidade industrial de Cubatão ao longo de um ano, para se verificar o impacto das variáveis estudadas (tratamentos) sobre o processo de microgranulação (efeito).

Baseado em informações operacionais da empresa Anglo American, bem como revisão bibliográfica e conhecimento empírico operacional, os parâmetros de processos avaliados foram: o teor de sólidos na polpa de calcário, traduzidos na quantidade de fase líquida presente no interior do equipamento; umidade na saída do microgranulador; a acidez do meio reacional e o seus efeitos sobre o teor de material microgranulado produzido pelo microgranulador horizontal.

A partir dos trabalhos experimentais sobre os parâmetros acima descritos foram analisados o perfil de crescimento dos grãos e os mecanismos de aglomeração associados.

F) Objetivo

Determinar os mecanismos de granulação associados com o processo de microgranulação de DCP e o perfil de crescimento dos grãos obtidos em processo de fabricação de DCP em um microgranulador horizontal de alto cisalhamento, em função dos seguintes parâmetros operacionais: a quantidade de fase líquida, acidez do meio reacional e a velocidade de rotação do eixo central do granulador.

1 REVISÃO DA LITERATURA

1.1 Aglomeração

1.1.1 Perspectiva histórica

Como um efeito físico básico, a aglomeração existe desde que sólidos particulados formaram-se na natureza. Mecanismos de ligação entre sólidos particulados são as causas da estabilidade de solos úmidos e secos (normalmente sobre a influência de calor e pressão) que participam na formação de rochas.

A aglomeração, como um fenômeno, tem sido usada por organismos desenvolvidos desde épocas pré-históricas, animais marinhos se protegem com construção de carapaças sólidas e aves constroem ninhos.

Os seres humanos provavelmente utilizaram a aglomeração pela primeira vez com a tecnologia de fabricação de pães partindo da farinha (sólidos) e aditivos líquidos (ligantes), que depois de misturados, formatados e assados, fazem com que as ligações feitas na mistura se tornem permanentes.

A construção de abrigos permanentes iniciou-se, provavelmente, a partir da observação de animais que utilizavam para se proteger “paredes” feitas de argila seca que se fortaleciam após o processo de secagem.

A utilização de argila foi rapidamente complementada com materiais fibrosos que, após processo de formatação com moldes de madeira, deram origem aos primeiros tijolos, que mais tarde, após a utilização de técnicas mais apuradas, possibilitaram a construção das primeiras cidades na Mesopotâmia em 4.000 a.C.

Através da experiência, os humanos aprenderam que alguns materiais naturais ajudavam a curar doenças específicas. Minerais, partes de animais e plantas secas eram moídos e formulados para produzir medicamentos.

Uma vez que pós não podem ser facilmente consumidos por via oral, ligantes naturais como o mel foram adotados para mascarar o gosto ruim de alguns componentes medicinais, resultando em uma massa plástica que eram enrolados manualmente transformando-se em bolas (pílulas). Inicialmente estas bolas grudavam umas as outras, porém foi rapidamente descoberto que enrolar tais pílulas em farinha ou pólen resolvia o problema.

Como demonstrado anteriormente, a história dos processos de aglomeração se inicia há mais de 200 anos, com técnicas relacionadas à produção de materiais de construção, como tijolos, telhas, e compostos medicinais de vários formatos produzidos por antigos farmacêuticos que utilizam o mel como substância ligante.

A aglomeração estabeleceu-se em escala industrial pela primeira vez durante as industrializações do século XIX, a partir da necessidade de se beneficiar finos de carvão e minérios.

Operações de crescimento de partícula se tornaram passos elementares em vários processos industriais na primeira metade daquele século e gozou de rápida expansão nos últimos trinta anos deste período.

Alguns dos principais motivos deste rápido crescimento foram os problemas de empedramento de fertilizantes à base de nitrogênio, produto altamente demandado pela expansão da agricultura intensiva; além dos fatores ambientais relacionados à emissão de poeira, que começaram a ser discutidos naquele século, a necessidade de propriedades de escoamento que atendessem as necessidades de processamento em grande escala.

Durante estas antigas modernizações não se consideravam necessários esforços para se questionar os fundamentos dos processos de aglomeração e melhorias eram baseadas unicamente em desenvolvimentos empíricos (CAPES, 1980).

A aglomeração como uma ciência é bastante nova, com início na década de 50 do século passado, a partir da definição formal do mecanismo ligante da aglomeração, coleção de conhecimentos interdisciplinares relacionando todos os aspectos e pesquisas fundamentais que não eram mais orientadas apenas à aplicação.

Aproximadamente nesta mesma época, a primeira série de encontros de profissionais foi estabelecida exclusivamente direcionada à ciência e tecnologia de aglomeração (*International Briquetting Association* - IBA), atualmente chamada de *Institute for Briquetting and Agglomeration* (IBA). Desde este período a ciência, tecnologia e utilização apresentou rápido crescimento (PIETSCH, 2008).

Em 1957, sob a liderança do professor Hans Rumpf, na Universidade Técnica de Karlsruhe, Alemanha, a disciplina de Tecnologia de Partículas foi introduzida como uma área da ciência, compreendendo as atividades

interdisciplinares de investigação, processamento e manuseio de partículas sólidas assim como as interações de tais partículas.

No desenvolvimento da área que utilizam os processos de aglomeração há atualmente alta tecnologia envolvida, como os processos de recobrimento, que não são úteis somente para a modificação de características de superfície e controle de dispersão e dissolução de medicamentos, mas também atingir propriedades semelhantes em agroquímicos e insumos de alimentação animal e humana.

1.1.2 Benefícios e utilidade

Os processos de crescimento são utilizados em diversas indústrias com diferentes resultados desejados de cada aplicação. Em cada caso, a substituição de pós por aglomerados traz diversos benefícios comuns, quais sejam:

- produção de formatos específicos úteis para cada aplicação: esferas;
- provisão de uma quantidade definida (medição): administrar remédios em quantidades definidas por comprimidos;
- redução de perdas devido à formação poeira: briquetagem de finos;
- evitar segregação de materiais em misturas: sinterização de finos na indústria siderúrgica;
- melhorar a aparência física: produção de combustíveis sólidos (Briquetes);
- redução de empedramento: granulação de fertilizantes;
- melhorar características de escoamento: granulação de argilas;
- aumentar a densidade aparente dos materiais: redução de custo de estocagem e transporte;
- reduzir risco de manuseio: produção de soda cáustica em placas;
- controle de solubilidade: produção de alimentos “instantâneos”;
- controle de porosidade: pelletização de catalisadores;
- melhoria na transferência de calor: aglomeração de minérios e vidros na alimentação de fornos;
- separação de misturas multicomponentes: aglomeração seletiva de substâncias combustíveis no carvão; e

- remoção de particulados em líquidos: floculação através de pontes poliméricas.

Especificamente dentro da indústria de fertilizantes e ração animal derivadas de fosfato, alguns dos pontos listados acima possuem maior relevância. Geralmente, partículas menores e/ou mais densas se concentram na base de um recipiente ou pilha, sendo que as partículas maiores e/ou com menor densidade se concentram no topo deste mesmo recipiente ou embalagem. A indústria de fertilizante e de sais minerais é baseada na mistura de macro e micronutrientes, produzidos na maioria das vezes por diversos fornecedores, que após misturados não devem segregar durante o transporte ou manuseio, pois isto iria desequilibrar formulações preparadas para aplicação em específicas culturas (plantas) ou na alimentação de uma determinada criação (animais).

Os pós produzidos nas reações químicas ácido-base, muito comuns na produção de fertilizantes e ração animal, possuem tamanho pequeno e formato irregular que os fazem ser muito aderentes (coesivos) e não permitem uma boa fluidez.

Praticamente todas as fábricas misturadoras de fertilizantes e sais minerais utilizam equipamentos de transporte e misturas, que se não forem alimentados com produtos de alta fluidez enfrentarão problemas de disponibilidade, causado pela constante necessidade de intervenções para limpezas. Além disso, a aplicação mecanizada de fertilizantes no solo exige que o produto fosfatado não tenha características coesivas que possam atrasar a adubação do solo.

Em geral, os sais fosfatados são substâncias higroscópicas que possuem alta tendência de empedramento por recristalização de sua superfície em ambientes úmidos e quentes. O processo de granulação veio como uma ação para redução da área de contato entre as partículas, reduzindo assim o risco de empedramento.

1.1.3 Fundamentos de aglomeração

O fenômeno de crescimento por aglomeração tem como característica principal a formação de partículas maiores, através da junção de grãos sólidos unidos por forças físicas ou através de ligantes, substâncias que se aderem química ou fisicamente na superfície, formando uma ponte entre as partículas originais.

Entretanto, este não é sempre o caso, uma vez que o crescimento pode se dar por solidificação de lamas concentradas ou fundidas que formam sólidos cristalinos ou amorfos.

Quando o aumento de tamanho se dá pela formação de sólidos cristalinos (cristalização), uma partícula formada previamente, chamada de “semente”, cresce a partir da precipitação de elementos solubilizados em um licor mãe que forma estruturas cristalinas na superfície da semente, num processo regido por mudanças nas propriedades da solução mãe ou condições do ambiente. Já no caso de solidificação de fundidos, o material fundido é dividido em gotas que são solidificadas em seguida por resfriamento.

Um critério que deve ser atendido em todos os métodos de aglomeração, independente do fundamento, é que o produto deve ser uma massa sólida com ligações cujas forças não sejam fracas ou transientes. A dureza dos materiais formados deve satisfazer os requisitos mínimos de cada operação para que os grãos resistam às condições de manuseio e processamento dos processos seguintes na cadeia produtiva.

A dureza do material é uma propriedade que depende prioritariamente do mecanismo de ligação entre as partículas, descritos por H. Rumpf (PIETSCH, 2008) e classificado em cinco categorias, indicadas e ilustradas abaixo:

- pontes sólidas (Sinterização, fundição parcial, reação química, ligantes endurecedores, recristalização);
- pontes líquidas (ligantes viscosos e camada de adsorção);
- tensão de superfície e capilares;
- forças de atrações entre sólidos (forças moleculares, elétricas e magnéticas);
- ligações de intertravamento:

Figura 3. **Mecanismos de ligação: Pontes sólidas (a) ; Ponte Líquidas (b); Forças Capilares (c) ; Forças de Atração entre sólidos (d) e Intertravamento (e)**

Uma vez que todos os mecanismos de ligação se baseiam em interações moleculares em suas superfícies e interfaces; a estrutura, as características físico-químicas e a distância entre os pontos de ligação são fatores de grande importância para um material possuir ou não a capacidade de aglomeração.

Normalmente a presença de ultrafinos facilita o processo de aglomeração de partículas mais grossas. Finos que estão em suspensão no meio líquido utilizado para o processo de aglomeração se acumulam nos pontos de ligação durante o processo de secagem, formando pontes sólidas que são unidas por forças moleculares. Os finos secos podem preencher áreas com grande energia de superfícies como buracos e depressões, reduzindo assim a distância entre partículas maiores e aumentando as forças de atração (PIETSCH, 2008).

Sabe-se que o mecanismo de aglomeração por intertravamento é presente em meios com a utilização de alta pressão, como o processo de compactação. Já as forças de atração entre os sólidos diminuem rapidamente com a distância entre os pontos de contato, o que faz com que este mecanismo seja importante em meios de aglomeração de ultrafinos e nano partículas, que não é o foco deste estudo.

Em materiais que possuem alta solubilidade ou baixo ponto de fusão, a introdução de umidade, juntamente com forças dinâmicas, compressão e cisalhamento, são convertidas em energia térmica na superfície da partícula ativando as propriedades ligantes inerentes às características destes materiais.

Sob tais condições, a maleabilidade da superfície do material é aumentada e o contato entre as rugosidades formadas criam pontes sólidas entre as partículas geradas pelo processo de recristalização (partículas com alta solubilidade) ou resolidificação (partículas com baixo ponto de fusão).

Apesar da disponibilidade destes mecanismos “naturais” de ligação, algumas vezes não se encontram métodos economicamente viáveis de processar materiais específicos para formar produtos com a dureza necessária.

A moagem, para aumentar as forças intermoleculares, seguida de aquecimento até temperaturas de recristalização ou fusão, pode tornar o processo muito caro, inviabilizando tal rota. Nestes casos, a utilização de substâncias ligantes, como óleos, pode resolver o problema.

Existe uma série de possíveis substâncias ligantes, orgânicas ou inorgânicas, cuja aplicação irá depender da utilização final do produto aglomerado. Para fins farmacêuticos ou alimentícios, somente materiais oficialmente aprovados podem ser usados.

Para produção de DCP microgranulado a utilização de substâncias ligantes externas é opcional, uma vez que a reação química e processos de recristalização estão intensamente presentes durante a passagem do produto pelo microgranulador. A fase monocálcica da reação entre o calcário e o ácido fosfórico possui alta solubilidade, o que faz com pontes líquidas formadas se recristalizem durante o processo de secagem ou conversão do meio reacional para fase bicálcica.

Consequentemente, existem fortes indicativos de que a aglomeração do DCP possui dois mecanismos principais: em um primeiro momento, a formação de pontes líquidas, que se consolidam em pontes sólidas e em um segundo momento.

1.1.4 Fundamentos teóricos

Uma distinção deve ser feita entre sistemas onde a ligação é feita no ponto de contato entre as partículas e aqueles em que o espaço vazio está parcial ou completamente preenchido de uma substância que garantirá transferência de forças de superfície (líquidos ligantes).

A tensão média de um aglomerado sólido pode ser estimada em um modelo baseado nas seguintes premissas:

- uma grande quantidade de ligações coexistem em um corte transversal (representado na figura 4);
- uma distribuição estatística das ligações existe na seção de fratura do aglomerado; e

- a tensão média entre partículas individuais pode ser substituída pelo valor médio aplicado através de todo o conjunto.

As considerações estatísticas produzem a seguinte equação:

$$\text{Equação 1. } \delta_T = \frac{9}{8} \times \frac{1-\epsilon}{\pi d^2} \times k H$$

Onde δ_T é a tensão média por unidade de área da seção transversal, ϵ é a fração de vazios no conjunto, d é o diâmetro das partículas esféricas, k é o número médio de pontos de contato entre uma esfera e as esferas adjacentes e H é a tensão de um única ligação (CAPES, 1980).

Figura 4. **Representação esférica das partículas**

A Equação 1 indica os principais parâmetros que determinam a tensão de um aglomerado com a ligação feita no ponto de contato. Sua utilização requer conhecimento da tensão de uma única ligação e de ϵ , d e k . A fração de vazios é obtida da densidade aparente do aglomerado ρ_b , e da partícula sólida ρ_s e o diâmetro d é conhecido por análise microscópica.

$$\text{Equação 2. } \epsilon = 1 - \frac{\rho_b}{\rho_s}$$

O número de ligações, k , representa um problema para este modelo. Embora k seja uma função não somente da fração de vazios, mas também do arranjo de empacotamento, números obtidos experimentalmente podem ser correlacionados diretamente com a porosidade, como uma aproximação. Rumpf usou a seguinte expressão:

Equação 3. $k\varepsilon \cong \pi$

Ao ser substituído na equação 1:

Equação 4. $\delta_T \cong \frac{9}{8} \times \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \times \frac{H}{d^2}$

Na prática, o valor de H não pode ser calculado utilizando a teoria devido à grande variedade de força envolvida na interface molecular. Através de cálculos aproximados, Rumpf (RUMPF, 1962) concluiu que as forças eletrostáticas têm influência desprezível na dureza dos aglomerados. Goldstick (GOLDSTICK, 1962) estimou que a máxima tensão entre partículas causada por atração magnética pode ser várias vezes maior que a máxima força causada por forças eletrostáticas, mas mesmo assim é pequena quando comparada com as fracas forças de Van der Waals.

Para regimes aglomerados de sistemas esféricos com ligações líquidas, as forças coesivas são originadas pela tensão superficial dos líquidos e da deficiência de pressão criada dentro da fase líquida pela curvatura da superfície do líquido (CAPES, 1980).

Em baixos níveis de líquidos (baixa umidade), pequenos anéis na forma de lentes são formados no ponto de contato entre as partículas; este estado, chamado de pendular, é formado quando o percentual de vazios (poros) ocupado por líquidos atinge 18,2% para arranjos cúbicos de partículas e 24,3% (vinte e quatro vírgula três) para arranjos romboédricos.

Figura 5. **Ligação com líquidos; níveis de ocupação entre partículas. Pendular (A); Funicular (B); Capilar (C); Partículas dentro de gotas (D)**

No estado pendular as forças de ligação podem ser calculadas através das forças coesivas entre as partículas (H). O valor de H é função da tensão superficial do líquidos (γ) do diâmetro da esfera (d) considerada no modelo e da complicada função F (Θ , a/d).

Piestch (PIETSCH, 1969) sugere que a função F (Θ , a/d) pode permanecer constante no valor médio 2, pois para valores constantes de γ e d a tensão entre partícula permanece aproximadamente constante à medida que o nível de umidade do conjunto vai reduzindo. A partir destas observações a equação 4 pode ser colocada em função da tensão superficial do líquido utilizado.

$$\text{Equação 5. } \delta_T \cong \frac{9}{4} \times \frac{1-\epsilon}{\epsilon} \times \frac{\gamma}{d}$$

1.1.5 Testes de dureza

Duas diferentes categorias de testes destrutivos podem ser utilizados para avaliar a tensão de ligação dos aglomerados (dureza). O primeiro grupo é composto pelas medições diretas da dureza, úteis para pesquisas sobre a natureza fenomenológica das ligações entre partículas. Já o segundo grupo envolve testes de compressão, impacto, abrasão e atrito que não são muito úteis para o ponto de vista fenomenológico, mas são bastante aceitos pela indústria por sua facilidade e simplicidade de definição de padrões de qualidade, necessários para os processos seguintes.

O teste de compressão diametral é um dos testes indiretos de tensão que vem sendo usado há anos em comprimidos farmacêuticos e grãos de fertilizantes. Neste teste, um grão ou pastilha é comprimido no eixo de seu diâmetro entre duas placas. Existe uma tensão de magnitude constante, que empurra a parede do grão contra as placas, e pode ser calculada a partir da carga de ruptura do grão (aglomerados na forma de bola) pela seguinte equação:

$$\text{Equação 6. } \delta_C = \frac{L}{\frac{1}{4}\pi D^2}$$

σ = Dureza a compressão
L = Carga de Ruptura
D= Diâmetro da pastilha ou do grão

Este teste é amplamente utilizado como índice de qualidade do aglomerado. Na pelletização de minério de ferro ou granulação de fertilizantes, os próprios operadores podem realizar estes testes com equipamentos portáteis onde se carrega um único grão para testar o ponto de ruptura.

Na indústria de fertilizantes, o principal motivo para o desenvolvimento de produtos granulados foi a necessidade de se reduzir o contato entre as partículas para se reduzir a tendência de empedramento. Se a dureza do grão é muito baixa, as propriedades de escoamento do material podem ficar prejudicadas pelo empedramento causado pela degradação dos grânulos.

Como já mencionado, os testes de compressão são amplamente utilizados devido à rapidez e simplicidade. A relação entre a tensão do grão- σ_T e sua resistência à compressão- σ_C pode ser entendida através do modo de falha de um grão esférico. Durante a compressão áreas planas são produzidas nas duas extremidades onde as forças de compressão são aplicadas. Neste momento uma grande tensão localizada age sobre as forças de ligação interna das partículas que constituem o grão, fazendo com que estas ocupem pontos de vazios e cisalhem umas às outras. Surge, então, uma abertura na face comprimida, fazendo com que a fenda se propague e divida o grão em dois hemisférios.

Rumpf (RUMPF, 1962) encontrou para pellets de calcário a relação entre tensão e compressão, um valor aproximado de 0,6 para valor de tensão compreendidos entre 0,2 e 0,85 Kg/cm².

Figura 6. Relação entre forças de tensão e compressão para pellets de calcário

Orr (ORR, 1966) afirma que, devido às fricções internas causadas pelos testes de compressão, uma relação linear entre δ_T e δ_C não é esperada; porém à medida em que a dureza do grão vai aumentando, a razão entre as duas grandezas se aproxima da unidade, resultado que condiz com as observações de Rumpf.

Figura 7. Típicas durezas de compressão de vários materiais aglomerados esféricos (CAPES, 1980)

Conforme descrito nas equações 5 e 6, as principais variáveis que afetam a resistência à compressão de um grão são a natureza das ligações, a razão de vazios no interior do grão e o tamanho das partículas que constituem o grão.

1.1.6 Mecanismos de aglomeração

Partículas finas podem rapidamente ser granuladas a partir da adição de uma fase líquida e movimentos que criem colisões entre as partículas. A fase líquida pode ser água ou qualquer solução cujas tensões capilares criem ligações entre as partículas ou aglomerados previamente formados.

Na indústria existem dois grandes grupos de equipamentos que realizam as colisões mencionadas anteriormente. O primeiro e mais comum é a aglomeração por tombo, onde discos e tambores rotativos são usados para rolar ou cascatear o

produto em seu interior; o segundo grupo, objeto de estudo deste trabalho, é relativo aos misturadores horizontais.

Independente do equipamento utilizado para realizar as colisões, os aspectos fundamentais do processo de nucleação e crescimento são mantidos e o mecanismo de aglomeração dependerá das características do material e do processo utilizado.

Em um primeiro estágio da aglomeração via úmida, o material farelado está na forma de agregados frágeis, que se juntam em núcleos nos primeiros estágios de agitação, formando as chamadas sementes. Estas sementes são frágeis, pois a energia cinética de impacto durante as colisões é baixa, formando poucos pontos localizados de aderência entre as partículas.

Por este motivo vários dos núcleos formados se desintegram durante o processo de agitação, fazendo com que esta primeira etapa seja a mais lenta de todas. A tensão superficial do líquido ligante é responsável por este fenômeno, motivado pela redução da energia livre do sistema que acompanha a redução da interface líquido ar durante o processo de aglomeração.

O fenômeno de nucleação acontece de forma mais acelerada em partículas finas e seu produto pode ser aglomerados de até 2mm de diâmetro, dependendo das condições.

Por ser a etapa que consome mais tempo em um processo de aglomeração, é comum em processos contínuos, ou em batelada que partículas já nucleadas sejam retornadas ou mantidas no equipamento aglomerador para participarem ativamente dos mecanismos de crescimento que sucedem a nucleação.

O retorno de sementes também é utilizado para prevenir o processo indesejado de aglomeração seletiva, que ocorre porque os finos possuem tendência de se aderir uns aos outros, fazendo com que o meio fique heterogêneo. As sementes mantidas no sistema são utilizadas para destruir núcleos formados pela aglomeração seletiva, mantendo assim a uniformidade do meio.

A partir da nucleação, o processo de crescimento de grão pode continuar ocorrendo por dois mecanismos distintos, a coalescência ou o crescimento em camadas. Ambos os mecanismos secundários ocorrerão simultaneamente no meio, porém de, maneira geral, um deles irá prevalecer. Em meios onde existam partículas uniformes maiores que $70\mu\text{m}$, a aglomeração acontece em camadas; já em meios onde finos passantes em 325 mesh Tyler são predominantes, ou o meio possui

granulometria heterogênea, o mecanismo predominante é por coalescência (CAPES, 1980).

Figura 8. **Mecanismos de aglomeração**

Agglomerados formados por coalescência, ou por camadas, podem ser identificados por sua aparência. Grãos formados em camadas tendem a ter formatos esféricos mais suaves, sem a presença de pontas. Ao se examinar seu interior é possível perceber em suas seções uma estrutura em camada na forma de “cebola”. Grânulos formados por coalescência são mais irregulares e possuem estruturas internas na forma de “cachos”.

Uma equação genérica de boa precisão para se prever a necessidade de umidade (W) durante o processo de aglomeração não está disponível, pois uma grande gama de fatores afeta este parâmetro. Seguem alguns deles:

- (a) características de “molhabilidade” do sistema sólido/líquido;
- (b) solubilidade dos sólidos;
- (c) condições de agitação;
- (d) propriedades dos líquidos – viscosidade, tensão superficial etc.;

- (e) propriedades dos sólidos – formato, tamanho, plasticidade etc.; e
- (f) fração dos poros internos ocupado por líquidos.

Entretanto, uma equação foi ajustada para alimentação de sólidos maiores que 30µm, e vários dados disponíveis na literatura na faixa de densidade de sólidos entre 1 e 6 g/cm³ e para líquidos com densidade próxima de 1 g/cm³ (CAPES, 1980).

$$\text{Equação 7. } W = \frac{1}{1+2,17(\rho_S/\rho_L)}$$

Deve ser destacado que a fase líquida total do sistema, durante a aglomeração, não é composta somente de quantidade de água presente nele, mas também do material sólido que pode combinar-se com as diversas soluções contidas no sistema.

Materiais com alta solubilidade na presença de água são convertidos em solução, o que faz com que fases líquidas diferentes da água estejam presentes no meio. Este fenômeno faz com que a temperatura passe a ser um parâmetro de grande importância para se determinar a necessidade de umidade no sistema sendo granulado. Esta relação entre temperatura e umidade dá origem a uma importante correlação muito utilizada na indústria de fertilizantes, o diagrama Umidade x Temperatura.

Figura 9. **Típico diagrama Umidade-Temperatura específico para cada composição de fertilizantes. (CAPES 1980)**

1.1.7 Cinética de crescimento

Para todos os métodos e equipamentos de aglomeração o crescimento é uma função do tempo, e obviamente são desejados altos níveis de fluxos internos com altas velocidades de crescimento de partícula que adéquem os equipamentos utilizados às propriedades dos materiais de cada aplicação.

Experimentos conduzidos em laboratório, para aglomeração por tombo (tambor rotativo) demonstrou que os fatores que mais influenciam a taxa de crescimento de um grão são (SASTRY; FUERSTENAU, 1973):

- (a) fase líquida contida na alimentação sólida (Solução ligante);
- (b) velocidade de rotação do tambor (Métodos de agitação);
- (c) carga interna no tambor;
- (d) tamanho e distribuição granulométrica da alimentação sólida;
- (e) tensão superficial do líquido utilizado; e
- (f) presença de sementes.

Foi descoberto que para sistemas com grânulos grandes (presença de sementes), que utilizam predominantemente o mecanismo de crescimento em camadas, possuem crescimento linear ao longo do tempo. Por outro lado, grãos pequenos que crescem por coalescência são não lineares (KAPUR, 1972).

A taxa de crescimento depende das habilidades dos materiais se deformarem e se juntarem durante condições de agitação que levam ao impacto. Na aglomeração úmida, o crescimento ocorre devido à plasticidade dos materiais e à “molhabilidade” da superfície. Consequentemente, pequenas variações no teor de líquido nas misturas levam a grandes mudanças de plasticidade dos sólidos e na habilidade de se criar ligações entre partículas (CAPES, 1980).

Experimentos desenvolvidos por Capes (CAPES, 1965) mostram que a relação entre umidade (w) e taxa de crescimento (k) pode ser desenvolvida a partir de relações semi-logarítmicas, através da seguinte equação, cujos parâmetros a e b são obtidos experimentalmente:

$$\text{Equação 8. } k = a \exp(bW)$$

Figura 10. **Relação entre a taxa de crescimento e a quantidade de fase líquida (CAPES, 1965)**

A cinética de granulação pode ser drasticamente melhorada através da adição de sementes recicladas. Estes núcleos rapidamente coletam os finos do sistema pelo mecanismo de crescimento em camadas, uma vez que a ligação líquida pendular entre partículas fica maior à medida que a diferença entre o tamanho das partículas envolvidas aumenta.

Existe também uma tendência geral de que uma quantidade maior de líquido precisa ser utilizada no processo à medida que o tamanho das partículas é reduzido. A explicação para que a necessidade de líquido esteja relacionada com o tamanho inicial das partículas está no fato de que a aglomeração é um processo baseado na formação de pontes líquidas que depende diretamente da área superficial dos sólidos, que para partículas finas é maior (MASON; CLARK, 1965).

Balanços de massa e populacional são amplamente utilizados para estudar e descrever as condições onde cada meio apresenta maior sucesso no crescimento de partículas. Modelo em que deverá ser descrito cada material sendo processado por um específico equipamento, como leitos fluidizados, misturadores de alta velocidade ou tambores rotativos.

1.1.8 Equipamentos de aglomeração por tombo

a) Aglomerador de prato

O aglomerador de pratos (ou disco) é uma simples superfície plana inclinada no formato de uma panela rasa que possui um padrão típico de movimento circular. Ele é caracterizado pelo método de classificação próprio, onde apenas as partículas de maior diâmetro são descarregadas sobre a contenção.

Figura 11. Pratos granuladores. Indústria de pelotização de minério de ferro

Existem poucas aplicações em larga escala deste tipo de equipamento, sendo a mais comum a pelotização do minério de ferro, onde uma alimentação extremamente uniforme e fina ($< 40\mu\text{m}$) e a produção de grânulos grandes (12,5mm) produzem um sistema com ótima operacionalidade.

b) Aglomerador de tambor

Este representa o tipo mais simples de equipamento para aglomeração por tombo, utilizado na indústria para processamento de grandes quantidades de materiais em ambientes agressivos, onde equipamentos com baixa sofisticação são necessários. Por este motivo o tambor possui extensa aplicação na indústria de fertilizantes químicos.

Este equipamento consiste em um tambor cilíndrico de aço com uma leve inclinação direcionando o material para a extremidade de descarga. Anéis de retenção são normalmente utilizados nas extremidades de alimentação e descarga,

para evitar transbordos pelo lado de trás do tambor e controlar a altura do leito no interior do equipamento (tempo de residência).

Figura 12. **Tambor Granulador**

Uma das principais diferenças entre os granuladores de prato e tambor consiste em que neste último toda a massa do leito se movimenta em direção à descarga do equipamento, não havendo uma classificação em seu interior. Uma vez que o material na descarga deste tipo de equipamento possui uma ampla distribuição granulométrica, este trabalha tipicamente em circuito fechado com uma etapa intermediária de classificação e moagem.

c) Misturadores aglomeradores

O movimento irregular requerido para misturas de partículas sólidas também produz condições ideais de crescimento de partícula por coalescência.

As condições de qualquer misturador podem ser ajustadas para que a distribuição granulométrica seja estabilizada pelo processo de aglomeração. Normalmente isto pode ser realizado no mesmo equipamento de mistura através do controle de adição de solução ligante. Como ligantes são normalmente líquidos, aglomerados úmidos são formados, o que requer etapas posteriores de secagem ou cura antes que eles possam ser armazenados ou manuseados.

Para aplicações em batelada em ambientes que exigem extrema higiene como no caso de indústrias farmacêuticas todos estes passos podem ser realizados em um único equipamento evitando, assim, contaminação do produto ou do ambiente.

Figura 13. **Mecanismo de crescimento por coalescência com adição externa de líquido ligante**

Literalmente todos os misturadores podem ser modificados para operar como aglomeradores. O movimento relativo das partículas necessário para se obter uniformidades do meio é o mesmo que causa a colisão umas com as outras. Este contato pode causar coalescência e aglomeração se os requisitos deste processo forem atendidos. Em alguns casos isto ocorre devido às fracas forças de Van-der-Waals, ou pela ação de substâncias ligantes presentes no meio ou adicionadas ao sistema.

Introduzir um líquido uniformemente sobre o leito sólido não é tão fácil como parece. Normalmente este líquido é lentamente dosado no leito e é importante que áreas não sejam “umectadas” em excesso. Para evitar este problema, soluções ligantes podem ser introduzidas com o auxílio de sprays que utilizam bico para atomizar o líquido sobre a partícula sólida.

A adição de fase líquida não deve molhar as paredes do equipamento ou suas partes móveis, pois este é o principal motivo do processo de incrustação que faz com que a operação seja interrompida para limpeza (REYNOLDS et al., 2007).

d) Misturadores de alto cisalhamento

Os misturadores de alto cisalhamento são caracterizados por um leito estacionário onde partes móveis (pás ou laminas) causam o movimento da carga de partículas.

O tipo mais simples desta categoria são os misturadores horizontais de eixo duplo, conhecidos como *Pug Mills*, com uma base semicircular conectada em paredes externas verticais e uma cobertura plana. Os eixos possuem uma série de pás que se movimentam de forma relativamente lenta (50-100 RPM), motivo pelo

qual o *Pug Mill* é considerado um equipamento na transição entre misturadores de baixo e alto cisalhamento.

O primeiro misturador de alto cisalhamento utilizado para aglomeração possui sua patente datada de 1934 através do misturador granulador da empresa Eirich (PIETSCH, 2008). A patente descreve um sistema particulado sendo misturado por uma panela rotativa de fundo plano com ferramentas rotativas girando em fluxo contrário ao da panela.

Figura 14. **Pug Mill e Misturador de alto cisalhamento patenteado pela Eirich**

A partir daí várias outras patentes surgiram dentro do conceito de mistura/aglomeração por alto cisalhamento utilizando cascos cilíndricos horizontais estacionários com eixos centrais, como o misturador de pinos, tipo de aglomerador que utiliza pinos ou pás de diversos formatos que podem ser distribuídos em linha reta ou em espiral.

Figura 15. **Misturador aglomerador de pinos, com distribuição reta e espiral**

É essencial conhecer as características de fluxo de materiais particulados em misturadores de alta velocidade para se entender a mistura, a frequência e intensidade das colisões entre as partículas. Alguns estudos recentes sobre aspectos quantitativos e qualitativos desta característica de fluxo foram realizados.

Para o caso de misturadores de eixo horizontal, investigações foram feitas por Forrest (BRIDGWATER et al., 2004) utilizando técnicas de rastreamento de partículas por emissão de pósitrons (PEPT), para entender a movimentação de partículas em equipamentos de escala reduzida. Para granulação úmida para baixa (78 RPM) e alta rotação (150 RPM), o leito das partículas é observado. Este trabalho explica que o estado do leito é controlado pela fração percentual de tempo que o sistema permanece fora da ação das pás que passam pelo leito.

Schaefer (SCHAEFER et al., 1993) descobriu que a velocidade do impelidor não produz mudanças significativas na porosidade interna do grão; e Knight (KNIGHT et al., 2000) notou que em altas velocidades de rotação o crescimento dos grãos é limitado pelo processo de quebra das partículas formadas.

A velocidade das pás no interior do granulador é a principal responsável por adição de energia ao sistema e a influência desta energia de impacto dependerá das características físicas dos materiais processados.

No caso de baixa plasticidade estes impactos serão convertidos em quebras, enquanto que no caso de alta plasticidade o impacto causará deformação dos grãos. Isto explica porque, em alguns casos, a redução na velocidade das pás resulta no aumento do tamanho médio dos grãos.

A influência da energia alimentada no sistema (velocidades de rotação) sobre o crescimento das partículas foi examinada por Knight e a figura 16 indica que, para velocidades entre 450 e 800 RPM, a taxa de crescimento é proporcional à quantidade de energia alimentada. Entretanto ao se elevar a velocidade para 1500 RPM a taxa foi reduzida.

Este fato foi explicado pelos autores como consequência do processo de quebra neste nível de velocidade (KNIGHT et al., 2000).

Estes valores de referência são validos apenas para o meio estudado, mas indicam a existência de uma velocidade máxima de trabalho para o tipo de material em processamento (REYNOLDS et al., 2007).

Figura 16. Dependência do tamanho da partícula com o nível de energia alimentado ao sistema através da velocidades das pás. (KNIGHT et al., 2000)

O reator SPINDEN, objeto do estudo, possui rotação variável, proporcionando altas velocidades de pontas. O tamanho D50 das partículas é inversamente proporcional à velocidade de ponta e o SPINDEN produz tamanhos entre 0,8 e 3,5mm dependendo da velocidade de rotação do eixo (SINDEN, 1988).

1.2 Propriedades do Fosfato Bicálcico

Dependendo das condições de precipitação, como temperatura, nível de supersaturação, pH e concentração inicial dos reagentes, pode-se obter diferentes fases de fosfato de cálcio.

Um deles é o fosfato bicálcico dihidrato ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) nomeado de DCP. A cristalização reativa do DCP foi estudada por Ferreira (FERREIRA et al., 2003) em um sistema aquoso $\text{CaO} - \text{H}_2\text{O} - \text{P}_2\text{O}_5$. A primeira fase a ser formada é a Hidroxiapatita ($\text{Ca}_5\text{OH}(\text{PO}_4)_3$), que é a forma menos solúvel na solução. O aparecimento e crescimento de cristais de DCP é dado em condições que termodinamicamente favorecem a Hidroxiapatita. Entretanto, como o DCP se cristaliza muito mais rápido que a Hidroxiapatita, nas condições de pH onde se têm o equilíbrio meta estável, os cristais de DCP são formados após um momento de coexistência destes dois compostos (FERREIRA et al., 2003).

Neste mesmo trabalho, a curva de solubilidade do DCP foi traçada a partir de dados experimentais, demonstrando a solubilidade inversa do DCP em relação à temperatura, ou seja, quanto maior a temperatura do sistema menor a solubilidade do DCP.

Figura 17. Solubilidade experimental e publicada do DCP a diferentes temperaturas e pH (FERREIRA et al., 2003)

Outro trabalho de avaliação do mesmo sistema $\text{CaO} - \text{H}_2\text{O} - \text{P}_2\text{O}_5$ foi realizado com o foco de se investigar o comportamento do fosfato monocálcico e do fosfato bicálcico em solução (CLARK, 1930) (Clark 1930).

Figura 18. Isotermas a 100°C, 50,7°C e 25°C

Através deste diagrama demonstra-se como a relação $\text{CaO} / \text{P}_2\text{O}_5$ e a temperatura possuem forte influência sobre a composição do sal cristalizado a partir da reação entre o calcário e o ácido fosfórico.

Na indústria química a nomenclatura da relação Ca / P é definida pela razão mássica destes dois componentes no fosfato bicálcico. O fosfato monocálcico (MCP) possui relação molar Ca / P de 1:2 enquanto o fosfato bicálcico (DCP) possui relação molar 1:1. Ao se passar tais relações para a base mássica têm-se os valores de 1,294 para o DCP e 0,647 para o MCP.

Como várias fases de sais de fosfato de cálcio podem coexistir no produto de uma reação química, pode-se forçar a relação Ca / P para valores que privilegiam a formação do DCP ou do MCP. Na indústria química em geral, valores desta relação mássica são estabelecidos entre 1,23 e 1,30 para se controlar a solubilidade em água do produto.

A fase MCP possui alta solubilidade em água (1,8g / 100g H_2O) quando comparada ao do DCP (0,0043 g / 100 g H_2O), fazendo com que o primeiro facilite o processo de granulação e, ao mesmo tempo, cause problemas de empedramento e reatividade durante a mistura deste sal com outros componentes de misturas minerais.

Devido à diferença de solubilidades destas duas fontes de fósforo, o método mais rápido para análise do teor de MCP no DCP é através da análise gravimétrica da fração solúvel de P contida no sal.

Os produtos comercializados para fins de nutrição animal possuem especificação técnica de 15% de fase monocálcica, ou seja, no máximo 15% do teor de fósforo contido é solúvel em água.

Para se controlar este parâmetro de qualidade utiliza-se o pH do sal produzido, que é uma indicação indireta da relação Ca / P utilizada e do teor de fase monocálcica contida no sistema. O pH do meio acompanha a evolução da reação à medida em que os íons de cálcio dispersos no meio aquoso são precipitados. Abaixo segue a curva de solubilidade de sais de fosfato, entre eles o fosfato bicálcico dihidrato (DCPD) sobre a influência do pH.

Figura 19. Variação da solubilidade de sais de fosfato com o pH à 25°C

Empiricamente se estabeleceu na indústria o padrão de pH 5,0 para que o produto obtenha níveis de MCP que não comprometam a qualidade do DCP utilizado para fins de suplemento animal.

1.3 Análise Estatística Multivariada

A necessidade de se entender a relação entre diversas variáveis, quando um pacote de milhares de dados industriais ou experimentais estão disponíveis, é uma tarefa difícil por natureza. Assim, é indispensável a utilização de técnicas e ferramentas estatísticas na coleta de observações que direcionem ao entendimento da relação entre diversas variáveis a serem estudadas simultaneamente.

O conjunto destas técnicas é chamado Análise Estatística Multivariada, cujo objetivo é simplificar os bancos de dados disponíveis, agrupar, investigar a relação entre variáveis, com definição de modelos que prevejam o comportamento de variáveis frente a observações passadas e a construção de hipóteses (JOHNSON, 2007).

1.3.1 Identificando e eliminando *outliers*

Na maioria dos bancos de dados pontos se destacam do conjunto amostral por ser muito grande ou pequeno em relação às demais observações. Pontos fora da curva são mais facilmente identificados visualmente, sempre que possível. Nestes casos deve-se procurar sempre por pontos que estão longe dos outros em diagrama de pontos ou gráficos de informações binários de variáveis a se analisar.

Figura 20. Exemplo de diagrama de pontos

A literatura sugere que alguns passos sejam seguidos para que sejam identificados e eliminados estes *outliers*. Conforme já mencionado, o diagrama de pontos deve ser feito inicialmente, seguido de gráficos de todas as combinações binárias das variáveis que se deseja analisar. A representação de dados no formato de gráficos bidimensionais múltiplos facilita a visualização e a análise de diversas variáveis ao mesmo tempo.

Figura 21. Exemplo de gráficos bidimensionais múltiplos

O terceiro passo deve ser o cálculo dos valores padronizados para cada um dos valores da matriz de dados $n \times p$, onde n representa o número de informações para cada uma das p variáveis a se analisar.

$$\mathbf{X} = \begin{bmatrix} x_{11} & x_{12} & \cdots & x_{1k} & \cdots & x_{1p} \\ x_{21} & x_{22} & \cdots & x_{2k} & \cdots & x_{2p} \\ \vdots & \vdots & & \vdots & & \vdots \\ x_{j1} & x_{j2} & \cdots & x_{jk} & \cdots & x_{jp} \\ \vdots & \vdots & & \vdots & & \vdots \\ x_{n1} & x_{n2} & \cdots & x_{nk} & \cdots & x_{np} \end{bmatrix}$$

Chamamos a matriz dos valores padronizados, matriz Z . Onde Z_{np} é função da média e desvio padrão das observações de cada variável analisada:

$$\text{Equação 9.} \quad z = \frac{x - \text{média}}{dp}$$

Na matriz Z devemos procurar valores muito grandes (positivos) ou pequenos (negativos). Como regra geral, procura-se por valores com módulo acima de 3,5, o que indica valores fora da área de controle referente a 3,5 desvios padrões do conjunto de amostras.

1.3.2 Controle estatístico de processos (CEP)

Dentre as ferramentas mais reveladoras utilizadas para se entender o processo que se está medindo estão os gráficos de controle. Walter Shewart apresentou gráficos de controle pela primeira vez em 1924, criados com o propósito de se monitorar processos e separar em duas categorias as variações encontradas em um processo (SYE, 2004). Essas categorias são:

- causas comuns de variação: variações esperadas em um processo, também chamadas de variação “normal” ou “aleatória”. São as variações naturais do processo; e
- causas especiais de variação: variação decorrente da influência indevida de um ou mais componentes do processo. É o resultado de um evento ou ação, ou uma série de eventos ou ações.

Gráficos de controle fornecem mecanismos para se identificar sinais de que causas especiais estão influenciando o sistema. Existem varias regras diferentes para se encontrar este sinais em um gráfico de controle. A primeira delas é a ocorrência de um ponto fora dos limites de controle inferior e superior, da sigla em inglês LCL a UCL representados pelas linhas tracejadas da figura 22.

Figura 22. Exemplo de um gráfico de controle

Os limites de controle são definidos como três vezes o desvio padrão σ do processo, calculado sob condições controladas de operação. Pela teoria de

estatística, sabe-se que em uma distribuição normal de dados, uma observação possui probabilidade de 99,73% de acontecer dentro dos limites de $\pm 3 \sigma$ contados a partir da média.

Outros tipos de sinais que indicam a presença de causas especiais são as tendências a mudanças de processo. As tendências são caracterizadas pela movimentação de valores consecutivos em uma única direção, seja para cima ou para baixo. Estes podem ser sinais de fadiga e desgaste (pessoas / equipamentos) ; mudanças de parâmetros de processo ou acúmulo de materiais ao longo do tempo.

Mudanças de processo são identificadas quando valores mudam de padrões aleatórios e passam a se aglomerar de um dos lados da linha central, isto indica que algo no processo foi alterado. Esta mudança pode representar uma mudança de pessoas, materiais, equipamentos ou partes. De qualquer forma, este sinal indica que o processo foi alterado.

Diferentes autores definem métodos diferentes para se identificar tendências e mudanças de processo. Sye (SYE, 2004) define, como guia para conjunto de dados com mais de cem observações, que a sequência de sete ou mais pontos com tendência crescente ou decrescente indica uma tendência. Para mudança de processos Levine (LEVINE, 2001) define que oito ou mais pontos acima ou abaixo da linha média indicariam uma mudança de processo.

1.3.3 Estatística descritiva

Quando o volume de dados é muito grande, a extração de informações através de gráfico se torna difícil e o cálculo de um sumário de números referentes à amostra pode ser de grande utilidade para se entender, principalmente, a variabilidade nos números.

Interpretações gráficas de dados são sempre úteis, *Box Plot* mostram a variabilidade dentro de um conjunto de dados submetidos a uma mesma condição de processo e a variabilidade entre condições diferentes. Além do *Box Plot*, também serão utilizadas a covariância e o coeficiente de correlação de pares de variáveis, normalmente expressas na forma de matrizes.

Covariância da amostra é a associação entre dois conjuntos de dados, a medida do grau de interdependência entre duas amostras, de tal forma que se a

covariância de duas variáveis aleatórias for zero, tem-se uma forte indicação que elas são independentes uma da outra.

A covariância entre as variáveis i e k de uma amostra é dada pela seguinte relação:

$$s_{ik} = \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n (x_{ji} - \bar{x}_i)(x_{jk} - \bar{x}_k)$$

Equação 10.

Já o coeficiente de correlação mede a associação linear entre duas variáveis e nada mais é do que a versão padronizada da covariância entre duas variáveis. Os valores de coeficiente de correlação são limitados entre -1 e 1, de tal forma que valores próximos de zero indicam falta de qualquer relação linear, e o sinal do coeficiente sinaliza o sentido da associação, inversa para valores negativos e direta para valores positivos.

$$r_{ik} = \frac{s_{ik}}{\sqrt{s_{ii}} \sqrt{s_{kk}}} = \frac{\sum_{j=1}^n (x_{ji} - \bar{x}_i)(x_{jk} - \bar{x}_k)}{\sqrt{\sum_{j=1}^n (x_{ji} - \bar{x}_i)^2} \sqrt{\sum_{j=1}^n (x_{jk} - \bar{x}_k)^2}}$$

Equação 11.

Os valores de s_{ik} e r_{ik} , não mostram tudo sobre a associação entre duas variáveis, são apenas indicativos de relações lineares e são úteis, por exemplo, para identificação de *outliers* e claras demonstrações de linearidade.

É importante ressaltar que a relação entre variáveis, na maioria das vezes, não segue relações lineares, de forma que as matrizes de correlação e covariância não indicariam nenhuma tendência; porém, este é um importante passo a ser seguido antes de se utilizar ferramentas estatísticas mais elaboradas.

1.3.4 Análise de componentes principais

A análise de componentes principais é uma técnica que utiliza das relações lineares entre variáveis para reduzir e simplificar a análise, através da indicação daquelas que apresentam a maior parte da informação do conjunto amostral. Desta

forma, pode-se analisar apenas um subconjunto das variáveis originais para ter quase o mesmo nível de informação do conjunto total (JOHNSON, 2007). Em sistemas complexos e com grande número de variáveis, essa redução é importante, porque possibilita o desenvolvimento de modelos mais simples, com menor número de variáveis, para simulação e análise do sistema (GUARDANI, 2014).

O objetivo da utilização da técnica é encontrar o conjunto de fatores w_{kj} que definem as p componentes principais e_k . Os fatores w_{kj} são os pesos que cada variável original X_j tem sobre o componente e_k .

Equação 12.

$$\begin{aligned} e_1 &= w_{11}X_1 + w_{12}X_2 + \dots + w_{1p}X_p \\ e_2 &= w_{21}X_1 + w_{22}X_2 + \dots + w_{2p}X_p \\ &\vdots \\ e_p &= w_{p1}X_1 + w_{p2}X_2 + \dots + w_{pp}X_p \end{aligned}$$

Antes de entrar em detalhes da análise dos resultados da técnica, é relevante demonstrar dois conceitos importantes sobre o cálculo de matrizes. Conforme já visto anteriormente, o conjunto de p variáveis e n observações formam a matriz X , que, por sua vez, possui uma matriz de covariância calculada a partir da relação entre cada par de variáveis. A partir deste momento a matriz de covariância quadra $p \times p$ será chamada de Σ .

Para toda matriz quadrada existe um conjunto de números que satisfaz a equação polinomial, representada na equação 13. Este conjunto números é chamado de autovalores.

$$\text{Equação 13. } (\Sigma - \lambda I) = 0$$

Sendo I a matriz identidade de Σ , a matriz quadrada Σ terá p autovalores. Cada autovalor possui um vetor não nulo correspondente, que satisfaz a seguinte relação:

$$\text{Equação 14. } \Sigma y = \lambda y$$

Componentes principais são combinações lineares das p variáveis originais. O conjunto de autovalores λ e seus respectivos autovetores y são utilizados no processo de identificação dos componentes principais, através da determinação daqueles que possuem maior proporção da variância total da população.

Como a variância do componente é igual ao autovalor correspondente da matriz de covariâncias. Obtêm-se os componentes principais em ordem decrescente de importância quanto à variabilidade dos dados, ordenam-se os autovalores da matriz Σ em ordem decrescente.

Calculam-se os correspondentes autovetores (W_p), que são os pesos dos componentes principais, em ordem decrescente de importância do ponto de vista da variância abrangida. Assim, o vetor de pesos do primeiro componente é o autovetor correspondente ao maior autovalor da matriz de covariâncias, Σ (GUARDANI, 2014).

É preciso destacar que o cálculo e determinação das componentes principais geram resultados diferentes quando se utiliza a matriz de covariância Σ ou a matriz de correlação ρ .

Variáveis devem ser padronizadas quando elas são medidas em escalas de amplitudes muito diferentes, por exemplo percentuais (0.00-1.00) analisados em conjunto com números inteiros. Neste caso, ao utilizarmos a matriz de covariância, não padronizada, os números de maior magnitude serão indicados como os componentes principais, o que não é necessariamente verdade.

Tendo-se calculado os autovetores e os autovalores da matriz de Correlação (ou Variância), utilizam-se os autovetores para se definir os componentes principais das variáveis originais. Os autovalores são utilizados para se definir, dentro dos componentes principais identificados, aqueles que possuem maior percentual da variabilidade do conjunto amostral total. Desta maneira podemos reduzir a análise das p variáveis originais para um conjunto de combinações lineares menor que p , simplificando a análise.

1.3.5 Análise de variância - efeitos fixos

O teste de hipótese é um método fundamental usado na análise de dados para se comparar experimentos, onde engenheiros estão interessados em comparar as médias da população com um valor específico.

Quando se possui não apenas duas hipóteses, mas um conjunto de médias, geradas a partir de diferentes condições de processo, o teste de hipóteses t não é o mais indicado. Toda vez que um teste t é realizado, existe a chance que haja um erro do tipo 1, ou seja, de rejeitar a hipótese nula, sendo ela verdadeira.

Portanto, ao se realizar consecutivos testes t em pares de conjuntos de dados, a chance de se cometer um erro tipo 1 aumenta a cada operação realizada, o que torna o processo inaceitável (MONTGOMERY, 2003).

Quando se deseja realizar um teste de hipóteses para de comparar grupos de tratamentos diferentes, deve-se utilizar a técnica de Análise de Variância (ANOVA), que controla este erro trazendo maior confiabilidade para a análise. A análise de variância é utilizada para se determinar se existe diferença significativa entre as médias de três ou mais grupos independentes.

Tratamento	Observações				Total	Média
1	Y11	Y12	...	Y1n	y1	μ_1
2	Y21	Y22	...	Y2n	y2	μ_2
.	.	.	...	.	.	.
.	.	.	...	.	.	.
.	.	.	...	.	.	.
a	Ya1	Ya2	...	Yan	ya	μ_a
					y	μ

Figura 23. Exemplo da organização de dados para realização da Análise de Variância

Na ANOVA com modelo de efeitos fixos, os efeitos de cada tratamento τ_i são normalmente definidos como um desvio da média global μ , onde cada observação pode ser representada de acordo com a relação genérica:

$$Y_{ij} = \mu + \tau_i + \epsilon_{ij} \begin{cases} i = 1, 2, \dots, a \\ j = 1, 2, \dots, n \end{cases}$$

Equação 15.

O teste de equivalência entre as diferentes médias é o objetivo de interesse da análise ANOVA, que usa o teste de hipóteses para comparar duas estimativas independentes da variância da população e indicar, com certo nível, de confiança se dois ou mais tratamentos são estatisticamente diferentes.

Caso a hipótese inicial de que os tratamentos geram efeitos estatisticamente iguais seja rejeitada, devem-se utilizar técnicas complementares para se identificar quais tratamentos são estatisticamente diferentes entre si. O método Fisher de diferenças menos significativas, da sigla inglês LSD, compara todos os pares de médias dos tratamentos analisados usando o teste de hipótese t (MONTGOMERY, 2003).

$$t_0 = \frac{\bar{y}_{i\cdot} - \bar{y}_{j\cdot}}{\sqrt{\frac{2MS_E}{n}}}$$

Equação 16.

O par de médias μ_i e μ_j seriam declarados como significativamente diferentes, caso:

$$|\bar{y}_{i\cdot} - \bar{y}_{j\cdot}| > \text{LSD}$$

Equação 17.

Onde LSD, ou diferenças menos significativas e dada por:

$$\text{LSD} = t_{\frac{\alpha}{2}, N-a} \sqrt{\frac{2MS}{n}}$$

Equação 18.

1.3.6 Análise de resíduos

A ANOVA parte do princípio de que as observações de um tratamento são independentemente distribuídas com a mesma variância para os diferentes níveis tratados. Esta premissa tem que ser verificada através da análise de resíduos. Para um processo aleatório, o resíduo é a diferença entre uma observação e sua média correspondente.

$$e_{ij} = y_{ij} - \bar{y}_i.$$

A premissa de que as observações de um tratamento são distribuídas aleatoriamente é verificada através da análise gráfica dos resíduos ao longo do tempo, ou ordem na qual o experimento foi realizado. Um padrão na análise dos resíduos, como sequências de números positivos ou números negativos, pode indicar que as observações não são independentes.

2 METODOLOGIA

2.1 Material e equipamentos

Os ensaios iniciais para avaliação do perfil de granulação e da resistência dos grãos formados foram baseados em um equipamento SPINDEN projetado para escala industrial, com capacidade de processamento de 60 toneladas por hora, em regime contínuo e motor com variação de rotação entre 0 e 550 RPM.

Figura 24. Equipamento SPINDEN – Eixo central

As matérias-primas utilizadas foram o calcário calcítico branco e o ácido fosfórico grau fertilizante, com as características físicas e químicas abaixo listadas. A polpa de calcário é bombeada a uma pressão de 5 Kg/cm² através da entrada superior do cone, onde é intensivamente misturada com o ácido fosfórico, bombeado à pressão de 6 Kg/cm² em duas entradas tangenciais, alimentadas lateralmente no ponto anterior à seção convergente do cone.

Ácido fosfórico:

- densidade a 25°C : 1,660 g/cm³;
- concentração de P₂O₅: 52,0%;
- concentração de Flúor: 0,14%;
- concentração de H₂SO₄: 0,6%;
- temperatura: 85°C; e
- origem: processo úmido dihidrato a partir de rocha ígnea Catalão.

Calcário:

- concentração de CaCO_3 : 98%;
- concentração de CaO Total: 55,0%;
- granulometria passantes em 325# Tyler: 90%;
- densidade aparente: $0,94 \text{ g/cm}^3$; e
- densidade compactada: $1,60 \text{ g/cm}^3$.

Os produtos obtidos a partir das condições de processo escolhidas tiveram sua granulometria, eficiência de aglomeração e dureza monitoradas durante quatro campanhas de produção.

As análises granulométricas foram realizadas com um conjunto de peneiras Granutest de 203,2mm de diâmetro e altura de 56mm. Para realizar todas as análises granulométricas, foi utilizado o mesmo jogo de seis peneiras, cujas dimensões de abertura estão relacionadas abaixo. O jogo foi agitado por um agitador rotativo orbital de frequência fixa com batidas de topo da marca Marconi.

Figura 25. **Conjunto de peneiras utilizadas para análise granulométrica**

A classificação das diferentes faixas granulométricas é dada de acordo com a abertura das peneiras, de maneira que a fração passante na abertura de 1,700mm e retida em 0,300mm é nomeada como microgranulado.

Mesh Tyler	Milímetros	Classificação do Produto
#10	1.7	Grosso
#12	1.4	Produto
#16	1.0	Produto
#20	0.8	Produto
#35	0.4	Produto
#48	0.3	Produto
Fundo	---	Fino

As análises de dureza foram feitas sobre o material retido na peneira com abertura de 2,000mm em um durômetro Nova Ética modelo 298 DGP com leitura de 0,0 a 20,0 Kgf/cm² e incerteza de $\pm 0,1$ Kgf/cm².

Figura 26. Durômetro utilizado para verificar-se a carga de ruptura dos grãos

2.2 Métodos

Como mencionado anteriormente neste trabalho, a rotação das pás no interior do granulador é a principal responsável por adição de energia ao sistema, e a influência desta energia de impacto dependerá das características físicas dos materiais processados.

Pretende-se verificar o perfil de crescimento de partículas e quebras ao se variar a velocidade de agitação do leito. Para a realização deste ensaio, as demais variáveis foram mantidas estáveis, seguindo o melhor ponto de operação identificado até aquele momento na unidade de produção de fosfato bicálcico microgranulado da Anglo American em Cubatão - SP.

Os trabalhos de avaliação foram inicialmente planejados buscando-se fixar a velocidade do eixo em 220 RPM (Campanha 1), sua elevação em 25% (Campanha 2) e redução em 25% (Campanha 3).

Conforme citado acima, a condição mais estável do processo ocorreu na campanha do mês de setembro de 2012, com os seguintes dados médios e desvio padrão de qualidade do produto e parâmetros de processo selecionados.

Tabela 1. Parâmetros de processo estabilizado para estudo da variação na velocidade do eixo central

Parâmetro	Média	Desvio Padrão
Rotação do Spinden (RPM)	220	-
Densidade da Polpa (g/cm³)	1,607	0,008
Umidade do Aglomerado (%)	9,9	1,0
Relação Ca / P	1,26	0,02
pH do Aglomerado	3,96	0,10
Vazão de Ácido (m³/h)	4,72	0,11
Vazão de Polpa de Calcário (Tph)	8,57	0,35
pH Produto / Reciclo	4,90	0,10

O valor de densidade da polpa é uma medida operacional indireta da concentração de sólidos contida na suspensão de água/calcário bombeada para o reator. Sob condições controladas de temperatura e agitação em laboratório chegou-se a um teor de 64%, que se correlaciona com a densidade medida de 1,607 g/cm³.

2.2.1 Controle de fase líquida inicial

Através de dados experimentais, levantados em simulações de laboratório, a uma temperatura de 30°C, utilizando a água e calcário coletados no ponto de utilização do processo, percebe-se através da figura 27 que a concentração de calcário presente na polpa preparada segue uma tendência linear com a densidade da suspensão resultante, em faixas de variação ao redor do ponto do processo regularmente utilizado para produção de DCP na unidade de Cubatão da Anglo American.

Densidades acima $1,700 \text{ g/cm}^3$ se tornam difíceis de bombear ou agitar, fazendo com que não sejam operacionais. A partir destes dados, pode-se concluir que os trabalhos a serem desenvolvidos, variando a quantidade de fase líquida inicial adicionada ao sistema via polpa de calcário, poderão ser indiretamente monitorados através da medição da densidade da polpa de calcário utilizada como uma das matérias primas. Seguindo a relação empírica encontrada abaixo, os trabalhos deverão variar a adição de água ao redor do ponto de $1,607 \text{ g/cm}^3$ ou 64% p/p de sólidos.

Figura 27. **Relação Densidade x Teor de Sólidos em uma polpa de calcário**

O pH na saída do microgranulador é também um controle indireto e indica o excesso ou falta de ácido no meio reacional, que pode privilegiar a formação do fosfato monocalcico elevando, assim, a solubilidade do meio e a facilidade de granulação.

4.2.2 Amostragens

As amostragens foram realizadas em dois diferentes pontos do processo para se calcular a eficiência de granulação do equipamento e verificar as diferenças na resistência mecânica dos grãos.

O primeiro ponto de amostragem, demonstrado na figura 28 como ponto 1, representa o reciclo de material seco (Sementes), cuja granulometria é reflexo das eficiências de aglomeração, classificação, moagem e a taxa de reciclo controlada na

saída das peneiras. O segundo ponto de amostragem é na saída do aglomerador SPINDEN, antes que o produto sofra qualquer processo de quebra ou crescimento retardado no tambor rotativo da etapa de secagem.

O objetivo destas amostragens é traçar o perfil de eficiência de aglomeração do equipamento estudado e a influência das principais variáveis de processo sobre seu resultado. Segundo John Sindén, a eficiência do processo é avaliada em função da porcentagem do material dentro da especificação da granulometria, que é gerada durante a passagem pelo equipamento de granulação (SINDÉN, 2003). Desta maneira, os materiais foram coletados, secos e analisados em peneira vibratória.

Na indústria, o conceito de material microgranulado pode ter pequenas variações de fornecedor para fornecedor; na Anglo American, por exemplo, este conceito é dado pelo percentual do material retido entre as peneiras com abertura de 1,7mm e 0,3mm.

Durante quatro dias a produção estabilizada nas condições da tabela 1 foi monitorada por oito horas consecutivas e amostras foram coletadas para análise.

Figura 28. Mapa dos pontos de amostragem

2.2.3 Análise de dureza

Para cada amostra coletada, a fração granulométrica retida entre as peneiras de abertura 1,400mm e 2,000mm, juntamente com os grossos retidos em abertura de 2,000mm, foram separadas e oito grãos selecionados aleatoriamente tiveram seus diâmetros medidos com o auxílio de um paquímetro em três dimensões diferentes e sua média relacionada com a medição de carga de ruptura do grão cujo diâmetro foi medido, seguindo procedimento de controle de qualidade interno.

Através da equação 6, a dureza de ruptura dos grãos obtidos para cada uma das condições de processo foram avaliadas para se encontrar tendências que relacionem a resistência dos grãos com as demais variáveis estudadas.

4.2.4 Eficiência de aglomeração

Outro objetivo deste trabalho foi estudar a velocidade de aglomeração e relacionar os parâmetros de processo selecionados com a eficiência de aglomeração do equipamento.

A eficiência de granulação pode ser mensurada por dois diferentes parâmetros, o fator de granulação e a eficiência de granulação. O fator de granulação é dado pela relação entre o d50 dos grãos na entrada do equipamento granulador e o d50 dos grãos na saída dele, indicador que não atende o objetivo do projeto em questão.

$$\text{Equação 19. Fator de Granulação} = \frac{D50_{\text{produto}}}{D50_{\text{alimentação}}}$$

Já a eficiência de granulação é específica para cada especificação técnica de produto, e é dada pela quantidade percentual mássica das sementes de DCP fora da distribuição granulométrica especificada, que é convertido em produto após uma única passagem no equipamento granulador.

$$\text{Equação 20. Eficiência} = 1 - \frac{(\% \text{ de Finos}_{\text{Produto}} + \% \text{ de Grossos}_{\text{Produto}})}{(\% \text{ de Finos}_{\text{Alim.}} + \% \text{ de Grossos}_{\text{Alim.}})}$$

2.2.5 Coleta de dados

Após a primeira bateria de testes e a elaboração da hipótese inicial, verificou-se que a análise estatística de dados industriais seria de grande valia para se entender como as principais variáveis de entrada estariam influenciando o processo de microgranulação de fosfato bicálcico, bem como se as hipóteses propostas inicialmente seriam confirmadas pela análise estatística de dados industriais coletados por um período mais longo.

Partindo da teoria dos fundamentos de aglomeração e do conhecimento empírico do processo em questão, escolheu-se a umidade e o pH do material cru, recém granulado, como variáveis de entrada e o percentual de material microgranulado na saída do aglomerador, como variável de saída.

Devido à dificuldade de operacionalizar a coleta de amostras de material sólido que alimenta o aglomerador (semente), a eficiência de granulação não pode ser calculada para o conjunto de dados coletados pela rotina operacional ao longo do período entre outubro de 2012 e outubro de 2013.

Portanto, decidiu-se usar como variável de saída a qualidade granulométrica do produto aglomerado (teor de microgranulado), que é uma variável que influencia diretamente a qualidade do produto final, o volume de reciclo e, conseqüentemente, a eficiência energética do processo.

Entre 2012 e 2013, mil cento e sessenta e dois conjuntos de dados de umidade, pH, fósforo solúvel e percentual de produto microgranulado foram obtidos a partir de amostras coletadas três vezes ao dia na saída do microgranulador.

Estes dados foram tratados e *outliers* foram eliminados através da análise de gráficos bidimensionais múltiplos. É importante destacar que, uma vez que uma das observações foi classificada como *outlier*, todo o conjunto das demais variáveis registradas no mesmo momento também foi removido do conjunto amostral.

2.2.6 Análise estatística

A utilização de ferramentas computacionais para a análise de grandes volumes de dados requer, como primeiro passo, a organização dos dados disponíveis na forma de matrizes. Neste caso, o conjunto amostral de todas as observações a serem estudadas é geralmente chamada de matriz X , onde as n

observações e registro são organizadas em linhas para cada uma das p variáveis a serem estudadas, as quais são organizadas em colunas:

$$\mathbf{X} = \begin{bmatrix} x_{11} & x_{12} & \cdots & x_{1k} & \cdots & x_{1p} \\ x_{21} & x_{22} & \cdots & x_{2k} & \cdots & x_{2p} \\ \vdots & \vdots & & \vdots & & \vdots \\ x_{j1} & x_{j2} & \cdots & x_{jk} & \cdots & x_{jp} \\ \vdots & \vdots & & \vdots & & \vdots \\ x_{n1} & x_{n2} & \cdots & x_{nk} & \cdots & x_{np} \end{bmatrix}$$

Os *softwares* escolhidos para a análise dos dados industriais coletados entre outubro de 2012 e outubro de 2013 foram o *Chart Runner* para construção de gráficos de controle e o *MINITAB* para demais análises estatísticas; ambos partem da organização de dados na forma de matrizes X . Para o caso deste trabalho as colunas da matriz foram organizadas com os dados das seguintes variáveis monitoradas:

Tabela 2. Variáveis escolhidas para a análise estatística

Identificação	Descrição
12 MESH	Percentual amostrado na saída do microgranulador retido em peneira #12
20 MESH	Percentual amostrado na saída do microgranulador retido em peneira #20
25 MESH	Percentual amostrado na saída do microgranulador retido em peneira #25
35 MESH	Percentual amostrado na saída do microgranulador retido em peneira #35
48 MESH	Percentual amostrado na saída do microgranulador retido em peneira #48
Microgranulado	Total retido nas malhas citadas anteriormente para o material amostrado na saída do granulador
12 MESH_1	Percentual amostrado na entrada da peneira e retido em peneira #12

Cont. Tabela 2 - Variáveis escolhidas para a análise estatística

Identificação	Descrição
20 MESH_1	Percentual amostrado na entrada da peneira e retido em peneira #20
25 MESH_1	Percentual amostrado na entrada da peneira e retido em peneira #25
35 MESH_1	Percentual amostrado na entrada da peneira e retido em peneira #35
48 MESH_1	Percentual amostrado na entrada da peneira e retido em peneira #48
Microgranulado_1	Total retido nas malhas citadas anteriormente para o material amostrado na entrada da peneira
P Solúvel	Teor de Fósforo solúvel em água analisado sobre o produto final e um indicativo do teor de Fosfato monocálcico não convertido.
pH	Potencial de hidrogênio no material coletado na saída do granulador, e um indicativo do excesso ou falta de um dos reagentes, tornando o meio reacional mais ou menos ácido.
Umidade	Teor % de umidade do material coletado na saída do granulador

A partir da organização dos dados, decidiu-se iniciar a análise pela verificação visual dos dados através de gráficos de controle, gráficos bidimensionais múltiplos e *Box Plot*, para se entender a variabilidade e possíveis interdependências das variáveis estudadas ao longo do período monitorado.

Utilizando o conhecimento prévio da teoria de granulação descrita na revisão bibliográfica deste trabalho, é possível estabelecer paralelos entre as tendências, relações identificadas e os fundamentos de aglomeração.

Apesar de poderosa como ponto de partida, a análise visual de dados não fornece nenhum subsídio científico para a elaboração de hipóteses. Além disso, relações não lineares seriam dificilmente identificadas sem a utilização de outras técnicas para se separar dados estatisticamente distintos e se propor planejamento

de experimentos adequados para o estudo da modelagem das variáveis de interesse.

As matrizes de covariância e correlação foram as primeiras ferramentas estatísticas utilizadas para se identificar a variabilidade e o nível de relação linear entre os pares das variáveis estudadas. Através dos resultados das análises gráficas, das matrizes de covariância e correlação, propôs-se uma Análise de Componentes Principais, para se verificar se as quinze variáveis originais poderiam ser agrupadas em um número menor de relações lineares, que teriam aproximadamente a mesma informação de variabilidade do conjunto original estudado.

Como a ordem de grandeza dos dados obtidos é muito diferente, devido à natureza das variáveis estudadas, optou-se por utilizar a matriz de correlação para se realizar a análise dos componentes principais. O efeito prático da utilização da matriz de covariância no lugar da matriz de correlação seria a indicação errônea de que o teor de microgranulado representaria a maior parte da variabilidade do sistema.

Isto acontece porque os dados coletados para esta variável possuem a maior ordem de grandeza do conjunto. A matriz de correlação é a versão normalizada da matriz de covariância; portanto, diferenças de ordem de grandeza não possuem efeito sobre o resultado da Análise de Componentes Principais.

Tendo em vista a alta correlação entre a distribuição granulométrica do DCP na saída do granulador (Microgranulado) e na entrada da peneira (Microgranulado_1), decidiu-se utilizar somente as variáveis relacionadas à saída do microgranulador (Microgranulado) como dados de entrada para a Análise de Componentes principais.

Através da análise gráfica dos autovalores, pode-se verificar se as variáveis originais poderiam ser reduzidas para um número menor de suas relações lineares. A presença de um ponto de inflexão seria um dos indicativos de que parte dos componentes principais teriam a maior parte da variabilidade do sistema.

A análise gráfica e estatística descritiva dos dados possibilitou identificar que o processo industrial de produção de DCP passou por diferentes condições de processo ao longo do período analisado. Para se evidenciar esta informação, os relatórios de produção foram analisados a fim de se identificar mudanças nos

parâmetros de entrada, que justificariam a mudança de patamar nas variáveis umidade e microgranulado.

A partir de informações de mudanças no processo, separou-se os dados em quatro subgrupos para se utilizar a análise de variância e testar se os processos geraram resultados estatisticamente iguais ou diferentes.

A divisão do conjunto amostral em quatro grupos foi baseada no fato de que em novembro de 2012 houve uma longa parada operacional para manutenção e limpeza de equipamentos e em dezembro de 2012 houve outra parada para férias coletivas. Estas intervenções interromperam o processo nos pontos de número 105 e 251, respectivamente.

Em paradas de manutenção, dutos de exaustão são limpos e telas das peneiras verificadas e trocadas, caso necessário. Normalmente este processo entrega a unidade industrial em melhores condições de exaustão e peneiramento o que afeta o desempenho do sistema sem que variáveis de processo sejam alteradas.

Em setembro de 2013 foi verificado que a densidade da polpa de calcário foi alterada de 1,607 para 1,670 g/cm³. Isto significa que uma menor quantidade de água passou a estar disponível para a reação e granulação do DCP a partir do ponto 1016, reduzindo a umidade do material de saída do granulador. Para se verificar estatisticamente que a mudança de umidade no interior do granulador afeta o teor de material microgranulado produzido pelo o processo, utilizou-se a Análise de Variância.

Como se pode ver na Figura 29, o número de observações é diferente para cada período analisado. Para se eliminar a influência do tamanho da amostra, decidiu-se trabalhar com os 72 dados iniciais de cada período. Este valor representa o número de observações não nulas do menor período analisado. Mais uma vez, o *software Minitab* foi utilizado para se realizar os cálculos estatísticos e indicar se os 4 períodos abaixo indicados representavam tratamentos diferentes ou não.

Figura 29. **Agrupamento dos dados em períodos conforme informações operacionais**

Para se verificar a premissa de que as observações de cada um dos tratamentos são normalmente distribuídas ao redor da média, utilizou-se ferramentas gráficas de análise de resíduos.

3 RESULTADOS

3.1 Eficiência de aglomeração nas condições de referência

As granulometrias da alimentação e do produto do granulador, nas condições de referência do processo descritas pela tabela 1, são mostradas nas figuras 30 a 32.

A partir da análise granulométrica, conclui-se que o equipamento operado sob as condições de referência promove crescimento mais intenso de grãos retidos na peneira de 48# (0,300 mm) e finos menores que esta abertura. Este é um forte indicativo que a aglomeração das partículas ocorre pelo mecanismo de crescimento em camadas, através da aderência de finos na superfície de grãos maiores, que são recobertos pela fase líquida do meio reacional.

Figura 30. Avaliação de crescimento dos grãos sob condição padrão – Dia 1

Figura 31. **Avaliação de crescimento dos grãos sob condição referência – Dia 2**

Figura 32. **Avaliação de crescimento dos grãos sob condição referência – Dia 3**

Tendo em vista que a fração fora da especificação microgranulada é dada pelo somatório da primeira coluna, nomeada 10# (fração retida em 10 Tyler mesh – 1,7mm) e a última coluna, nomeada fundo (fração passantes em 48 Tyler mesh – 0,300mm), uma baixa eficiência pode ser atribuída por falta de aglomeração de partículas finas, quebra de partículas dentro da especificação ou “sobreganulação”. Neste caso específico a “sobreganulação” parece estar contribuindo com uma parcela importante para o resultado ruim de eficiência de aglomeração.

Transformando os dados coletados no indicador eficiência de granulação dado pela equação 18, chegou-se a valores de 22,24% ; 21,47% e 37,81%. Percebeu-se que as eficiências de aglomeração do processo são bastante baixas comparando-se com referência de literatura para outros materiais, o que pode ser justificado pela baixa solubilidade, ductilidade e fragilidade do DCP.

3.2 Eficiência de aglomeração em pH ácido

No dia 4, a unidade operou com pH médio de 3,9, contra 4,1 verificado nos dias 1, 2 e 3, aumentando assim a fase líquida do sistema. Este desequilíbrio e aumento da fase líquida é facilmente percebido pelo aumento de grãos retidos na peneira 10#, quando comparado com a semente, indicando “sobreganulação”. Neste caso a eficiência da granulação foi reduzida para valores negativos.

Outro fenômeno interessante observado foi a elevação do teor de finos em um ambiente com tendência de aglomeração; duas hipóteses foram avaliadas: a fragilização de grãos maiores ou o processo de esmagamento de partículas menores em um meio heterogêneo.

Figura 33. Avaliação de crescimento dos grãos sob condição referência – Dia 4

3.3 Resistência dos grãos nas condições de referência

Tendo em vista o aumento substancial de finos e grosso nas amostras obtidas em pH ácido (dia 4), optou-se por analisar a dureza dos grãos retidos na malha Tyler 10#.

Os resultados abaixo relacionados demonstram que a resistência dos grãos está relacionada com o tamanho do grão resultante.

Figura 34. Dispersão de análises de dureza e diâmetro de grão

Como foi visto na introdução deste trabalho, a tensão média por unidade de área da seção transversal em um modelo de partículas esféricas é função da fração de vazios no conjunto, do diâmetro das partículas que compõem o aglomerado e o número médio de pontos de contato entre uma esfera e as esferas adjacentes.

Os grãos grosseiros gerados em condições ácidas apresentaram maior resistência à quebra, quando comparados com os grãos formados nas condições referência; entretanto, o aumento da energia cinética dos grãos também beneficia o processo de quebra demonstrado na figura 39. Isto justifica a elevação de finos e grossos simultaneamente na granulação com excesso de fase líquida.

3.4 Conjectura - hipótese inicial

Uma vez evidenciado o fenômeno de “sobregrenulação” em ambiente contendo alta quantidade de fase líquida, tentou-se elevar a velocidade rotacional do eixo central para se aumentar a homogeneidade da distribuição no tamanho dos grãos e reduzir a “sobregrenulação”. Baseado na teoria de aglomeração, o aumento da rotação quebraria os grãos grossos formados, gerando finos que, por sua vez, seriam benéficos para o ambiente de aglomeração em camadas.

Seguindo este raciocínio, elaborou-se a hipótese inicial de que a quantidade de fase líquida e a rotação do eixo central seriam os dois principais parâmetros de processo que poderiam ser alterados para se buscar a otimização da eficiência de granulação do sistema. O primeiro parâmetro a ser testado foi a velocidade do eixo, para se verificar a sensibilidade do processo frente a pequenas alterações desta variável.

3.5 Elevação da velocidade rotacional do eixo

Após se elevar a velocidade de 220 RPM para 275 RPM, sem se alterar os demais parâmetros da tabela 1, os grãos produzidos pela unidade industrial começaram a ser quebrados e, após poucas horas, o teste foi interrompido, pois a unidade industrial não pôde sustentar os mesmos níveis de produção registrados anteriormente.

Isto demonstrou que a elevação da rotação do eixo afinou o material como um todo, deslocando a distribuição do tamanho de partícula gerada pelo aglomerador para faixa abaixo do diâmetro de corte da peneira de separação de finos.

Após este resultado, decidiu-se focar esforços na coleta de dados industriais de fase líquida e distribuição de tamanho de partículas geradas para se entender a relação estatística entre estes dois parâmetros.

Como mencionado anteriormente, a quantidade de fase líquida é uma função do teor de umidade e da solubilidade dos materiais sólidos envolvidos no processo de aglomeração. Consequentemente, a análise estatística foi focada nas análises de umidade, pH e teor de fósforo solúvel no produto.

3.6 Análise estatística

A partir de informações da literatura decidiu-se basear a análise estatística dos dados em um processo lógico de preparação, eliminação de pontos fora da curva, análise gráfica, estatística descritiva, análise de componentes principais e análise de variância. Ao final deste processo a hipótese inicial seria confirmada ou negada, gerando informações suficientes para se discutir a influência da fase líquida no processo de aglomeração do DCP e comparar as informações com a teoria de granulação.

Os gráficos representados nas figuras 33 e 34 foram construídos utilizando as regras de controle estatístico de processos descritas na revisão bibliográfica.

Primeiramente, construiu-se o gráfico de teor percentual de material microgranulado analisado na saída do microgranulador. Identificou-se vários pontos com ausência de dados, alguns poucos pontos distribuídos entre 0 e 50% e a grande maioria dos dados distribuídos acima de 70%.

A primeira regra utilizada para a eliminação dos pontos fora da curva (*outliers*) foi a verificação de que a soma das massas das peneiras analisadas era compatível com o resultado de teor de microgranulado reportado. Seguindo este critério, todos os pontos entre 0 e 50 foram classificados como erros e pontos fora da curva. Após retirarem-se os zeros e os erros mencionados anteriormente, decidiu-se traçar os limites de controle através do cálculo do desvio padrão dos dados remanescentes. Os limites inferior (LCL) e o superior (UCL) de controle representam três desvios padrões σ , destacados como linhas pontilhadas nas figuras 35 e 36.

A primeira regra de controle utilizada para marcação de dados gerados a partir de causas especiais (pontos vermelhos) foi a de sete pontos consecutivos abaixo ou acima da média, para se identificar mudanças consistentes de processo. A ocorrência destas observações tem probabilidade menor que 1% em uma distribuição aleatória.

Seguindo o mesmo raciocínio, pontos fora dos limites de controle ($\pm 3\sigma$) possuem probabilidade menor de 1% de acontecer em uma distribuição normal, e foram marcados na cor vermelha. Para completar as regras de controle, 7 pontos consecutivos ascendentes ou descendentes foram marcados com quadrados brancos para se destacar tendências.

Figura 35. Gráfico de Controle - Percentual de material microgranulado

Figura 36. Gráfico de Controle – Umidade na saída do granulador

A distribuição dos pontos vermelhos nos gráficos de controle de umidade e teor de microgranulado já indicavam certa correlação entre estes parâmetros.

Outra informação a ser verificada consiste na alteração do processo em alguns momentos ao longo do ano monitorado, o que motivou a investigação de possíveis mudanças de processo e a divisão dos dados em quatro períodos distintos, conforme demonstrado na figura 29. Uma vez identificadas modificações de processo ao longo do período, pode-se trabalhar na análise de dados de cada um dos tratamentos, representados na figura 41.

Estas informações preliminares demonstraram o potencial da análise visual dos dados antes de se iniciar qualquer análise estatística. A característica granulométrica do material produzido pelo aglomerador foi medida no período entre os pontos 1 e 114 destacado na figura 37, cuja média observada de 83,63% condiz os resultados monitorados durante os quatro dias de monitoramento da eficiência de granulação.

Figura 37. Agrupamento dos dados de acordo com informações operacionais

Figura 38. Box Plot dos 72 primeiros dados de cada um dos períodos selecionado em ordem crescente – Teor de material microgranulado

É importante lembrar que nos dados coletados para a análise estatística, a peneira de abertura de 1,7mm, que verifica a presença de grossos, não foi utilizada, uma vez que o material grosso é quebrado ao longo do processo de secagem e transporte até a entrada da peneira. Dos 6,14% de material retido na peneira 12# Tyler (1,4mm), gerados no processo de granulação, apenas 2,54% chegam íntegros até o processo de peneiramento, considerando as médias globais como referência.

Esta informação valida a hipótese de que a “sobreganulação” e formação de grãos maiores que 1,4mm não contribuem para a eficiência global do processo, uma vez que grande parte destes grãos são quebrados, potencialmente gerando finos no sistema.

Nas figuras 39 e 40 pode-se ver que a redução do teor de microgranulado entre o processo de granulação e peneiramento tem como principal motivo a quebra das partículas maiores que 1,4mm.

Figura 39. Redução do percentual de partículas maiores que 1.4 mm

Figura 40. Redução do percentual de material microgranulado

Com base nestas observações, conclui-se que a “sobreganulação” é um processo a ser evitado. De acordo com a teoria de granulação, o processo de

aglomeração está intimamente ligado com a quantidade de fase líquida presente no sistema, o que suporta a decisão de se monitorar de perto a umidade do produto na saída do granulador, para se entender os efeitos deste parâmetro sobre a eficiência de granulação do DCP.

Figura 41. **Umidade do produto na saída do granulador**

Tratamento 1 : Intervalo entre a amostra 1 e 114

Tratamento 2: Intervalo entre a amostra 115 e 269

Tratamento 3: Intervalo entre a amostra 270 e 1015

Tratamento 4: Intervalo entre a amostra 1016 e 1166

Figura 42. **Box Plot dos 72 primeiros dados de cada um dos preços selecionado em ordem crescente – Umidade**

A primeira etapa da análise estatística foi o cálculo das matrizes de covariância e correlação, para se identificar relações lineares ou indícios de dependência entre variáveis de entrada e saída.

Covariances: MICRO; MICRO_1; P Soluvel; pH; Umidade					
	MICRO	MICRO_1	P Soluvel	pH	Umidade
MICRO	27,52				
MICRO_1	14,62	38,93			
P Soluvel	0,29	0,36	0,22		
pH	-0,10	-0,08	-0,02	0,02	
Umidade	-0,76	-1,70	0,03	0,02	1.42

Figura 43. **Matriz de Covariância: Teor de microgranulado na saída do granulador, Teor de microgranulado na alimentação das peneiras, Teor de P Solúvel, Potencial de Hidrogênio e Umidade na saída do granulador**

Correlations: MICRO; MICRO_1; Soluble P; pH; Moisture				
	MICRO	MICRO_1	P Soluvel	pH
MICRO_1	0,447			
P Soluvel	0,121	0,125		
pH	-0,123	-0,080	-0,330	
Umidade	-0,122	-0,228	0,051	0.117

Figura 44. **Matriz de Correlação das Variáveis selecionadas**

Conforme observado nos gráficos de controle e também na matriz de correlação, a umidade possui correlação negativa com o teor percentual de material microgranulado na saída no aglomerador. Esta tendência fica ainda mais acentuada quando a umidade é comparada com o teor de microgranulado na alimentação do processo de peneiramento.

O mesmo processo foi repetido para se analisar quais faixas de tamanho de partícula influenciam positiva ou negativamente o teor de microgranulado na saída do granulador e na alimentação da peneira.

Como se pode ver na figura 45, mesmo contando positivamente para o cálculo do teor de microgranulado, estatisticamente as partículas retidas nas peneiras 12 e 48 mesh Tyler possuem correlação negativa com o teor de microgranulado.

Correlations: 12 MESH ; 20 MESH ; 25 MESH ; 35 MESH ; ...

	12 MESH	20 MESH	25 MESH	35 MESH	48 MESH	MICRO
20 MESH	0,106					
25 MESH	-0,255	0,262				
35 MESH	-0,479	-0,594	0,294			
48 MESH	-0,291	-0,820	-0,501	0,402		
MICRO	-0,016	0,350	0,508	0,324	-0,265	
MICRO_1	-0,199	0,294	0,387	0,144	-0,249	0,447

Figura 45. **Matriz de Correlação entre as faixas granulométrica analisadas e os teores de microgranulado**

Figura 46. Gráfico bidimensional múltiplo

Analizando o efeito da umidade sobre a quantidade de material retido na peneira 12#, percebe-se que a grande maioria dos pontos destacados nas figuras 39 e 46 foi gerada em momentos em que a umidade do material estava acima da média. Esta informação, aliada com a única de correlação representativamente positiva (0.269) entre a umidade e as diferentes faixas granulométricas analisadas, indica que os valores de umidade acima de 8,9% (média global) beneficiam a formação de partículas grossas, o que, por sua vez, não necessariamente beneficia a eficiência de granulação deste sistema.

Tendo em vista o aumento das variáveis a serem estudadas, tentou-se utilizar a técnica de análise de componentes principais para se tentar agrupar os nove parâmetros em um número menor de combinações lineares que contivessem a maior parte das informações de variabilidade do processo. A matriz de correlação foi utilizada através do *software Minitab* para evitar que a ordem de grandeza dos diferentes parâmetros tivesse influência sobre o resultado da análise.

Principal Component Analysis: 12 MESH (1,7; 20 MESH (0,8; 25 MESH (0,7; 35 MESH

Eigenanalysis of the Correlation Matrix

758 cases used, 404 cases contain missing values

Eigenvalue	2,5747	2,0966	1,2694	1,0190	0,7371	0,6173	0,5008	0,1852
Proportion	0,286	0,233	0,141	0,113	0,082	0,069	0,056	0,021
Cumulative	0,286	0,519	0,660	0,773	0,855	0,924	0,979	1,000

Eigenvalue	0,0000
Proportion	0,000
Cumulative	1,000

Variable	PC1	PC2	PC3	PC4	PC5	PC6	PC7	PC8	PC9
12 MESH	0,192	-0,429	0,254	0,237	-0,618	0,204	-0,383	0,037	-0,295
20 MESH	0,558	-0,082	-0,218	-0,170	0,094	-0,100	0,396	-0,143	-0,640
25 MESH	0,311	0,466	-0,101	0,240	0,227	-0,115	-0,510	0,505	-0,194
35 MESH	-0,295	0,543	0,052	0,246	-0,101	0,116	-0,114	-0,614	-0,376
48 MESH	-0,579	0,029	0,110	-0,010	-0,112	-0,025	0,330	0,552	-0,474
MICRO	0,284	0,413	-0,040	0,304	-0,538	0,019	0,492	0,156	0,315
P Solúvel	0,206	0,099	0,651	0,014	0,355	0,599	0,186	0,070	0,000
pH	-0,100	-0,182	-0,633	0,362	0,151	0,629	0,056	0,062	0,000
Umidade	-0,015	-0,289	0,195	0,757	0,312	-0,408	0,185	0,092	0,000

Figura 49. Curva dos autovalores da análise dos componentes principais

O próximo passo da análise estatística foi confirmar, através de testes de hipóteses, que os quatro períodos analisados (tratamentos) são estatisticamente diferentes e, principalmente, que a redução de adição de água no granulador causou uma mudança representativa no teor de material microgranulado. A análise de variância e o método de diferenças menos significativas foram utilizados para verificar quais tratamentos afetaram o nível de desempenho da unidade industrial.

A figura 50 demonstra os resultados da análise de variância feita no *software Minitab*. A média dos quadrados dos erros, representada pela sigla MS, é um estimador não tendencioso da variância total do processo. Para o caso onde todos os tratamentos testados não geram diferença estatisticamente representativas, a média dos quadrados dos diferentes tratamentos também leva a um estimador não tendencioso da variância do processo. Consequentemente, pode-se testar a hipótese inicial através da relação F, também extraída da figura 50.

$$\text{Equação 21. } F = \frac{SS_{Tratamentos}/a-1}{SS_{Erros}/a(n-1)} = \frac{MS_{Tratamentos}}{MS_{Erros}}$$

$$\text{Equação 22. } SS_{Tratamentos} = n * \sum_{i=1}^a (y_{i \text{ medio}} - y_{\text{medio total}})^2$$

$$\text{Equação 23. } SS_{Erros} = \sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^n (y_{ij} - y_{i \text{ medio}})^2$$

Onde: i = índice do tratamento (1-4)

j = índice de cada observação dentro de cada tratamento (1-72)

a = número total de tratamentos

n = número total de observações dentro de cada tratamento

Figura 50. Resultado da Análise de Variância

Através da análise dos dados, conclui-se que o valor da razão F é 42.33, com probabilidade zero de se aceitar a hipótese nula, de que os tratamentos analisados tenham gerado resultados estatisticamente iguais.

A análise de variância indica se os tratamentos geraram resultados iguais ou diferentes, porém o método de Fisher para diferenças menos significativas tem que

ser utilizado para se identificar quais tratamentos são diferentes uns dos outros. Neste caso específico, os tratamentos 2 e 3 são os únicos que podem ser considerados estatisticamente iguais. Entre os tratamentos 1, 2 e 4 mudanças de processo afetaram os valores da variável de interesse.

Para se verificar a veracidade da premissa de que os tratamentos geram dados aleatoriamente distribuídos, utilizou-se a análise gráfica dos resíduos, conforme informações das figuras 50 a 52. Na figura 50 verifica-se a premissa de normalidade dos dados; na figura 51, a distribuição dos resíduos para cada um dos tratamentos; e na figura 52, o histograma de todos os resíduos, demonstrando que as observações são aleatoriamente distribuídas.

Figura 51. Gráfico da probabilidade de normalidade dos resíduos

Figura 52. Gráfico do resíduos para cada tratamento

Figura 53. Histograma da totalidade dos resíduos

6 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Os resultados dos trabalhos experimentais em escala industrial, feitos sob condições consideradas como referência, demonstraram que este sistema operava com 27% de eficiência de aglomeração média. Quando comparado com eficiências de aglomeração de outros materiais fosfatados, como fertilizantes granulares, os valores encontrados para o DCP são muito baixos.

Fertilizantes fosfatados são granulados a temperaturas muito mais altas e composição química onde o fosfato está em sua forma solúvel em água. Já o DCP é granulado a baixas temperaturas e a solubilidade do meio depende da fase monocálcica da reação intermediária. Em um meio reacional como este, a tendência de formação de pontes sólidas através de cristalização e recristalização é muito pequena, sendo este um dos principais motivos das baixa cargas de ruptura encontradas para os grãos de DCP.

Como o DCP é mantido em equilíbrio com o MCP e calcário não reagido, a redução do pH é um indicativo de reação incompleta e consequente elevação da quantidade de fase líquida no sistema.

Nestas condições, houve uma redução drástica na eficiência de aglomeração para valores negativos, causada por elevação simultânea de finos e grossos no sistema.

A partir da correlação de dados de diâmetro de partícula com sua carga de ruptura, percebe-se que o fenômeno de geração de finos pode estar relacionado com o grande ganho de dureza em partículas grossas, que tendem a moer os grãos mais finos durante os choques no interior do aglomerador. Ao mesmo tempo, com o aumento da massa dos grãos, eles podem se quebrar em pontos fracos da estrutura, ou como resultado de forças de impacto dentro do secador rotativo. Isto motiva a redução do teor de grossos ao longo do processo, fenômeno demonstrado na figura 39.

O excesso de fase líquida é monitorado por altos valores de umidade e/ou baixo pH do material na saída do granulador. Como o teor de MCP é uma das especificações máximas do produto final, o controle de pH na saída do granulador é um parâmetro importante para o controle de qualidade química do produto, e a utilização de excesso de ácido para melhorar a granulação não é uma opção viável.

Figura 54. pH do material granulado na saída do aglomerador

Conforme verificado na figura 54, ao longo de todo período analisado, os níveis de pH foram controlados ao redor de 4,0; valor referência da tabela 1. Como a elevação da concentração de sais solúveis no sistema não foi considerada como um opção para o desenvolvimento dos trabalhos, a umidade passou a ser a principal variável de interesse da análise estatística.

Os resultados experimentais demonstraram uma grande oportunidade de se trabalhar sobre a fase líquida e a energia envolvida no sistema, de maneira que a “sobreganulação” pudesse ser controlada pelos benefícios da homogeneização e redução de diâmetro médio, causada pela elevação da rotação do eixo central.

Entretanto, após elevar a velocidade de rotação do eixo, verificou-se que os frágeis microgrãos de DCP são quebrados, gerando excesso de finos no circuito e consequente redução de produtividade da unidade industrial.

Tendo em vista a sensibilidade do sistema quanto à velocidade do eixo, decidiu-se verificar a influência do teor de umidade do material na saída do granulador sobre o processo de granulação, utilizando a análise estatística de dados industriais coletados na fábrica da Anglo American.

Nos resultados da análise estatística, ficou claro o efeito maléfico da “sobreganulação” e a importância da presença de material granulado na alimentação sólida do equipamento, para se manter razoáveis eficiências de aglomeração.

A necessidade de reciclo de material fino e granulado juntos é explicado pelo efeito da aglomeração seletiva. Aglomeração seletiva é o nome dado para o fenômeno de granulação onde um dos componentes da mistura sólida é aglomerado preferencialmente através do controle da adição da fase líquida ou da distribuição das partículas presentes no reciclo.

Uma vez que o DCP possui baixa ductibilidade e solubilidade, a aglomeração seletiva das partículas finas passa a ser de extrema importância para o processo de aglomeração em camadas. Como a tendência de aderência aumenta frente à redução do tamanho das partículas, os finos facilmente se aderem aos grãos mais grossos e uns aos outros (PIETSCH, 2008).

Consequentemente, a presença de material microgranulado no reciclo possibilita o fenômeno de aglomeração seletiva e crescimento em camadas. Em processos de aglomeração compostas, onde se deseja a homogeneização de diferentes componentes, a aglomeração seletiva é vista como prejudicial, mas para o caso específico do DCP ela se torna essencial.

Tendo por base as análises gráficas e as matrizes de correlação demonstradas na seção anterior, conclui-se que o excesso de umidade do sistema favorece a formação de partículas maiores que 1,4mm, o que não necessariamente contribui para aumento do percentual de microgranulado.

Pela teoria de granulação, o aumento da umidade aumenta a taxa de crescimento da partícula, o que inicialmente parece benéfico para a eficiência do sistema. Porém, pela experiência industrial sabe-se que a adição ou remoção de água é uma das ações a ser tomada para controlar o teor de Fosfato Monocálcico no produto final, o que sugere que a adição de água acelera as reações de formação dos Fosfato Bicálcico.

Portanto, ao mesmo tempo em que eleva a taxa de crescimento das partículas, a adição de água também reduz a probabilidade de formação de pontes solidas. Esta ação gera partículas maiores, mas também fragiliza os grãos criados pelo processo de nucleação.

Quando a reação ocorre de maneira muito rápida, o produto intermediário solúvel MCP é convertido no produto final insolúvel antes de ser utilizado como agente ligante. Para se formar grãos resistentes, a nucleação e o crescimento por camadas tem que acontecer antes que o MCP seja convertido. Quando esta ordem

se altera, os grãos formados pela tensão superficial da água são frágeis, pois geram poucas pontes sólidas durante a etapa de secagem.

Na figura 39, o período destacado, onde parte dos grãos maiores que 1,4mm não foram destruídos, refere a um momento em que não somente o teor de umidade estava maior que a média, mas também o pH do aglomerador estava abaixo do valor de referência, indicando maior presença de fase MCP.

Durante todo o período analisado, houve apenas um momento onde as variáveis do processo foram intencionalmente alteradas. No ponto 1016, correspondente ao início do mês de setembro de 2013, a densidade da polpa de calcário que alimenta a reação foi alterada do antigo valor de referência 1,607 g/cm³ para 1,660 g/cm³.

De acordo com o gráfico experimental representado na figura 27, esta mudança indica a elevação do teor de sólidos de 64% para 68%, causada pela redução da adição de água em 11%. Esta alteração de processo foi imediatamente refletida no teor de umidade na saída do aglomerador, que caiu de 9% para 8,2%.

Devido a intervenções de manutenção, limpeza dos sistemas de exaustão e a mudança de processo, o conjunto de dados foi dividido em 4 períodos que passaram a ser chamados de tratamentos. A intenção desta divisão foi verificar se estes diferentes tratamentos causaram mudanças positivas na variável de saída, percentual de microgranulado na saída do aglomerador.

De acordo com os resultados apresentados para a análise de variância, as mudanças realizadas no processo geraram resultados estatisticamente diferentes. As mudanças de processo que causaram impactos significativos foram: a intervenção de manutenção realizada em novembro de 2012, representada pelo ponto 115; e a mudança de processo realizada em setembro de 2013, representada pelo ponto 1016.

A divisão entre os períodos 2 e 3 não gerou resultados estatisticamente diferentes. Isto é esperado, uma vez que a divisão entre estes dois períodos foi motivada por uma parada para férias coletivas, sem qualquer intervenção na planta industrial.

CONCLUSÃO

A realização de testes industriais monitorados e a análise estatística de um ano de dados industriais confirmaram que a quantidade e composição em que a fase líquida é adicionada ao sistema tem grande influência sobre o tamanho das partículas formadas e resistência delas.

O aumento da fase líquida adicionada na produção de Fosfato Bicálcico demonstrou ter maior impacto sobre o crescimento de partículas maiores que 1,4mm. Para a faixa operacional estudada, uma maior adição de água no sistema não teve impacto positivo sobre a quantidade percentual de material microgranulado na saída do granulador.

A “sobregranulação” do DCP com a adição de água promove a formação de partículas frágeis, que são quebradas ao longo do processo de secagem e transporte, até as peneiras que classificam o produto final.

Para se contornar o problema de "sobregranulação" e tentar acelerar o processo de aglomeração, o primeiro parâmetro estudado foi a velocidade do eixo central do aglomerador. Entretanto, nas primeiras horas de teste, com a velocidade elevada em 25%, viu-se que o aumento de energia provoca a quebra dos frágeis grãos de DCP.

A partir deste ponto decidiu-se focar esforços no estudo do efeito da fase líquida sobre o tamanho das partículas formadas. Para tal, utilizou-se dados industriais coletados da fábrica de DCP microgranulado em Cubatão pelo período de um ano.

Devido a claras mudanças de patamar das variáveis umidade e teor de material microgranulado na saída do granuladores ao longo do período, houve a divisão dos dados em quatro períodos.

A análise estatística dos dados demonstrou que o produto de 3 dos 4 períodos analisados são diferentes entre si; e através da investigação dos relatórios operacionais pode-se identificar o que promoveu as mudanças.

A primeira dessas mudanças foi motivada por uma parada para manutenção programada e limpeza dos dutos de exaustão do granulador, que possibilitou a redução da umidade do produto na saída do granulador.

A segunda mudança de processo foi realizada através do intencional aumento da concentração de sólidos na polpa de calcário alimentada no granulador,

o reduziu ainda mais a umidade do material granular na saída do aglomerador. Em ambos os momentos, quando a quantidade de fase líquida foi reduzida, o percentual de material granular na saída do granulador foi elevado.

A análise estatística dos dados mostra que a umidade do material na saída do granulador possui correlação negativa com o teor de microgranulado, por afetar positivamente somente o material com tamanho de partícula maior que 1,4mm.

Os resultados encontrados estão alinhados com a teoria de aglomeração, que mostra que o aumento da fase líquida aumenta a taxa de crescimento de partículas. Entretanto, para o sistema analisado, a "sobreganulação" está aliada com redução da eficiência de granulação.

De fato, a teoria de aglomeração mostra que existe uma faixa de umidade de trabalho para cada material e temperatura, pontos de umidade acima desta faixa causam excesso de fluidez e crescimento exagerado das partículas. A análise estatística dos dados sugere que para o processo estudado este excesso de fluidez acontece para umidades acima de 9%, quando partículas acima de 1,4mm são potencialmente formadas.

As características físicas e químicas do Fosfato Bicálcico, aliadas aos resultados dos testes preliminares, sugerem que o principal mecanismo de granulação aplicado a este sistema é o crescimento em camadas. Neste processo, as partículas finas com menor massa possuem maior tendência a se aderir às partículas maiores recobertas com a fase líquida adicionada, fenômeno chamado na literatura de granulação seletiva.

Como o retorno de material sólido granular é essencial para manter a estabilidade do processo, é natural que o processo de aglomeração seletiva em um ambiente com excesso de fluidez priorize o crescimento das partículas que já estão na forma granular e produzam partículas acima de um 1,4mm, contribuindo para o fenômeno de "sobreganulação".

Pela experiência industrial deste processo, sabe-se que a redução da umidade do meio reduz a velocidade da reação do Fosfato Bicálcico, fazendo com que o processo de granulação aconteça na presença de uma maior quantidade de Fosfato Monocálcico, produto intermediário solúvel que promove a formação de pontes sólidas entre as partículas.

Portanto, além de controlar o fenômeno de "sobregranulação", a redução da umidade na saída do granulador também proporciona condições favoráveis para a formação de partículas com maior resistência mecânica.

Para trabalhos futuros, sugere-se que monitoramento da eficiência de aglomeração seja feito em escala industrial para diferentes valores de concentração de sólidos na polpa de calcário, focando em teores de umidade abaixo de 9% na saída do granulador.

Através deste trabalho futuro, buscar-se-ia obter a faixa de trabalho ótima para o processo de produção de Fosfato Bicálcico microgranulado que forneça a melhor eficiência de aglomeração e resistência dos grãos de DCP ao mesmo tempo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BRIDGWATER, J., S. Forrest et al. PEPT for agglomeration? **Powder Technology**, 140, 3, pp. 187-193, África do Sul, 2004.

CAPES, C. E. Granule formation by the agglomeration of damp powders—part I: the mechanism of granule growth. 1965. **Trans. Inst. Chem. Eng.**

_____. **Particle size enlargement**. Elsevier Scientific Pub. Co, 1980.

CLARK, N. A. The System P_2O_5 -CaO- H_2O and the Recrystallization of Monocalcium Phosphate. **The Journal of Physical Chemistry**, 35, pp. 1232-1238, 1930.

CARVALHO, E. L. S. et. al. **Anti ulcer activity of dried extracts from Maytenus ilicifolia in rats**. Mendoza-Argentina: Wocmap II, 1997.

CONEGLIAN, S. M. **Diferentes proporções de fosfato bicálcico e fosfato de rocha em dieta de bovinos**. 2006. 68 páginas. Dissertação - Centro de ciências agrárias, Universidade Estadual de Maringá, Maringá/Paraná, 16/02/2006.

FERREIRA, A. C. et al. The different phases in the precipitation of dicalcium phosphate dihydrate. **Journal of Crystal Growth**, 252, 4, pp. 599-611, 2003.

GOLDSTICK, T. K. **The strength of granules and agglomerates. Agglomeration: 45**, estudo de caso apresentado na Conferência feita em Nova York, 1962.

GUARDANI, R. **Análise de componentes principais**, aula preparada para disciplina de Análise de Dados industriais, Universidade de São Paulo, 2014.

JOHNSON, R. A. W.; DEAM, W. **Applied Multivariate Statistical Analysis**, Pearson Education, 2007.

KAPUR, P. C. Kinetics of granulation by non-random coalescence mechanism. **Chemical Engineering Science**, 27, 10, pp. 1863-1869, 1972.

KNIGHT, P. C. et al. An investigation of the effects on agglomeration of changing the speed of a mechanical mixer. **Powder Technology**, 110, 3, pp. 204-209, 2000.

LEVINE, D. M.; RAMSEY, P.P.; SMIT R.K. **Applied Statistics for Engineers and Scientists**. New Jersey: Prentice-Hall Inc., 2001.

MASON, G.; CLARK, W. C. Clark. Liquid bridges between spheres. **Chemical Engineering Science**, 20, 10, pp. 859-866, 1965.

MONTGOMERY, D. C. R.; GEORGE C. **Applied Statistics and Probability for Engineers**. John Wiley & Sons, 2003.

ORR, C. Particle Technology. New York: The Macmillan Conference, 1966.

PIETSCH, W. B. Adhesion and agglomeration of solids during storage, flow and handling—a survey. **Journal of Engineering for Industry**, 91, 2, pp. 435-448, 1969.

_____. 2008). **Agglomeration Processes**, Wiley, 2008.

REYNOLDS, G. K.; Chapter 1 High shear granulation. **Handbook of Powder Technology** [M. J. H. A.D. Salman; J. P. K. Seville editores], 11, pp. 3-19, 2007.

RUMPF, H. (1962). The strength of granules and agglomerates Agglomeration. **Conference W. A. Knepper**. New York, 379-414, 1962.

SASTRY, K. V. S.; FUERSTENAU, D. W. (1973). Mechanisms of agglomerate growth in green pelletization. **Powder Technology**, 7, 2, pp. 97-105, 1973.

SCHAFER, T., B., et al. Melt pelletization in a high shear mixer. IV. Effects of process variables in a laboratory scale mixer. **European Journal of Pharmaceutical Sciences**, 1, 3, pp. 125-131, 1993.

SINDEN, J. Fosfócio 2700 Dicalcium Phosphate Plant. **AIChE Clearwater Convention**. Florida, American Institute of Chemical Engineers, 1998.

_____. Granulação: 55, Consultoria, 2003.

SUTTIE, J. W. Nutritional Aspects of Fluoride Toxicosis. **Journal of Animal Science**, 51, pp. 759-766, 1980.

SYE, G. L. **Process Mastery with Lean Six Sigma**. Australia: Soarent, 2004.

Documentos disponíveis na Internet:

TULLOCH, J. **Um mundo de 7 bilhões: perspectivas da população**. Retrieved, 2011. 20/08/2012, 2012. Disponível em: <<http://sustentabilidade.allianz.com.br/?1638/mundo-7-bilhoes-perspectivas-da-populacao>>.

Disponível em: <http://www.agronomia.com.br/conteudo/artigos/artigosconjuntura_carne_bovina_mundo_brasil.htm>. Acesso em agosto de 2012.

Ingredientes, A. e. Função dos fosfatos nos alimentos. Fosfatos, Aditivos e Ingredientes. Disponível em: <http://www.insumos.com.br/aditivos_e_ingredientes/materiais/185.pdf>. Acesso em agosto de 2012.